

***XIII Российская ежегодная конференция
молодых научных сотрудников и аспирантов
"Физико-химия и технология
неорганических материалов"
(с международным участием)***

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

18-21 октября 2016 г.

ИМЕТ РАН
Москва 2016

УДК 544(063)+66.0(063)
ББК 24.5я431+35я431
Р76

Ф50 XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 18-21 октября 2016 г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2016, 426.

ISBN 978-5-4465-1273-7

В сборнике материалов опубликованы доклады XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», содержащие результаты фундаментальных исследований в области наук о материалах, включающих разработку физико-химических основ создания металлических и композиционных наноматериалов и нанотехнологий, керамики, интерметаллидов. В конференции приняли участие молодые научные сотрудники и аспиранты академических институтов, Государственных научных центров, а также студенты Высших учебных заведений России. Сборник предназначен для научных работников, специалистов, аспирантов, работающих в области наук о материалах, а также может быть полезен студентам старших курсов Высших учебных заведений.

Материалы опубликованы в авторской редакции.

Сборник материалов доступен на сайте www.m.imetran.ru

Проведение конференции поддержано фондом РФФИ (грант 16-38-10330 мол_г).

Организаторы конференции:

Федеральное агентство научных организаций,
Российская академия наук,
Министерство Образования и Науки РФ,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова,
Совет молодых ученых РАН,
Совет молодых ученых ИМЕТ РАН

© ИМЕТ РАН 2016

ISBN 978-5-4465-1273-7



9 785446 512737 >

Организационный комитет конференции:
Председатель – академик Ю.В. Цветков (ИМЕТ РАН, Москва);

Члены оргкомитета:

- А.Г. Колмаков (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя
С.В. Симаков (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя
Н.Д. Бахтеева (ИМЕТ РАН, Москва) - ответственный секретарь
М.И. Алымов (ИСМАН РАН, Черноголовка МО)
В.Ф. Балакирев (Институт Металлургии УРО РАН, Екатеринбург)
О.А. Банных (ИМЕТ РАН, Москва)
С.М. Баринов (ИМЕТ РАН, Москва)
К.Е. Борисов (Департамент науки и технологий Минобрнауки России)
В.М. Бузник (ИМЕТ РАН, Москва)
Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН, Москва)
П.А. Витязь (Президиум НАНБ, Республика Беларусь)
А.Е. Гвоздев (Тульский ПГУ, Тула)
С.А. Герасимов (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва)
С.В. Гнеденков (Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток)
Ф.В. Гречников (СГАУ, Самара)
К.В. Григорович (ИМЕТ РАН, Москва)
Е.А. Гудилин (МГУ, Москва)
В.В. Гусаров (СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург)
Б.И. Долгушин (НИИ КО РОНЦ им. Н.Н. Блохина, Москва)
Д.В. Долгушин (ФАНО России)
А.В. Иванов (ОАО ВНИИХТ, Москва)
В.К. Иванов (ИОНХ РАН, Москва)
В.М. Иевлев (ВГУ, г. Воронеж, МГУ, г. Москва)
А.Ф. Ильющенко (ГНПО порошковой металлургии, г. Минск, Республика Беларусь)
Е.Н. Каблов (ГНЦ ВИАМ, Москва)
С.А. Клименко (Ин-т сверхтвердых материалов НАНУ, Украина)
В.С. Комлев (ИМЕТ РАН, Москва)
К.К. Кусаиынов (Карагандинский ГУ им. Е.А. Букетова, Казахстан)
Л.И. Леонтьев (ИМЕТ РАН, Москва)
А.В. Лукашин (МГУ, г. Москва)
А.Н. Луценко (ГНЦ РФ ВИАМ, Москва)
Г.М. Луковкин (МГУ, г. Москва)
В.И. Лысак (ВолгГТУ, г. Волгоград)
Н.З. Ляхов (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)
В.П. Мешалкин (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
А.И. Николаев (ИХТРЕМС КНЦ РАН, г. Апатиты)
В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН, Москва)
А.Г. Падалко (ИМЕТ РАН, Москва)
А.В. Панин (ИФПМ СО РАН, г. Томск)
А.А. Парфенов (ОАО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, Москва)
Р.Н. Ризаханов (ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва)
С.Е. Сакипова (Карагандинский ГУ им. Е.А. Букетова, Казахстан)
А.К. Скуратов (ФГБНУ "Дирекция НТП", Москва)
А. Shoshenskiy (Air Liquide Welding, Франция)
О.Н. Фомина (ИМЕТ РАН, Москва)
T. Nailing (General Research Institute for Non-ferrous Metals, КНР)
М.Л. Хейфец (НАНБ, Республика Беларусь)
А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва)
Б.Б. Чайванов (НИЦ "Курчатовский институт", Москва)
В.А. Чантурия (ИПКОН РАН, Москва)
С.А. Чижик (Президиум НАНБ, Республика Беларусь)
М.Ф. Чурбанов (ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород)
Е.В. Юртов (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
В.С. Юсупов (ИМЕТ РАН, Москва)
А.Б. Ярославцев (ИОНХ РАН, Москва)

Программный комитет конференции:

- | | |
|-------------------------------------|---------------|
| д.т.н. А.Г. Колмаков - председатель | Ю.Б. Тютькова |
| д.т.н. С.В. Симаков | Е.Д. Ковалева |
| д.т.н. Н.Д. Бахтеева | Е.О. Насакина |
| к.т.н. Е.В. Тодорова | Г.В. Копиев |
| к.т.н. Д.В. Просвирнин | И.Г. Куликова |
| к.т.н. М.А. Севостьянов | А.С. Леонов |
| И.Ж. Бунин | Н.С. Сергеева |
| М.Е. Пруцков | |

Секция 1.
Структура и свойства
высокопрочных и наноструктурных
металлических и композиционных
материалов

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАГНИТОТВЁРДОМ СПЛАВЕ 27X15K2MTC

Александрова М.В.

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана, m-vladimirovna13@yandex.ru

Магнитотвёрдые сплавы системы Fe-Cr-Co занимают особое место среди магнитотвёрдых сплавов в силу удачного сочетания своих магнитных гистерезисных (остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила H_c , максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$) и механических (прочностных и пластических) свойств. Производство магнитотвёрдых FeCrCo сплавов 22X15K и 25X15КЮБФ с 15 вес. % кобальта освоено металлургической промышленностью и выпускаются в виде сортового и листового проката. К недостаткам этих сплавов следует отнести их относительно низкий уровень коэрцитивной силы (40 – 47 кА/м по ГОСТ 24897-81), что не всегда позволяет удовлетворять требования ряда потребителей. Поэтому задача повышения H_c этих достаточно экономных сплавов является актуальной. Из патентной и научно-технической литературы известно, что в магнитотвёрдых FeCrCo сплавах с увеличением содержания Cr и при легировании Mo и W растёт H_c , хотя при этом снижаются B_r и $(BH)_{\max}$. [1]. С целью изыскания магнитотвёрдых FeCrCo сплавов с более высокими значениями H_c при сохранении содержания остродефицитного кобальта на уровне 15 вес. % для исследования был взят сплав, содержащий (в вес. %): 27Cr, 15Co, 2,5Mo, 1Ti, 1Si, остальное Fe (по данным химического анализа сплав содержал: 27,3Cr, 15,3Co, 2,4Mo, 1,1Ti, 0,8Si, ост. Fe).

Исследуемый сплав выплавляли в открытой индукционной печи из шихтовых компонентов промышленной чистоты, разливали в корковые формы и получали образцы $\varnothing 20 \times 80$ мм, из которых затем на ротационно-ковочной машине получали прутки $\varnothing 12$ мм. После их токарной обработки на образцах $\varnothing 10 \times 20$ мм проводили изучение магнитных гистерезисных и механических свойств. Определение температурных интервалов для проведения термообработки на высококоэрцитивное состояние проведено путём dilatометрического исследования при нагреве до 1300°C и охлаждении на dilatометре DIL 402 C7G фирмы NETZSCH Geraetbau GmbH (Германия). Скорость нагрева составляла 10 0C/мин, скорость охлаждения – 20 0C/мин. На рис. 1 приведена dilatометрическая кривая сплава 27X15K2MTC при нагреве. На этой кривой можно выделить характерные температуры, связанные с фазовыми превращениями: 1035, 750, 670 и 620°C.

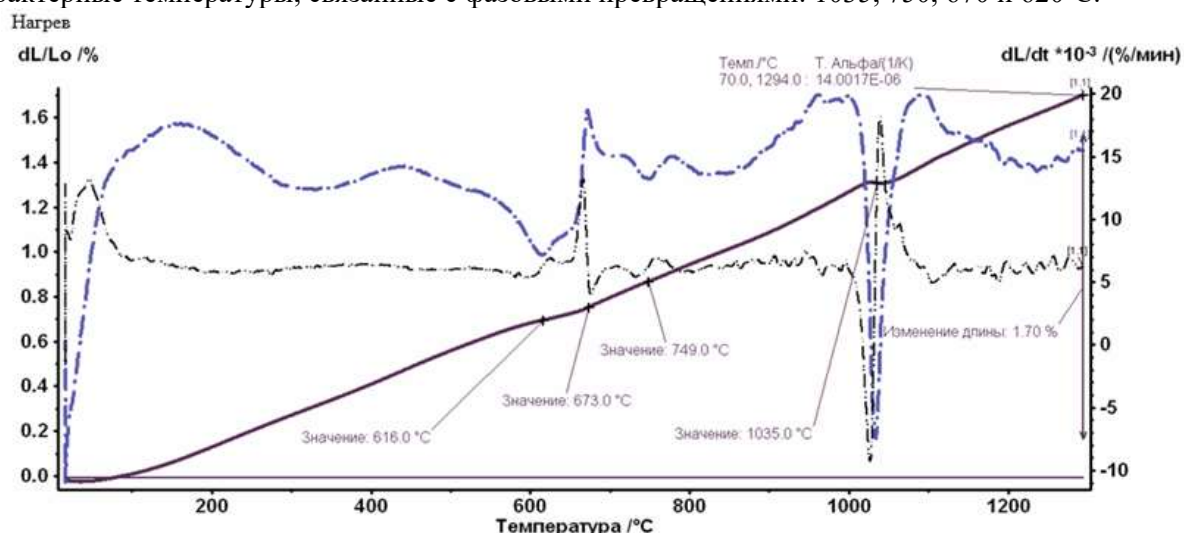


Рис. 1. Dilатометрическая кривая сплава 27X15K2MTC при нагреве. Штрихпунктирные кривые обозначают первую и вторую производные изменения длины образца при нагреве.

После закалки от 1250°C сплав – однофазный, содержит ОЦК α -фазу с параметром, $a = 0,2875$ нм (высокотемпературный α -твёрдый раствор). Образец, закалённый в воде от 1250°C и отожжённый при 1035°C в течение 1 часа с последующей закалкой, содержит по данным рентгеноструктурного анализа тоже одну ОЦК α -фазу с параметром $a = 0,2885$ нм. После закалки и отжига при 750°C в течение 2-х часов сплав становится двухфазным: содержит α -фазу с $a = 0,2875$ нм и тетрагональную σ -фазу состава $Fe_{1,01}Cr_{0,99}$ с $a = 0,886$ нм и $c = 0,441$ нм, степень тетрагональности $c/a = 0,498$. Закалка от 670°C после 2-х часового отжига свидетельствует о наличии двухфазной структуры: α -фаза с $a = 0,2875$ нм + σ -фаза состава $Fe_{1,13}Cr_{0,87}$ с $a = 0,879$ нм и $c = 0,457$ нм, $c/a = 0,52$. Соотношение фаз в структуре сплава по данным рентгеноструктурного

анализа такое: 65,8% α -фазы и 32,4% σ -фазы. Скорее всего при 670⁰С начинается процесс выделения из высокотемпературного α -твёрдого раствора сложной σ -фазы со структурой β -U, а при 750⁰С он протекает наиболее интенсивно. Уменьшение степени тетрагональности σ -фазы и относительного содержания в ней Fe при 670⁰С может свидетельствовать скорее всего о том, что кобальт, как основной сигмаобразующий элемент в FeCrCo сплавах идёт в σ -фазу. Увеличение содержания в магнитотвёрдых FeCrCo сплавах Cr и Mo приводит к резкому увеличению содержания σ -фазы в структуре сплава при температурах её максимального содержания. Для сравнения в сплаве 22X15K с 22% Cr и 15% Co после длительного отжига при 750⁰С максимальное содержание σ -фазы составляет ~10%, в сплаве 25X15КЮБФ с 25% Cr и 15% Co после аналогичной термообработки содержится ~11,5% σ -фазы [2]. Для сравнения в двойных сплавах Fe – Cr содержится σ -фаза с $a = 0,880$ нм и $c = 0,4544$ нм, $c/a = 0,516$ [3]. Рентгенодифрактограмма после закалки и 2-х часового отжига при 620⁰С даёт картину однофазного состояния закалённого α -твёрдого раствора с $a = 0,2885$ нм. При этом наиболее интенсивная линия (100) имеет несимметричные отклонения, которые могут быть свидетелями начала высококоэрцитивного распада высокотемпературного α -твёрдого раствора на два ОЦК твёрдых раствора $\alpha_1 + \alpha_2$, первый из которых обогащён Fe и Co, а второй Cr.

В заключение выражаю с искренней признательностью благодарность научным руководителям работы: д.т.н., г.н.с. ИМЕТ РАН Миляеву Игорю Матвеевичу и к.т.н., доценту кафедры металловедения МГТУ им. Н.Э. Баумана Зябреву Александру Александровичу.

Литература:

1. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Вомпе Т.А. Влияние поверхностно-активных добавок при помолё на процессы прессования, спекания и магнитные свойства порошкового сплава FeCrCoMoW // Перспективные материалы, 2014, № 4, с. 51-57.
2. Миляев И.М., Пруцков М.Е., Лайшева Н.В., Миляев А.И., Юсупов В.С. О кинетике образования σ -фазы в магнитотвёрдых сплавах системы Fe-Cr-Co // Металлы, 2010, № 6, с. 73-76.
3. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома //М., изд-во «Элиз», 1999, 581 с.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗ ZrN, СИНТЕЗИРОВАННОГО НИТРИДИЗАЦИЕЙ Zr

Ашмарин А. А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ashmarin_artem@list.ru

Нитридам металлов подгруппы титана свойственны термическая и химическая стойкость в агрессивных средах, высокие значения твердости, поэтому сохраняется интерес к созданию керамических материалов на их основе. Традиционные способы создания керамических изделий базируются на компактировании и спекании соответствующих порошков, что накладывает ряд ограничений на полученное изделие, в отличие от метода предложенного авторами. По результатам дифрактометрических исследований в работе получены нитриды циркония с ГЦК структурой путем прямой нитридации циркония с различными стехиометрическими составами, обусловленным особенностями условий синтеза.

Соавтор работы – Шокодько А.В.

Автор выражает благодарность зав. лаб. 27 ИМЕТа РАН, академику Солнцеву К. А.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-00925.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ИСХОДНОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НА ДЕФЕКТНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА IN625-TiC, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

Балакирев Э.В.

*Россия, Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана,
Balakirev.eldar@gmail.com*

Среди методов формирования композиционных материалов получила распространение технология прямого лазерного выращивания. Данный метод основан на подаче порошкового материала в ванну расплава, формируемую на поверхности подложки мощным лазерным лучом; при этом перемещение лазерного луча в горизонтальной плоскости, а, следовательно, и ванны расплава по поверхности осуществляется по определенной программе, что позволяет создать профиль детали любой конфигурации. Далее, на синтезированный профиль наплавляется следующий слой, и так послойно может быть сформирован объемный объект сложной формы. Известно, что на структуру и свойства наплаваемого объекта существенное влияние оказывают технологические параметры процесса таких, как мощность лазерного излучения, скорость сканирования лазера и многие другие. Кроме того, важную роль играет структурное состояние исходного порошка: его состав, гранулометрия, а также способ его получения и предварительного смешивания. Во многих работах перед лазерным выращиванием композиционных материалов используется предварительное смешивание порошков в планетарной мельнице [1-3]. Однако природа положительного влияния этой операции на структуру и свойства наплаваемого объекта исследована недостаточно.

В данной работе прямому лазерному выращиванию подвергались порошки жаропрочного никелевого сплава In625 и карбида титана TiC. Порошок никелевого сплава был получен методом газовой атомизации, а порошок TiC - методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза; их дисперсность составляла 50-140 и 20-50 мкм, соответственно. В работе выращивались образцы из композиционного материала In625 – 20%(масс) TiC, так как данная доля армирующего компонента в литературе считается оптимальной [4].

Прямое лазерное выращивание проводилось на 5-ти координатном комплексе, оборудованном порошковым питателем, иттербиевым волоконным лазером непрерывного излучения мощностью 3 кВт и технологической лазерной головкой с коаксиальной подачей порошка. Процесс проводился при следующих значениях технологических параметров: мощность лазера варьировалась в интервале от 400 до 1000 Вт, скорость сканирования - 500 мм/мин, диаметр пятна лазера - 1 мм. Порошковая смесь доставлялась в зону обработки с помощью потока Ar, расход порошка составлял порядка 3 г/мин. В качестве подложки использовалась сталь Ст3; применялась продольная стратегия плавления, при которой валики в каждом слое одинаково ориентированы. Наплавленные образцы состояли из десяти слоёв; размер слоя в горизонтальной плоскости 9 мм x 18 мм.

В процессе лазерного выращивания были использованы порошки в трех различных состояниях: 1 - исходные порошки инконеля и карбида титана подавались отдельно из двух колб; 2 - порошки предварительно смешивались в лабораторном смесителе «Турбула» (типа «пьяная бочка») в течение 4-х часов с частотой вращения 60 об/мин, после чего подавались из одной колбы; 3 - порошки подвергались предварительному перемешиванию в планетарной шаровой мельнице и также подавались из одной колбы.

По результатам металлографического анализа наплавленных образцов установлено, что в образцах, полученных с использованием отдельной подачи и смешивания порошков в «пьяной бочке», в структуре присутствуют магистральные трещины, которые отсутствуют в случае применения предварительного смешивания порошков в шаровой мельнице.

В полученном композиционном материале можно выделить две зоны с различной формой карбидных частиц – равноосной и дендритной. В образцах, полученных из смесей 1 и 2, зона с равноосными карбидами относительно невелика и прилегает к подложке. Образцы, из смеси 3 имеют структуру, целиком состоящую из матрицы и равноосных карбидов титана. Стоит отметить, что трещины распространяются только в зоне дендритных карбидов, а при переходе трещины в зону с карбидными частицами равноосной формы ее распространение прекращается, а в образцах из смеси 3, где зона дендритных карбидных кристаллов отсутствует, трещин выявлено не было.

Предположительно, в зоне равноосных карбидов частицы TiC не подвергались перекристаллизации в процессе прямого лазерного выращивания; исходные порошинки лишь измельчались и перераспределялись в объеме матрицы, в то время как дендритные кристаллы TiC кристаллизовались в процессе лазерного выращивания в условиях высоких скоростей охлаждения.

Таким образом, трещинообразование в исследуемом композиционном материале вызвано перекристаллизацией карбидной фазы.

Для выявления природы влияния состояния исходного порошка на структуру и свойства композиционного материала было исследовано фазово-структурное состояние порошков после различных вариантов смешивания. Не зависимо от варианта смешивания методом рентгендифракционного анализа были зафиксированы отражения от двух фаз с ГЦК кристаллическими решетками: никелевого твердого раствора и карбида титана TiC. Однако оказалось, что определяемое количественное соотношение фаз существенно зависит от варианта смешивания. Для смесей 1, 2 и 3 количество TiC (масс%) составило 20%, 50% и 70%, соответственно.

Исследование распределения элементов в отдельных порошинках смеси 3, проведенное с помощью микроспектрального рентгеновского анализа, позволило объяснить завышенную концентрацию карбидной фазы. На поверхности частиц In625 наблюдаются достаточно протяженные области (толщиной несколько мкм) обогащенные титаном, в которых практически отсутствуют легирующие элементы, входящие в состав матрицы. Результаты микроспектрального анализа позволяют утверждать, что на поверхности никелевого порошка присутствуют области карбида TiC толщиной несколько мкм. Вероятно, в процессе смешивания порошков в шаровой мельнице дисперсные частицы карбида внедрились в более мягкий порошок никелевого сплава. Налипание карбидных частиц на поверхность никелевого порошка должно привести к уменьшению интенсивности дифракционных пиков никелевого твердого раствора, что и наблюдается экспериментально. Подобный, но более слабый эффект наблюдается при смешивании порошков в «пьяной бочке».

Установлено, что смешивание порошков в «пьяной бочке» и особенно в шаровой мельнице приводит к уменьшению периода решетки никелевого твердого раствора, тогда как период решетки карбида титана практически не зависит от состояния порошка. Предположительно, уменьшение значения a_{Ni} при смешивании связано с механолегированием никелевого твердого раствора: атомы титана могут растворяться в решетке Ni по типу замещения, уменьшая период решетки.

Таким образом, в процессе смешивания в шаровой мельнице формируется порошок с существенно отличным от исходного структурным состоянием, а именно, порошинки жаропрочного никелевого сплава частично покрываются слоем карбида титана, кроме того, в результате механолегирования меняется фазовый состав никелевой матрицы, а также элементный состав твердого раствора. Эти структурные изменения безусловно приводят к изменению физических характеристик порошка, например, его теплоемкости и теплопроводности, что, в свою очередь, повлияет на величину энергии лазерного излучения, необходимой для нагрева и плавления карбидной и матричной составляющих.

Список литературы

1. X.H. Wang, M. Zhang, X.M. Liu, S.Y. Qu, Z.D. Zou. Microstructure and wear properties of TiC/FeCrBSi surface composite coating prepared by laser cladding. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3600–3606
2. Hong C. et al. Laser metal deposition of TiC/Inconel 718 composites with tailored interfacial microstructures // *Opt. Laser Technol.* Elsevier, 2013. Vol. 54. P. 98–109.
3. Dongdong Gu et al. Combined strengthening of multi-phase and graded interface in laser additive manufactured TiC/Inconel 718 composites. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 045309 (11pp)
4. Hong C. et al. Laser metal deposition of TiC/Inconel 718 composites with tailored interfacial microstructures // *Opt. Laser Technol.* Elsevier, 2013. Vol. 54. P. 98–109.

Выражение благодарности: Базалева К.О., Александрова А.А., Брыков А.А.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ КОМПОЗИТА МАНЕЛЬ + СТАЛЬ **Беляков М.О.**

Россия, Волгоградский государственный технический университет, max37_07@mail.ru

С развитием промышленности, нефтехимического и энергетического машиностроения все большее применение находят биметаллические композиционные материалы с большой толщиной

коррозионностойкого плакирующего слоя для работы в аппаратах с агрессивной средой, где скорость коррозии может составлять до нескольких миллиметров в год.

Сварка взрывом является сравнительно недорогим способом изготовления биметаллов, но при толщине плакировки свыше 15 мм получение качественного соединения затруднительно. Рассматривая причины, исследователи расходятся во мнениях: указывают на узкий, сложнореализуемый диапазон параметров режимов; связывают с ростом кинетической энергии отрыва метаемой пластины от неподвижной; объясняют возникновением волн разгрузки, приводящих к появлению за точкой контакта растягивающих напряжений и другими обстоятельствами.

Так при производстве крышек реактора для завода «Моршанскхиммаш» потребовалось изготовить две биметаллические заготовки, плакирующим слоем которых был сплав монели марки НМЖМц 28-2,5-1,5, поскольку он обладает отличной коррозионной стойкостью (на воздухе, в воде, во многих кислотах и крепких щелочах), высоким пределом прочности и хорошей пластичностью в холодном и горячем состояниях, жаростойкостью до 500 °С. За основу была взята конструкционная низколегированная сталь для сварных конструкций 09Г2С.

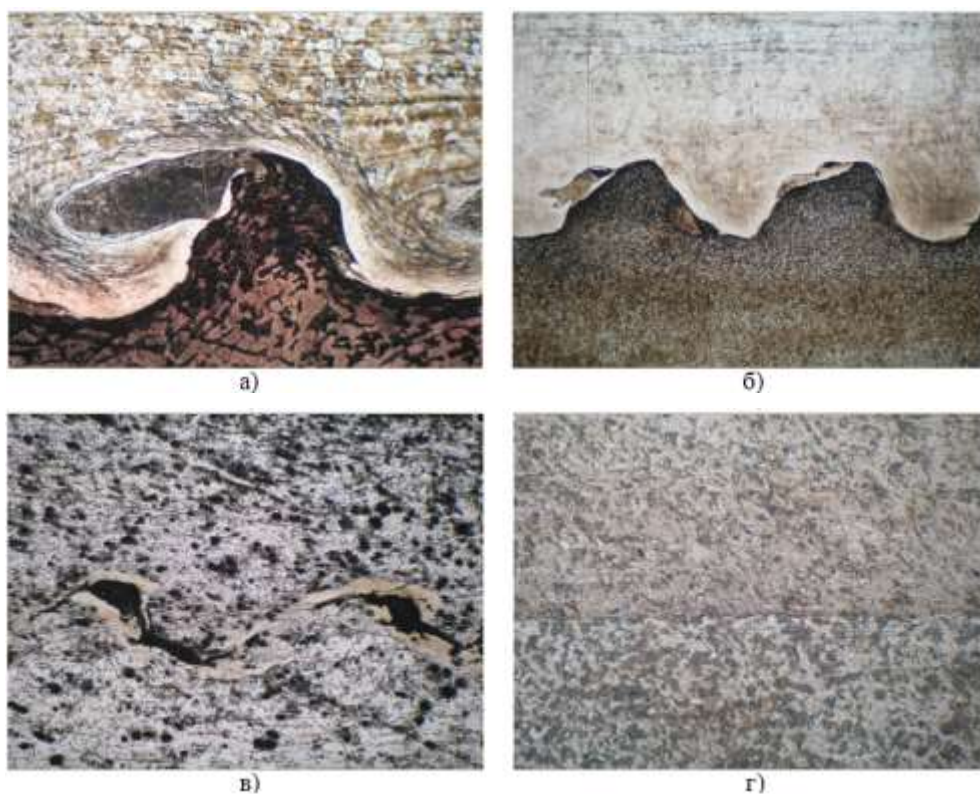


Рис. 1. Зоны соединения сваренных взрывом образцов: а) $V_k=2450$ м/с, $V_c=186$ м/с; б) I граница – $V_k=1850$ м/с, $V_c=411$ м/с; в) II граница – $V_k=2450$ м/с, $V_c=186$ м/с; г) $V_k=2045$ м/с, $V_c=186$ м/с

При отработке технологии получения биметалла использовалось несколько схем сварки взрывом. Первая предполагала получение соединения монели со сталью напрямую на режимах, обеспечивающих значения энергии, затрачиваемой на пластическую деформацию порядка 1,8 МДж/м², достаточной для установления прочной металлической связи ($V_k=2450$ м/с, $V_c=186$ м/с). Однако получить качественное соединение не удалось, на разрушенном образце вдоль границы соединения наблюдалось большое количество несплошностей и непроваров (рис. 1, а), прочность на отрыв слоев достигла только 200 МПа.

Вторая схема подразумевала осуществить сварку однородных материалов и проходила в два этапа: сначала стальной прослойкой толщиной 1,5 мм плакировали монель (рис. 2, б) при следующих значениях скоростей контакта и соударения $V_k=1850$ м/с, $V_c=411$ м/с, а затем полученный композит наносили на стальную основу (рис. 1, в) на таких же режимах, как в первой схеме. В результате удалось добиться высокой прочности соединения между стальной прослойкой и монелью на уровне 369 МПа, однако соединение между сталями имело низкую сплошность, на уровне 50%, что в дальнейшем могло привести к разрушению соединения.

В третьей схеме было увеличено время действия импульса давления продуктов детонации на зону соединения. Это достигалось на «низкоинтенсивных» режимах за счет использования смеси аммонита с кварцевым песком в соотношении 50/50 при скорости точки контакта $V_k=2045$ м/с и соударения $V_c=186$ м/с. Для отработки режимов по данной схеме использовались уже стальные пластины. После проведения механических испытаний было установлено, что прочность на отрыв слоев составляет 410 МПа, зона соединения не имеет характерного для сварки взрывом волнообразного вида, дефекты отсутствуют (рис. 1, г).

Одним из обязательных условий образования прочного соединения является реализация достаточного времени действия сжимающих напряжений (время взаимодействия), которое обратно пропорционально скорости точки контакта. Возможно, что при сварке толстолистовых материалов требуется увеличение времени действия давления продуктов детонации, чтобы к моменту прихода волны разгрузки величина давления осталась достаточной для предотвращения разрушения уже сформированного соединения. Вероятно, что снизив скорость детонации взрывчатого вещества с 2500 м/с до 2000 м/с для приваривания стальной пластины толщиной 20 мм, удалось реализовать данные условия. По указанной технологии были сварены две крупногабаритные биметаллические заготовки из монели и стали диаметрами 975 и 1120 мм.

Выражение благодарности: Лысак В.И., Кузьмин С.В.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВЫХ ЛИГАТУР СОСТАВА $Al-(SiC+Si_3N_4)$ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Белянкина А.К.

Россия, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Самарский университет), babalkina@mail.ru

С развитием техники к материалам предъявляют все более возрастающие требования в отношении их прочности и жаропрочности, жаростойкости, коррозионной стойкости и других свойств. Прогресс в создании материалов с очень высокими служебными свойствами связан с порошковыми высокотемпературными материалами, среди которых принято выделять тугоплавкие металлы, твердые тугоплавкие соединения, керамикометаллические, упрочненные дисперсными включениями и армированные волокнами материалы [1].

Применение в качестве упрочняющих частиц тугоплавких соединений, которые не растворяются в матричном металле, позволяет существенно повысить жаропрочность сплавов. Использование метода модифицирования путем ввода в расплавы металлов и сплавов нанопорошковых лигатур, содержащих тугоплавкие частицы, позволяет изменить структуру сплава и повысить служебные свойства материалов [2].

В последние годы наблюдается повышенный интерес исследователей к получению качественных слитков, отливок и лигатур. Для решения этой проблемы необходимо разрабатывать и внедрять в производство мероприятия, обеспечивающие рациональную технологию получения и применения лигатур.

Целью данной работы было исследование режимов механического смешивания и последующего компактирования порошковых смесей состава $Al-(SiC+Si_3N_4)$ для получения прессовок - лигатур, используемых для последующего ввода в алюминиевые расплавы.

Механическое смешивание исходных компонентов (алюминиевого порошка с размером частиц до 250 мкм и порошковой композиции порошков карбида кремния (SiC) - 50÷70%, нитрида кремния (Si_3N_4) - 20÷30%, гексафторалюмината натрия (Na_3AlF_6) - 10÷20%, полученных по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, с размерами частиц до 100 нм [3]) проводилось в планетарной мельнице «Пульверизетте-5» в течение 60 минут со скоростью 150 об./мин. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 20 мм. Соотношение массы шаров к массе порошковой смеси 10:1. Криолит Na_3AlF_6 , присутствующий в порошке – модификаторе, является типичным флюсом для рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов и может способствовать вводу керамических нанопорошков в расплав алюминия.

Для получения нанопорошковых лигатур из порошковой смеси $Al-(SiC+Si_3N_4)$ применяли одноосное прессование. Компактирование порошковой смеси проводили в цилиндрической пресс-форме с внутренним диаметром 18 мм, высота прессовок составляла 2,8...4,6 мм, масса – 2,5 грамм.

Давление прессования изменяли от 25 до 90 МПа.

Наибольшее значение насыпной массы в исследуемых порошковых смесях наблюдается в составе Al-2,5%(SiC+Si₃N₄), а наибольшее значение плотности - в смеси Al-15%(SiC+Si₃N₄). Это объясняется увеличением весовой концентрации упрочняющей фазы – порошковой смеси SiC+Si₃N₄, обладающей большей плотностью по сравнению с материалом – носителем алюминием, в исследуемых составах. Все полученные порошковые смеси не сыпучи, поэтому в прессовках наблюдается незначительная неоднородность по плотности, кроме того в некоторых образцах наблюдается коробление, которое проявляется в искажении геометрической формы лигатуры.

Максимальной плотностью обладают лигатуры состава Al-2,5%(SiC+Si₃N₄) и Al-5%(SiC+Si₃N₄), полученные прессованием с давлением 90 МПа, а максимальная пористость наблюдается в лигатурах состава Al-10%(SiC+Si₃N₄) и Al-15%(SiC+Si₃N₄), полученных при прессовании с давлением 25 МПа. При давлении 65 МПа наиболее интенсивное уплотнение наблюдается в порошковой смеси состава Al-2,5%(SiC+Si₃N₄) с размером частиц 73...244 мкм, хуже прессуется при таком давлении порошковая композиция Al-15%(SiC+Si₃N₄) с размером частиц 64...212 мкм. Максимальная плотность рассмотренных порошковых смесей достигается при максимальном давлении 90 МПа. Пористость полученных прессовок – лигатур составила 7..23%.

Таким образом, рассмотренные режимы механического смешивания и последующего компактирования исследуемых порошковых смесей позволяют получать прессовки - лигатуры, состоящие из алюминиевого порошка – носителя и смеси нанопорошков модифицирующей фазы (SiC+Si₃N₄) при увеличенном содержании последней.

Благодарность. Автор выражает благодарность научному руководителю ассистенту кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета Кузиной А.А. за помощь, оказанную при подготовке тезисов доклада.

Литература

1. Г.А. Либенсон, Производство порошковых изделий, 1990, 240.
2. А.А. Kuzina, V.S. Ruchkina Obtaining nanopowder ligature briquettes Ni-(SiC+Si₃N₄) for modification of aluminum alloys. Key Engineering Materials. Vol. 685. (2016) 558 – 562.
3. Yu.V. Titova, A.P. Amosov, G.V. Bichurov, D.A. Maidan Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide and silicon nitride nanopowders composition using sodium azide and halides. Eurasian chemico-technological Journal. №16 (2014) 41 – 48.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАББИТА Б83, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ

Быков П.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, pavel_imet@mail.ru

Наилучшим комплексом антифрикционных свойств обладают оловянные баббиты, в частности, Б83. Недостатками таких баббитов является их невысокие износостойкость и усталостная прочность вследствие остроугольной формы крупных интерметаллидов SnSb, вершины и грани которых являются концентраторами напряжений. Улучшение свойств баббитов может быть достигнуто дисперсным упрочнением сплавов микронными керамическими частицами. Недостатком литейных способов изготовления композиционных материалов (КМ) с дискретными наполнителями являются затруднения при введении их в расплав и сложность обеспечения равномерного распределения их в объеме расплава. Устранить вышеперечисленные недостатки можно применив методы порошковой металлургии и экструзии.

Исследовали структуру и влияние различного количества армирующих частиц SiC со средним размером 40 мкм на трибологические свойства композиционных материалов на основе сплава баббита Б83, полученных методом экструзии.

Смесь порошков для экструзии получали методом механического легирования, по технологическим режимам, представленным в таблице 1.

Навески из смеси порошков засыпали в пресс-форму и подвергали холодному прессованию при усилии 320-340 МПа. Заполненную холодным компактом пресс-форму помещали в муфельную печь, нагревали до температуры 310±10°C и выдерживали в течение 30 мин, а затем при этой же

температуре компакт из композиционной смеси экструдировали на механическом прессе ОМА (P_{\max} - 15 т) при усилии 320 ± 5 МПа. Использовали фильеру диаметром 6 мм. После экструзии из полученных длиномерных стержней (диаметром 6 мм и длиной 800 мм) готовили образцы для электронной микроскопии, физико-механических и трибологических испытаний.

Твёрдость образцов по Бриннелю (НВ) определяли на твердомере Wilson Wolpert при нагрузке 62,5 кг, диаметр шарика 2,5 мм, плотность – методом гидростатического взвешивания.

Для сравнения исследовали образцы баббита Б83 в состоянии поставки и образцы из порошка баббита без наполнителя после экструзии. Составы материалов, твёрдость и плотность представлены в табл.1.

Таблица 1.

№ обр.	Состав	Режимы механического легирования	Твёрдость, НВ	Плотность, ρ г/см ³
1	Б83 литой	-	23,6	7,559
2	Б83 стружка	300 об/мин, 10 мин	23,3	7,629
3	Б83+3 масс.%SiC	300 об/мин, 30 мин	25,0	6,856
4	Б83+5 масс.%SiC	300 об/мин, 30 мин	25,4	6,718
5	Б83+7 масс.%SiC	300 об/мин, 30 мин	24,6	6,251

Результаты измерения значений твёрдости экструдированных прутков, свидетельствуют, что при введении высокопрочных керамических частиц карбида кремния, твёрдость КМ имеет тенденцию к увеличению в среднем на 10%. Плотность КМ как при введении наполнителя, так и с увеличением его доли уменьшается, поскольку частицы карбида кремния имеют меньшие удельные массовые характеристики ($3,1$ г/см³ и $1,80$ - $2,84$ г/см³ соответственно) по отношению к матричному сплаву баббита Б83 ($7,6$ г/см³).

Поверхность изломов прутков КМ анализировали на электронном микроскопе FEI QUANTA 200 3D (рис.1). Видно, что на поверхности излома литого баббита Б83 присутствуют крупные кристаллы интерметаллида SnSb (рис.1а). После механической обработки в шаровой мельнице стружки из этого материала и последующей экструзии происходит в результате механического воздействия диспергирование интерметаллидов SnSb (рис.1б). Образцы КМ, полученные методом экструзии характеризуются равномерным распределением частиц SiC при сохранении тенденции уменьшения размеров интерметаллидов SnSb, по сравнению с образцом литого баббита Б83 (рис. 1в). Похожие поверхности изломов наблюдались и в образцах №№3 и 5.

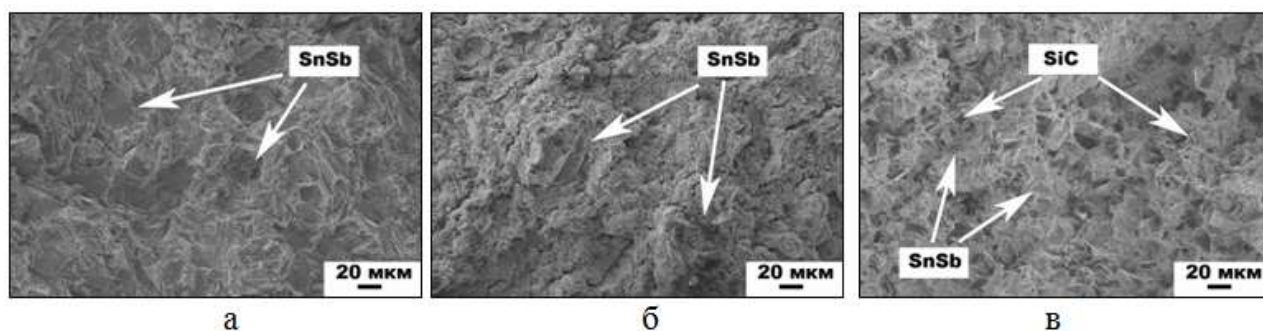


Рис. 1. Поверхности изломов: а – образец №1, б – образец №2, в – образец №4.

Трибологические испытания образцов КМ проводили в условиях сухого трения скольжения на установке CETR UMT Multi-Specimen Test System по схеме палец (пруток КМ) – диск (сталь 45) при осевых нагрузках 6, 10, 14, 18, 22 Н в течении 10 мин при каждой нагрузке на воздухе при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и влажности $60 \pm 4\%$. Потерю массы образцов фиксировали после окончания всего цикла испытания взвешиванием на аналитических весах с точностью $\pm 0,5 \times 10^{-3}$ г. Интенсивность изнашивания I_m рассчитывали по формуле: $I_m = \Delta m / L$, где Δm — потеря массы образца; L — путь трения (1110 м).

Из рис.2а видно, что уменьшение среднего размера интерметаллидов в сплаве Б83 за счёт обработки в шаровой мельнице и последующей экструзии позволило снизить интенсивность изнашивания. Дополнительное введение в состав экструдированных образцов из баббита частиц SiC также способствует увеличению износостойкости при содержании SiC 3, 5, 7 масс.% соответственно на 23, 33%, 45%.

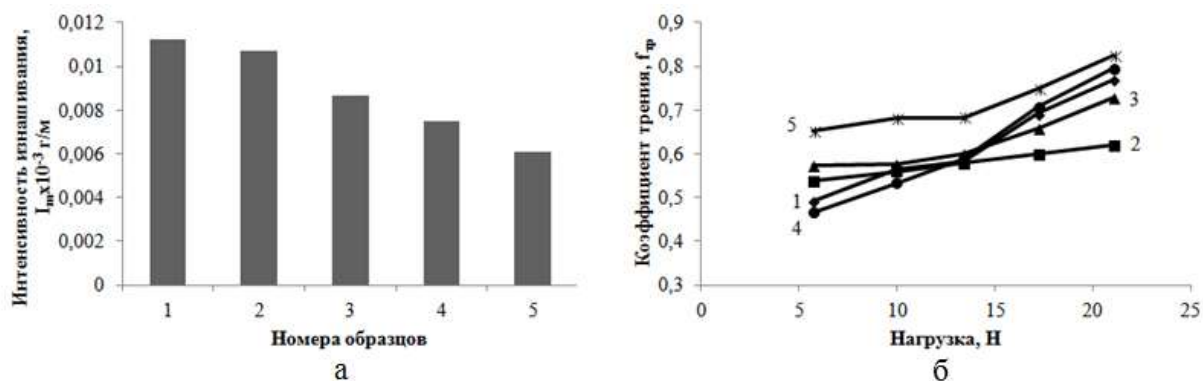


Рис.2. Интенсивность изнашивания (а) и коэффициент трения в зависимости от нагрузки (б) исследуемых образцов. (Номера согласно табл.1)

В свою очередь видно что, коэффициент трения, при возрастании нагрузки, литого образца (№1) выше, чем образца после экструдирования стружки (№2) и армированного 3 масс.% SiC (обр.№3). Это связано с измельчением интерметаллидов и упрочнением частицами SiC этих образцов. Однако, увеличение содержания карбида кремния до 7 масс.% приводит к увеличению коэффициента трения, что связано с большим количеством твёрдой составляющей SiC (рис.2б).

Заключение. Получены прутки композиционного материала на основе баббита Б83, упрочненного частицами SiC различного процентного содержания. Образцы характеризовались равномерностью распределения армирующего наполнителя. Наилучшие значения по трибологическим свойствам показали образцы состава Б83+5 масс.%SiC (№3) и Б83+5 масс.%SiC (№4), т.к. соотношение значений коэффициентов трения и интенсивности изнашивания в них наиболее оптимально во всем диапазоне трибонагружения. Прутки этих составов могут быть рекомендованы для использования в качестве присадочных, для наплавки на поверхность деталей износостойких антифрикционных слоев.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-08-02865-а.

Автор выражает благодарность соавторам работы в.н.с., д.т.н. Калашникову И.Е., с.н.с. Болотовой Л.К., в.н.с., к.т.н. Кобелевой Л.И.

ИЗУЧЕНИЕ УСТАЛОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Владиславская Е.Ю.

Россия, Акционерное общество «Корпорация «Московский институт теплотехники»,
vincob96@gmail.com

Введение. В последнее время титановые сплавы находят широкое применение для изготовления сложных ответственных деталей с использованием аддитивных технологий методом селективного лазерного плавления (SLM-плавления) в различных областях промышленности. Данных по механическим свойствам и, в частности, по усталостным характеристикам материала из титановых сплавов, полученного с использованием аддитивных технологий, очень мало. Поэтому изучение данной характеристики, как критерия конструкционной прочности материала, и сопоставление полученных результатов со свойствами полуфабрикатов изготовленных по традиционным технологиям (деформированные и порошковые полуфабрикаты, литые и др.) представляет высокий научный и практический интерес. Также большую значимость представляет анизотропия свойств в зависимости от направления построения материала, изготовленного методом SLM-плавления.

Цель настоящей работы состояла в изучении усталостных свойств и механизмов разрушения образцов из титанового сплава, полученных методом селективного лазерного плавления (SLM-плавления) из порошка титанового сплава.

Методика экспериментов и материалы. В АО «Корпорация «МИТ» были изготовлены методом SLM-плавления цилиндрические заготовки для образцов. Применяемый порошок: порошок титанового сплава немецкого производства (аналог сплава BT6) с фракционным составом 20–45

мкм. Заготовки для образцов выращивались под углами 90° и 45° к платформе построения в среде аргона с последующим отжигом в вакууме при 850 C .

Испытания на многоцикловую усталость проводили при комнатной температуре на сервогидравлической машине в условиях повторного растяжения (коэффициент асимметрии цикла $R = 0.1$, частота нагружения $f = 60\text{ Гц}$) по ГОСТ 25.602–79. Были использованы цилиндрические образцы с корсетной рабочей частью (минимальный диаметр 5 мм), изготовленные механической обработкой из заготовок, выращенных методом SLM-плавления.

Картины усталостного разрушения исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа.

Результаты и обсуждение экспериментов. Анализ микроструктуры заготовок, выращенных методом SLM-плавления в вертикальном направлении и под углом 45° , показал, что в связи с особенностями технологии SLM-плавления (сплавление слоя порошка по квадратам с постоянным, установленным перекрытием) обусловили клетчатую морфологию структуры сплава. В некоторых участках материала наблюдали одиночные поры округлой формы средним размером 60 мкм (Рис. 1). Образование пор вызвано спецификой плавления тонкого слоя порошка под воздействием лазерного излучения. При этом поры могут возникать как внутри зон плавления, так и по линиям сплавления треков. При примерно сопоставимой прочности образцов обоих способов выращивания, у образцов, построенных под углом 45° , относительное удлинение примерно вдвое выше (Табл. 1).

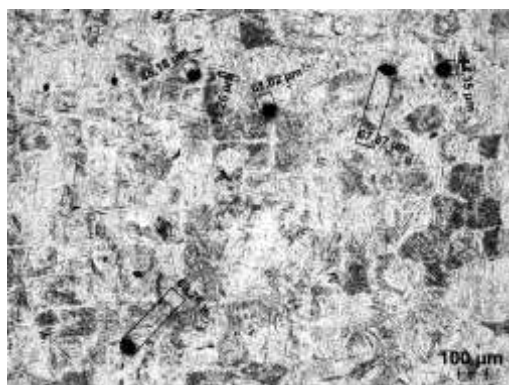


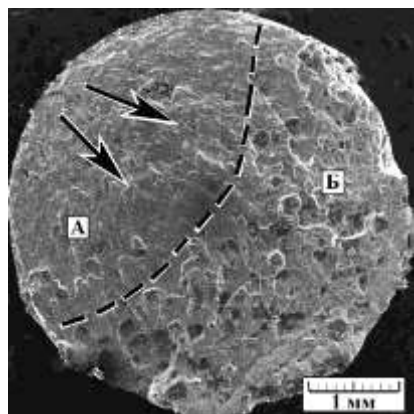
Рис.1. Структура образцов титанового сплава

Механические свойства образцов

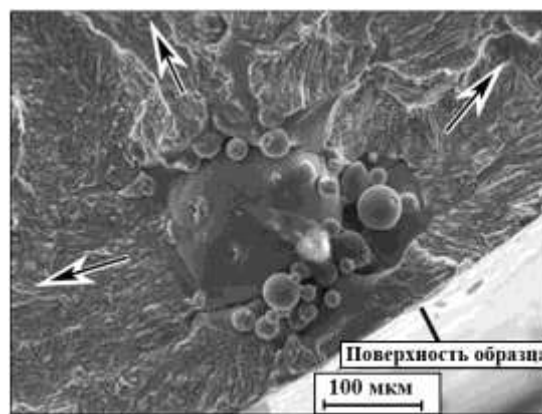
Исследуемый образец	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
Образцы, выращенные методом SLM-плавления под углом 90°	1100–1200	3–5
Образцы, выращенные методом SLM-плавления под углом 45°	870–1160	8,8
Пруток отожженный ГОСТ 26492-85	850-900	6–8

Табл. 1.

Результаты циклических испытаний показали, что образцы, выращенные в вертикальном направлении, имеют ограниченный предел выносливости, равный 270 МПа (число циклов до разрушения $N_p = 3 \cdot 10^5$), а при выращивании образцов под углом 45° предел выносливости материала на базе 10^7 циклов составил 550 МПа. Более высокая усталостная прочность образцов, выращенных под углом 45° к платформе построения, связана с их более высокой пластичностью. Свойства сплава ВТ6 изготовленного по традиционной технологии, в том числе и усталостная прочность, после различных режимов механико-термической обработки достаточно изучены [1-2]. Можно отметить, что сплав, выращенный методом SLM-плавления под углом 45° , имеет циклическую прочность на уровне деформированного сплава, полученного по традиционной технологии [2].



а



б

Рис. 2. Фрактография поверхности усталостного разрушения образца

Усталостное разрушение образцов выращенных в обоих направлениях во всех случаях происходило по вязкому механизму. На изломах (Рис. 2,а) можно выделить область усталостного разрушения (область А) и зону статического долома (зону Б). В зоне усталостного распространения трещины хорошо различимо скопление непроплавленных частиц порошка (Рис. 2,б). Результаты спектрального анализа показали, что химический состав частиц близок к химическому составу исходного сплава. Усталостные трещины зарождались и распространялись с приповерхностного слоя образца в месте скопления непроплавленных частиц.

Выводы.

1. Образцы титанового сплава, выращенные методом селективного лазерного плавления (SLM-плавления) под углом 45° к платформе построения, имеют вдвое лучшую пластичность и вдвое больший предел выносливости по сравнению с образцами, выращенными вертикально, и имеют усталостную прочность сопоставимую с деформированным титановым сплавом ВТ6, изготовленным по традиционным технологиям.

2. Зарождение усталостных трещин всегда происходит на приповерхностном слое образца в месте скопления непроплавленных частиц порошка сплава. На поверхности усталостного разрушения образцов, выращенных вертикально, непроплавленные участки наблюдаются чаще.

3. Распространение усталостных трещин происходит по вязкому механизму.

4. Статический долом соответствует квазивязкому механизму – в изломе присутствуют крупные ямки. По-видимому, эти ямки связаны с порами, которые присутствуют в исходном материале и вызваны спецификой лазерного сплавления порошка.

Автор выражает огромную благодарность д.т.н. Колмакову А.Г.(ИМЕТ РАН), г.н.с., д.т.н. Терентьеву В.Ф. (ИМЕТ РАН), к.т.н. Герову М.В. (АО «Корпорация «МИТ»») за помощь в проведении работы.

Список использованной литературы:

1. Терентьев В.Ф., Петухов А.Н. Усталость высокопрочных металлических материалов. – М.: ИМЕТ РАН–ЦИАМ, 2013. 515 с.

2. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ И ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА УРОВЕНЬ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОКОБАЛЬТОВЫХ Fe-Cr-Co СПЛАВОВ

Вомпе Т.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, tvompe@imetran.ru

Сплавы на основе системы Fe-Cr-Co преимущественно используют для производства постоянных магнитов. Они обладают уникальным сочетанием магнитных и прочностных свойств, высокой температурно-временной стабильностью и коррозионной стойкостью. Исследование сплавов с пониженным содержанием кобальта представляют интерес, как с экономической точки зрения, так и с точки зрения изучения влияния содержания кобальта на магнитные свойства этих сплавов.

Целью работы является изучение влияния основных и легирующих элементов на величину магнитных свойств низкокобальтовых сплавов на основе системы Fe-Cr-Co.

В качестве базового состава для исследования был выбран сплав Fe-28%Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si (в масс. %). Установленный диапазон варьирования содержания хрома, кобальта и молибдена в сплаве (Fe-(24,6-31,4)%Cr-(6,6-13,4)%Co-(0,3-3,7)%Mo-0,5%Si) позволил изучить влияние этих элементов на уровень магнитных свойств с применением метода планирования эксперимента. Обработку результатов оптимизации осуществляли в программах Statgraphics Plus 5.0 и Statistica 10.

Образцы были изготовлены методами порошковой металлургии [1]. Сплавы изучали в анизотропном состоянии после термомагнитной обработки, которую проводили в лабораторной печи с панцирным электромагнитом в магнитном поле более 240 кА/м. Термическую обработку проводили в лабораторных печах муфельного типа. Магнитные свойства (Br, Hc, (BH)max) измеряли на гистерезисграфе Permagraph L EP-3. Оценку магнитных свойств и оптимизацию режимов термической обработки предварительно проводили методом однофакторного эксперимента с целью

выбора значимых факторов и интервалов их варьирования с последующим планированием многофакторных экспериментов с построением центральных композиционных планов. В качестве факторов планирования выбирали начальную температуру термомагнитной обработки и скорость ТМО. Для изучения влияния содержания основных и легирующих элементов на уровень магнитных свойств были выбраны обработки, на которых удалось получить максимальные значения. Были построены графики поверхности отклика, получены уравнения регрессии и стандартизированные диаграммы Парето, из которых определили значимость коэффициентов в уравнении.

Уравнения регрессии, показывающие зависимость B_r , H_c , $(BH)_{max}$ от содержания хрома, кобальта и молибдена в исследуемых сплавах, имеют следующий вид:

$$B_r = 1,2 - 0,05 \times Cr + 0,04 \times Co - 0,03 \times Mo + 0,005 \times Cr^2 - 0,02 \times Cr \times Co - 0,005 \times Cr \times Mo - 0,03 \times Co^2 + 0,03 \times Co \times Mo + 0,005 \times Mo^2 \quad (1)$$

$$H_c = 35,3 + 1,6 \times Cr + 8,2 \times Co + 0,5 \times Mo - 0,6 \times Cr^2 - 2,8 \times Cr \times Co + 1,7 \times Cr \times Mo - 2,6 \times Co^2 + 2,1 \times Co \times Mo + 1,5 \times Mo^2 \quad (2)$$

$$(BH)_{max} = 22,8 - 0,6 \times Cr + 6,4 \times Co - 2,1 \times Mo - 0,9 \times Cr^2 - 3,3 \times Cr \times Co + 1,4 \times Cr \times Mo - 2,0 \times Co^2 + 1,2 \times Co \times Mo + 0,9 \times Mo^2 \quad (3)$$

Статистически значимым коэффициентом в уравнении регрессии H_c является линейный член содержания кобальта в сплаве, в уравнении регрессии B_r – линейный член содержания хрома и кобальта, в $(BH)_{max}$ – линейный член содержания кобальта и молибдена в сплаве, а также произведение членов содержания хрома и кобальта, т. е. зависимость H_c и B_r от факторов варьирования носит линейный характер, а для $(BH)_{max}$ – нелинейный.

Полученные данные важны для выбора сплавов и представления уровня возможных свойств для дальнейшего применения их в промышленности, как в качестве материалов для изготовления постоянных магнитов, так и для роторов гистерезисных электродвигателей.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Миляеву И.М. и заведующему лаборатории № 15 ИМЕТ РАН д.т.н. Юсупову В.С.

Литература:

1. Вомпе Т.А., Миляев И.М., Юсупов В.С. Магнитные свойства магнитотвёрдых сплавов Fe-Cr-10 масс.%Co. // Перспективные материалы. 2013, № 4. С. 59 – 63.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛОВЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Геров М.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, zodom@mail.ru

Введение. В настоящее время в космической промышленности существует широкая номенклатура двигателей специального назначения (ДСН), силовые и корпусные детали которых изготавливаются из сталей либо из сложных штамповок, либо литьем по выплавляемым моделям с последующей окончательной мехобработкой готового изделия. Любой из вариантов является крайне трудоемким, при этом вариант изготовления деталей литьем характеризуется высоким процентом отбраковки. Применение технологии селективного лазерного плавления (SLM-плавления, рис. 1) позволит сократить техпроцесс изготовления, полностью исключив операции штамповки или литья, и получать высокотехнологичные заготовки деталей для последующей минимальной окончательной мехобработки (или даже без нее). При этом общий цикл изготовления возможно сократить в несколько раз. Коэффициент использования материала при этом составит около 95%.

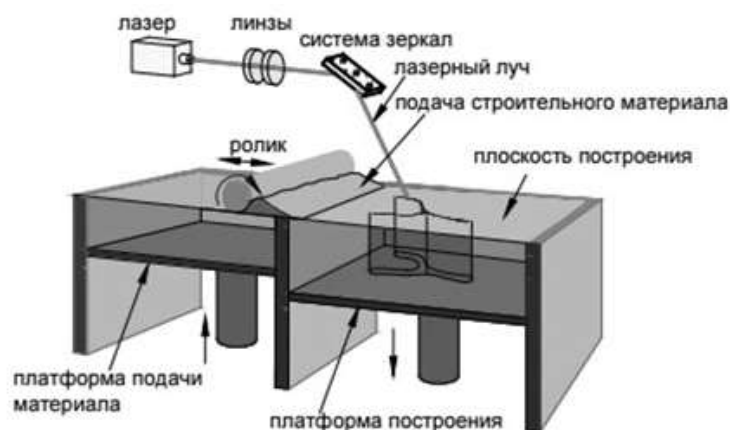


Рис. 1. Схема процесса селективного лазерного плавления

Цель настоящей работы состояла в оценке прочностных свойств материала заготовок силовых деталей ДСН при изготовлении методом SLM- плавления из порошков аустенитной стали.

Методика экспериментов и материалы. В АО «Корпорация «МИТ» были изготовлены опытные образцы заготовок силовых деталей по 3Д-модели, по соответствующей конструкторской документации, методом SLM-плавления из порошка аустенитной стали 07X18H12M2. Применяемый порошок – производства Германии, поставлялся поставщиком установки SLM-плавления. Из заготовок деталей вырезались в различном направлении образцы для испытаний на растяжение. Химический состав материала заготовок подтверждался атомно-эмиссионным элементным анализом. Контроль на отсутствие внутренних дефектов проводился радиационным методом и на рентгеновском томографе.

Результаты и обсуждение экспериментов. Рентгеноскопия и томография заготовок, изготовленных методом SLM-плавления, не показала наличие в заготовках скоплений пор или трещин. Были обнаружены единичные поры, размер которых не превышал 10 мкм. Микроструктура образцов была равномерной, имела характерное «чешуйчатое» строение и представляла собой аустенит с отдельными выделениями карбидов, что характерно для данного типа стали (рис. 2) [1]. Результаты испытаний на растяжение образцов, вырезанных из заготовок деталей и образцов-свидетелей, представлены в таблице 1. Режим термообработки материала – отжиг при 550°С в течение 3ч., а так же непосредственно после процесса селективного лазерного плавления. Полученные механические характеристики материала заготовок соответствуют литературным данным для аустенитных сталей [2]. На рис. 3 представлен внешний вид изломов, исследуемых образцов. Для всех образцов изломы были вязкими, на поверхностях изломов зафиксированы отдельные мелкие поры или несплавления, которые при этом не наблюдались при томографии. Вероятно, данные поры образовывались при разрушении образцов за счет выкрашивания несплавленных частиц.

Таблица 1

Тип образца	Термообработка	Предел текучести, кгс/мм ²	Предел прочности, кгс/мм ²	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %
Образцы свидетели	Не проходили т/о	51,0-55,8	60,7-61,8	42,0-52,0	63,2-66,2
		Ср.знач. 53,4	Ср.знач. 61,25	Ср.знач. 47,0	Ср.знач. 64,7
Образцы свидетели	550°С с выдержкой 3 часа,	40,5-49,0	61,0-66,8	43,0-58,0	56,0-66,5
		Ср.знач. 46,57	Ср.знач. 64,82	Ср.знач. 50,4	Ср.знач. 62,36
Образцы, вырезанные из ребер 3Л-03.01.001	охлаждение с печью в защитной среде	47,8-54,5	69,5-71,0	31,0-36,0	54,0-58,0
		Ср.знач. 51,15	Ср.знач. 70,25	Ср.знач. 33,5	Ср.знач. 56,0

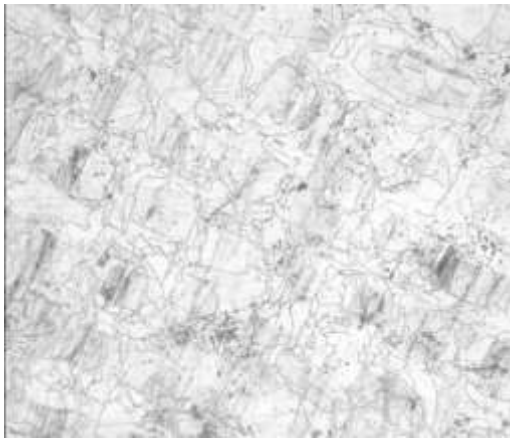


Рис. 2 Микроструктура исследуемых образцов.

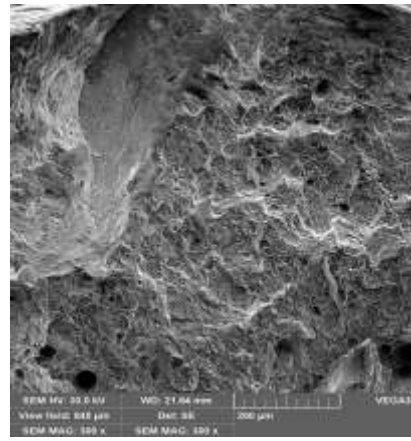


Рис. 3. Внешний вид излома исследуемых образцов

Выводы:

1. Подтверждена возможность изготовления заготовок деталей методом селективного лазерного плавления из аустенитных сталей, обладающих высокими прочностными свойствами ($\sigma_{\text{в}} \geq 60$ кгс/мм²), изотропными и характеризующимися отсутствием внутренних дефектов.

2. Необходима организация производства и всесторонние исследования порошков для последующего селективного лазерного плавления отечественных производителей.

Автор выражает огромную благодарность д.т.н. Колмакову А.Г.(ИМЕТ РАН), Мелиховой А.В.(АО «Корпорация «МИТ») за помощь в проведении работы.

Список использованной литературы:

1. Колмаков А.Г., Солнцев К.А., Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л., Баринов С.М. Системное описание структуры наноматериалов. Ч.1. // *Материаловедение*, 2012. №9. С. 37-45.
2. Справочник по авиационным материалам. Том 3. Коррозионностойкие и жаропрочные стали и сплавы. Москва, 1966г.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СПИНОВУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ ОДНОСТЕННЫХ УЛЬТРАКОРОТКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (0, 9)

Глушков Г.И.

Россия, Воронежский Государственный Университет, green5708@yandex.ru

В настоящее время спиновые процессы в низкоразмерных системах привлекают все большее внимание теоретиков и экспериментаторов, что определяется возникновением на наномасштабах магнитного отклика в немагнитных в объеме материалах, возможностью управления электронно-энергетическим спектром, спин-орбитальным взаимодействием [1–3]. Интерес к полупроводниковой спинтронике определяется возможностью создания устройств, сочетающих в себе энергонезависимость запоминающих устройств, малые токи утечки и высокое быстродействие активных элементов [1, 4].

Обнаруженная теоретически спиновая нескомпенсированность в одностенных углеродных нанотрубках, графеновых нанолентах указывают на возможность применения углеродных наноматериалов для разработки элементной базы полупроводниковой спинтронике [4]. Bullard et.al [4] применяя метод графов показали возможность создания логических спиновых вентилях на основе графеновых нанохлопьев с зигзагообразной границей, вырезанных из графеновых нанолент. Создание графеновых нанохлопьев с атомарным контролем границ является сложной и нерешенной на сегодняшний день технологической задачей, в то время как в последние годы достигнут существенный прогресс в области синтеза ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок (ук-ОУНТ) с узким распределением по хиральности и длине. ук-ОУНТ, стабильнее графеновых нанолент и нанохлопьев, поэтому наличие собственной спиновой нескомпенсированности в зигзагообразных ук-ОУНТ определяет к ним интерес для разработки элементной базы углеродной спинтронике.

Фундаментальной и практически значимой задачей является не только достижение заметной спиновой поляризация носителей заряда, но и детектирование и управление ее величиной

немагнитными методами, например внешним электрическим полем. Высокая поляризуемость, определяет чувствительность электронной структуры ук-ОУНТ к внешнему электрическому полю, вследствие эффекта Штарка, что является предпосылкой к управлению спиновым транспортом внешним электрическим полем.

Цель работы – исследование размернозависимой и полевой перестройки электронной структуры зигзагообразных ук-ОУНТ (0, 9) D_{3h} и D_{3d} симметрии в спинсинглетном и спинтриплетном состояниях.

Методика расчета. Численное моделирование электронной структуры синглетного и триплетного состояний ук-ОУНТ (0, 9) в интервале длин 0.7–3 нм проводилось теорией функционала электронной плотности (DFT) в программном комплексе для решения квантово-химических задач Gaussian09.

При нечетном числе i кольцевых сегментов образующих остов нанотрубки ук-ОУНТ (0, 9) имеет D_{3h} симметрию, при четных i – D_{3d} симметрию. Исследованы зависимости фундаментальных параметров от длины ук-ОУНТ (0, 9) (зазор между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями E_{LH} , сродство к электрону E_A , работа выхода электронов W , потенциал ионизации IP). Спиновая поляризация для двух спиновых каналов определялась как разница плотности электронных состояний электронов со спином «вверх» и «вниз» на соответствующем уровне Ферми.

Результаты и обсуждение. На первом этапе исследована электронная структура основного синглетного состояния ук-ОУНТ (0, 9). Разность индексов хиральности кратна трем, однако из-за квантоворазмерных ограничений и наличия шапок ук-ОУНТ (0, 9) имеет ненулевой зазор между граничными орбиталями. В интервале числа сегментов $i=0-9$ зазор E_{LH} ук-ОУНТ (0, 9) независимо от типа симметрии монотонно уменьшается с 1.83 до 0.59 эВ. Потенциала ионизации и сродство к электрону монотонно изменяются при наращивании остова нанотрубки. В исследуемом интервале длин потенциал ионизации уменьшается с 7.56 эВ до 5.02 эВ, сродство к электрону увеличивается с 2.68 эВ до 4.10 эВ. Приведенная энергия связи ук-ОУНТ (0, 9) составляет 8.57–8.71 эВ/атом, что указывает на их термодинамическую стабильность.

Во внешнем электрическом поле $E=0-0.5$ В/Å индуцированный заряд определяет поляризацию ук-ОУНТ. дипольный момент изменяется в интервале от 0 до 170 Дебай при числе сегментов $i=9$. Высокая поляризуемость ук-ОУНТ (0, 9) определяет чувствительность электронной структуры к внешнему электрическому полю. В сильном электрическом поле расщепление энергетических уровней, вследствие эффекта Штарка, определяет квадратичное уменьшение зазора между граничными орбиталями.

Величина смещения вниз энергии низшей свободной молекулярной орбитали ук-ОУНТ (0, 9) составляет 0.2 эВ и 0.7 эВ в электрическом поле напряженностью 0.2 и 0.5 В/Å. Полевое смещение вверх энергии высшей занятой молекулярной орбитали на порядок меньше и не превышает 0.02 эВ. При напряженности поля $E=0.5$ В/Å величина модуляции зазора между граничными орбиталями составляет 0.57 эВ ук-ОУНТ (0, 9) с числом сегментов $i=9$. Таким образом, полевое уменьшение зазора между граничными орбиталями пропорционально величине зазора между граничными орбиталями.

Существенные изменения электронной структуры ук-ОУНТ (0, 9) происходят при переходе в триплетное состояние, что определяется нескомпенсированностью количества электронов по спину. Это требует исследования спинзависимых фундаментальных параметров двух спиновых каналов. Переход определяет уменьшение зазора между граничными орбиталями E_{LH} на 0.5–0.1 эВ, что указывает на увеличение электропроводности нанотрубок.

Обнаружена чувствительность смещения Штарка граничных орбиталей триплетного состояния ук-ОУНТ (0, 9) к ориентации спинов, что определяет уменьшение энергетического зазора между граничными орбиталями для электронов со спином «вверх» на 0.02–0.1 эВ и небольшое увеличение для электронов со спином «вниз» на ~ 0.01 эВ при напряженности поля $E=0.5$ В/Å. Противоположная по знаку полевая модуляция зазоров между граничными орбиталями двух спиновых каналов определяет увеличение разности электропроводностей электронов со спинов «вверх» и «вниз».

Установлена монотонная убывающая зависимость спиновой поляризации с 5.9% до 1.3% при дискретном наращивании остова ук-ОУНТ (0, 9). В сильном электрическом поле качественно зависимость сохраняется, однако имеется ряд особенностей. Обнаружена чувствительность смещения Штарка орбиталей ук-ОУНТ к ориентации спинов, определяющее уменьшение спиновой поляризации электронов со спином «вверх» и увеличение для электронов со спином

«вниз». При напряженности поля $E=0.5$ В/Å достигнуто двукратное увеличение спиновой поляризации электронов со спином «вниз» с максимумом 13.7%. При критической напряженности поля происходит инверсия зависимости спиновой поляризации от длины ук-ОУНТ (0, 9), таким образом, основным становится канал проводимости для электронов со спином вниз.

Анализ визуализации электронной плотности в исследованном диапазоне длин показывает, что спиновая электронная плотность (разность плотностей электронов со спинами «вниз» и «вверх») локализована на кольцевых сегментах и шапках нанотрубки. Данный результат находится в согласии с работой Wang et. al. [5].

Заключение. Теорией функционала электронной плотности исследована размернозависимая и полевая перестройка электронной структуры ук-ОУНТ (0, 9) в интервале длин 0.7–3 нм в синглетном и триплетном состояниях во внешнем электрическом поле напряженностью $E=0-0.5$ В/Å. Установлена монотонная убывающая зависимость зазора между граничными орбиталями, потенциала ионизации и спиновой поляризации ук-ОУНТ (0, 9) от длины. Выявлена чувствительность смещения Штарка низшей свободной молекулярной орбитали двух спиновых каналов, определяющая уменьшение спиновой поляризации для электронов со спином «вверх» и уменьшение для электронов со спином «вниз». Обнаружена инверсия спиновой поляризации при критической напряженности поля, определяющая смену основного канала проводимости на электроны со спином «вниз».

Благодарности.

Автор выражает благодарность за замечания и консультации при написании тезисов научном руководителю зав. каф. ФПП и МЭ проф. Бормонтову Е. Н.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №16-32-00926 мол_а “Спиновая поляризация электронов в чистых и допированных ультракоротких углеродных нанотрубках в стационарном электрическом поле”

1. Bhaattacharya S, Akande A and Sanvito S. Chemical Communications, 50,6626(2014)
2. Awschalom D D, Flatte M E Nature Communications, 3,153(2007)
3. Wu J, and Hagelberg F. Physical Review B, 81,155407(2010)
4. Bullard Z, Girao E, Owens J, Shelton W, Meunier V. Nature, 5,7634(2015)
5. Wang J, Jiang W, Wang B, Gao Y, Wang Z and Zhang R. New J. Phys. 18,023029(2016)

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ РЗМ НА ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Pd-Ru

Горбунов С.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Merciles@mail.ru

Основными характеристиками палладиевых мембран, используемых для выделения водорода из водородосодержащих газовых смесей является скорость проникновения водорода через мембрану, ее прочность и стойкость при эксплуатации. Наличие гидридных фаз и их взаимное превращение разрушает диффузионные мембраны из палладия после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода и углеводородов. Кроме того наличие двух гидридных фаз значительно снижает избирательность каталитических процессов гидрирования и дегидрирования из-за различного механизма и кинетики реакций на активных центрах этих фаз [1].

В работе изучено влияние добавок РЗМ на температуру $\alpha \leftrightarrow \beta$ гидридного превращения сплавов системы Pd-Ru. Были изготовлены сплавы палладия с рутением и добавками РЗМ от 0,3 до 1 мас. %.

Сплавы были получены в виде фольги толщиной 50 мкм. На гравитометре «SETARAM» были определены температурные области $\alpha \leftrightarrow \beta$ гидридного перехода.

Показано, что добавки редкоземельных металлов снижают температурный интервал $\alpha \leftrightarrow \beta$ гидридного перехода. Например добавка в сплав Pd – 6 мас. % Ru – 0,3 мас. % La снизила этот температурный интервал с 85 до 50 °С, при добавлении 0,6 и 1 мас. % La в исследованном интервале температур $\alpha \leftrightarrow \beta$ гидридного перехода не наблюдалось.

Введение редкоземельных добавок в сплавы палладия с рутением позволяет изменять соотношение α и β гидридных фаз и смещать температурный интервал $\alpha \leftrightarrow \beta$ гидридного перехода в область более низких температур.

Введение РЗМ в двойные сплавы палладия с рутением позволило повысить скорость переноса водорода, увеличить прочность мембран и стабильность их работы, а также получить высокопрочные активные мембранные катализаторы.

Хочу выразить благодарность в постановке и проведении работы заведующему лабораторией №12, член-корреспонденту РАН Бурханову Г.С., старшим научным сотрудникам лаборатории 12 Чистову Е.М. и Рошан Н.Р.

Литература

1. Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан. Сплавы палладия для водородной энергетики. Российский химический журнал. 2006. Т.1. №4. С. 36.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Гордеев И.С.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, gordeevilu@gmail.com

Цирконий и его сплавы являются одними из главных конструкционных материалов в энергетике. Тем не менее, фазовая диаграмма циркония остается изучена не полностью. В данной работе представлены результаты по расчету методом молекулярной динамики фазовой диаграммы циркония в широком интервале давлений и температур. Методом прямого двухфазного моделирования рассчитана кривая плавления вплоть до давления в 16 ГПа. Суть метода заключается в создании в расчетной ячейке двух сосуществующих фаз: расплава и ОЦК-фазы при фиксированном давлении и температуре. По движению фазовой границы делается вывод о стабильности той или другой фазы. Также в работе представлены результаты по расчету области стабильности ГПУ и ОЦК фаз с учетом их перехода в ω -фазу. В работе проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

Благодарность за помощь в выполнении работы выражается научному руководителю к.ф.-м.н., С. В. Старикову.

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ КЛАССА IF

Горкуша Д.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, gorkushadmitry@gmail.com

Выбор марок сталей, которые используются в кузове современного автомобиля, осуществляется на основе норм безопасности, эксплуатационных характеристик и экономических критериев для каждой отдельной детали. Например, для производства дверей и других внешних деталей автомобиля требуется очень хорошая пластичность и высокая прочность, поэтому для данных деталей применяется IF-VH стали, которые обладают хорошим равномерным удлинением, пластичностью и повышенной прочностью. Применение VH сталей позволяет производителям, за счет уменьшения толщины листа, делать более легкие кузова без потери прочности и безопасности автомобиля.

После всех операций по сборке, кузов проходит процесс нанесения лакокрасочного покрытия и сушку при 150-200⁰С в печи. Повышение прочности стали, которое происходит при горячей сушке, известно как VH (bake hardening) эффект. Увеличение прочности достигается за счет процесса закрепления растворенных свободных атомов углерода на дислокациях в процессе низкотемпературного отжига. Сложность технологии производства стали класса VH заключается в том, что необходимо обеспечить заданное низкое содержание азота и углерода в металле ($[N]<0,0015\%$, $[C]<0,0030\%$)).

В работе проведен комплексный анализ существующей технологии выплавки и внепечной обработки IF стали в кислородно-конвертерном цехе ОАО «ММК». По всей технологической цепочке (конвертер → вакууматор → ковш-печь → МНЛЗ) были отобраны и проанализированы

пробы металла, получены результаты по химическому составу проб металла, содержанию газов (N, O) и количеству неметаллических включений (Рис. 1). Содержание неметаллических включений в металле было определено с помощью метода фракционного газового анализа. Метод фракционного газового анализа позволяет определить содержание кислорода в различных типах неметаллических включений, соответственно содержание кислорода в конкретном типе неметаллического включения эквивалентно объемной доли данного типа неметаллического включения в стали.

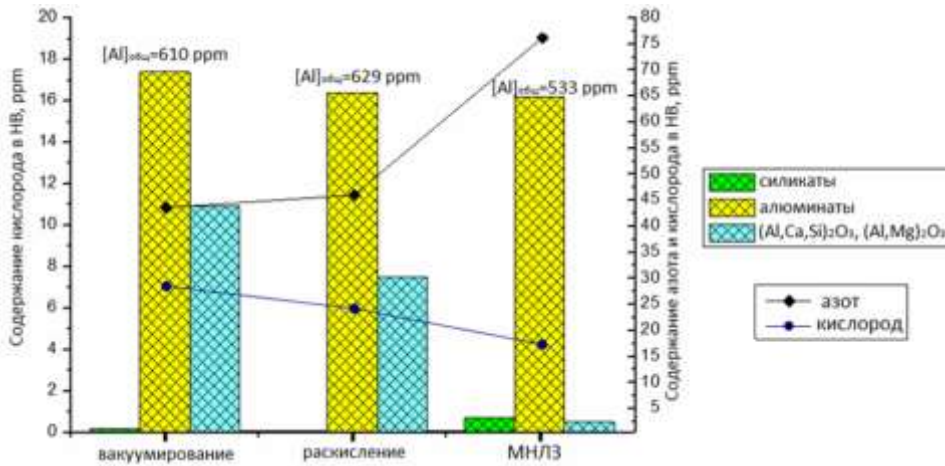


Рис. 1. Общее содержание азота, кислорода и кислорода в различных типах неметаллических включений в отобранных пробах металла

Экспериментальные исследования показали, что:

- основным типом неметаллических включений в стали являются алюминаты, причем их содержание в металле не снижается вплоть до готового металла;
- происходит заметное возрастание содержания азота в стали в процессе непрерывной разливки, что связано с процессами вторичного окисления металла;
- показано, что содержание углерода и азота в IF-сталях, получаемых на ОАО «ММК», выше, чем в IF-сталях европейских, американских и японских производителей в которых ($[N]<0,0015\%$, $[C]<0,0030\%$).

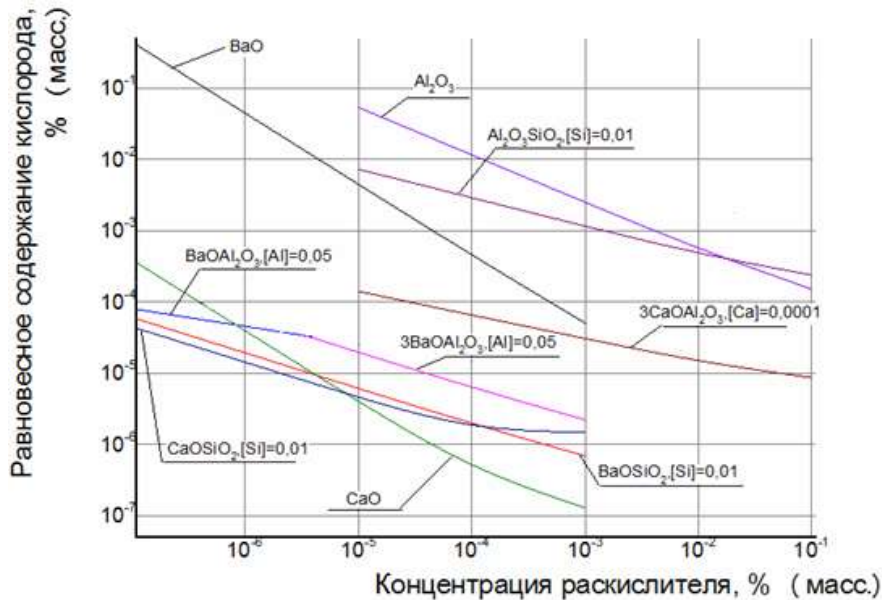


Рис.2. Содержание кислорода при различных технологиях раскисления

В результате анализа действующей технологии показано, что в металле присутствует большое количество алюминатов, которые отрицательно влияют на качество металла, на последнем этапе технологии внепечной обработки наблюдается повышение содержания азота и углерода в расплаве, что может быть связано с процессами вторичного окисления металла и науглероживанием в агрегате ковш- печь. Для определения возможности проведения альтернативных вариантов раскисления, с целью снижения содержания неметаллических включений в металле были выполнены

термодинамические расчеты комплексного раскисления IF стали. В качестве раскислителей были взяты: алюминий (по существующей технологии), алюминий и барий, алюминий и кальций. Проведенные расчеты показали, что использование барий- и кальцийсодержащих лигатур позволяет получить заданное содержание кислорода в стали при оптимизации морфологии неметаллических включений (Рис. 2).

Технологическая цепочка ОАО “ММК” предполагает, что после выпуска металла из конвертера в ковш и предварительного раскисления, металл направляют на циркуляционный вакууматор, после которого расплав поступает на агрегат ковш-печь. Экспериментально установлено, что обработка металла на АКП вносит дополнительное количество азота и углерода в металл.

Выражаю благодарность своему научному руководителю чл.-корр. РАН, д.т.н., проф. Григоровичу К.В.

ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ПЫЛИ ПЛАВКИ МЕДИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Грудинский П.И.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, GruPaul@yandex.ru

В России ежегодно образуются десятки тысяч тонн пылей плавки меди, содержащих кроме меди, также свинец, цинк, олово и другие металлы. Вовлечение пылей плавки меди в рециклинг позволит расширить сырьевую базу предприятий цветной металлургии и решить проблему накопления отвалов в местах их производства.

Извлечение ценных компонентов из пыли медистой плавки возможно выполнить поэтапно с получением нескольких промежуточных продуктов для дальнейшего производства из них чистых металлов. Термодинамические расчёты показали, что на первом этапе целесообразно провести дистилляционное отделение свинца. При этом трудности связаны с тем, что свинец содержится в пыли, в основном, в сульфатной форме, распадающейся на плохо возгоняемые в условиях широко используемого в цветной металлургии вельц-процесса фазы. В связи с этим, необходимо перевести соединения свинца в легко возгоняемую сульфидную форму, используя технологические добавки.

Целью исследований было получение экспериментальных данных об эффективности воздействия различных факторов (температуры, технологических добавок, состава газовой фазы) на сульфидизацию и отгонку свинца, а также на поведение других важных компонентов (цинка, олова, мышьяка).

Эксперименты были проведены на лабораторной трубчатой печи в инертной и слабо окислительной атмосфере. Было изучено влияние температуры, количества сульфидизирующих добавок, коксовой мелочи, известняка на степень удаления свинца, цинка, олова и мышьяка из пыли плавки меди. На основании проведенных расчётов и лабораторных экспериментов было установлено, что селективное извлечение свинца из пыли плавки меди происходит при добавке оптимальных количеств коксовой мелочи, цинкового сульфидного концентрата и известняка и создании слабовосстановительной атмосферы при температуре 1050°C. Результаты исследований необходимы для разработки промышленной технологии дистилляционного отделения свинца от цинка при переработке пыли плавки меди.

Выражаю благодарность в.н.с. лаб. №3, к.т.н. Дюбанову В.Г. за помощь при выполнении данной работы.

Выражаю благодарность сотрудникам кафедры МиЛТ СПбПУ инженеру Пахомову Р.А., аспиранту Иловатской М.О. и студенту Огневу М.С за помощь в выполнении экспериментов.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ ПРИМЕСЕЙ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ ЗЕРНОГРАЧНОЙ ДИФФУЗИИ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

Демидов Д. Н.

Россия, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», dmitrydem11@gmail.com

В металлах и сплавах с примесями и границами зерен, исследовано влияние примесей и их комплексов с дефектами на характеристики радиационных дефектов (РД) и радиационно – стимулированной зернограничной диффузии (РСГД). Произведена оценка концентрации РД в теле и в границе зерна.

Для железа и аустенитных сталей получены температурные зависимости стационарной концентрации РД для материалов с различной энергией связи комплексов «дефект – примесь» в объёме зерна, а так же в границе зерна с учётом возникновения явления радиационно-индуцированной сегрегации. Получена температурная зависимость концентрации комплексов «атом примеси – собственный межузельный атом» в границе зерна.

Определены температурные зависимости коэффициентов радиационно - ускоренной зернограничной самодиффузии с учётом влияния параметров облучения, типа и концентрации примеси.

Анализируется влияние варьирования характеристик комплексов дефект – примесь и концентрации примеси на коэффициенты РСГД.

Автор выражает благодарность к.т.н., доценту Смирнову Е.А. и д. ф-м. н., профессору Цепелеву А.Б. за большое количество ценных замечаний и советов, без которых данная работа не получила бы завершённый вид.

ЖАРОСТОЙКИЕ РЕАКЦИОННООТВЕРЖДАЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Денисова В.С.

Россия, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, vdenisova@outlook.com

В конструкции деталей камеры сгорания современных газотурбинных двигателей (ГТД) используются современные жаропрочные свариваемые никелевые сплавы типа ВЖ 171, работоспособные при температурах до 1250°С. К жаропрочным сплавам для камер сгорания предъявляются повышенные требования, так как увеличение температуры сгорания топлива позволяет повысить комплекс технических характеристик ГТД и улучшить экологию окружающей среды за счет снижения эмиссии.

При длительной эксплуатации теплонагруженных деталей из жаропрочных никелевых сплавов необходима их защита от высокотемпературной газовой коррозии, которая является основным фактором, способствующим разрушению сплавов и повреждению поверхности деталей в процессе эксплуатации. Высокотемпературная газовая коррозия сопровождается процессом образования на поверхности металлов окалина, состоящей из фаз переменного состава, а также рыхлых подокалинных слоев и зон внутреннего окисления, что вызывает существенное изменение химического состава и снижение прочностных характеристик сплавов.

С целью защиты деталей камер сгорания ГТД разработаны и широко внедрены жаростойкие эмалевые покрытия, которые регламентируют окисление сплавов и являются барьером на пути агрессивных сред. Формирование жаростойких эмалевых покрытий проводят при температуре на 200-300°С выше рабочей. Серийные жаростойкие эмали типа ЭВК работоспособны при температуре до 1000°С, что уже не отвечает требованиям современного авиастроения. Для защиты современных жаропрочных свариваемых никелевых сплавов для деталей камеры сгорания ГТД необходима разработка новых жаростойких эмалевых покрытий с повышенной рабочей температурой. При создании таких покрытий необходимо решить ряд задач, одна из которых – необходимость снижения температуры обжига, так как обжиг при температурах от 1400°С и выше не рекомендуется ввиду коробления и разупрочнения тонкостенных деталей из сталей и никелевых сплавов при столь высоких температурах.

Целью работ, проводимых в ФГУП «ВИАМ», является исследование возможности получения жаростойких эмалевых покрытий путём реакционного отверждения составов в системе ВаО-Al₂O₃-

SiO₂. Разработка жаростойких реакционноотверждаемых покрытий позволяет решить проблему коробления и деформации деталей авиационных двигателей при сверхвысоких температурах обжига. Общую тугоплавкость покрытия обеспечивает использование стеклофритты в системе BaO-Al₂O₃-SiO₂, а введение неоксидных тугоплавких соединений, прежде всего, боридов, позволяет снизить температуру обжига эмалей. Образующаяся при окислении неоксидных наполнителей жидкая фаза способствует формированию покрытия и одновременно насыщается тугоплавкими соединениями.

Экспериментально установлено, что введение боридов кремния в состав жаростойких эмалевых покрытий позволяет получить эмали с температурой формирования меньшей или равной рабочей температуре. Основой получения реакционноотверждаемых покрытий является использование химических реакций, результатом которых является формирование сплошного защитного слоя при температурах, близких к рабочей температуре покрытия. В качестве обоснования полагается, что при обжиге покрытий протекает комплекс сложных физико-химических процессов, и в результате разрыва кремнекислородных связей в стекле и химических реакций боридов образуется сложная структура с сохранением связи кремний-бор. Особенности структуры реакционноотверждаемых покрытий обусловлены их уникальными свойствами. В отличие от серийных силикатных эмалей, формирование которых основано на обратимых процессах перехода эмалевой фритты в вязкотекучее состояние при нагреве до температуры обжига и затвердевании при последующем охлаждении, реакционноотверждаемые покрытия после обжига не могут претерпевать обратимые процессы, характерные для стекол.

Показаны особенности структуры жаростойких реакционноотверждаемых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии. Методами ДТА и СТА показано, что свойства реакционноотверждаемых покрытий отличаются от свойств, присущих эмалевым покрытиям на основе тугоплавких стёкол. Испытания жаростойкости реакционноотверждаемых покрытий при 1200 и 1250°C показывают, что покрытия данного класса могут быть рекомендованы для защиты жаропрочных никелевых сплавов авиационного назначения при температурах до 1250°C.

Автор благодарит научного руководителя д.т.н., проф. Солнцева С.С., научного консультанта к.т.н. Розененкову В.А., Агаркова А.Б., Прокофьева В.А.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СВАРНОГО ШВА СПЛАВА АМг6 В УСЛОВИЯХ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕГУЛЯЦИИ

Зарембо Д.В.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ndz@list.ru

Тип микроструктуры сварного соединения влияет на работоспособность и надежность изделия. Размер зерна и формы структурных составляющих определяют пластичность и остаточные напряжения. Структура с мелким зерном обладает более высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью. Известны технологические приемы оптимизации режимов сварки с применением внешнего периодического воздействия на расплав тепловым, электромагнитным или силовым источниками. Удалось достичь измельчения структуры шва при применении вибраций сварного изделия, импульсного источника энергии, импульсной подачи присадочной проволоки, модуляции сварочного тока, пульсирующего с различной частотой внешнего электромагнитного поля и т.д. Выделяются приемы управления кинетикой кристаллизации за счет синхронизации частоты внешнего воздействия с собственной частотой движения межфазной границы, которая составляет десятки Гц [1].

В производственных условиях проведено исследование влияния слабых тензоимпульсов частотой от 50 до 2000 кГц на процесс ручной аргонодуговой сварки встык листов алюминиевого сплава АМг6 размером 200×100 мм проволокой такого же состава. Генератор импульсов электрического тока создает импульсы тока амплитудой до 1 А в выносной петле-антенне, что создает в скин-слое проводника (сталь Ст.3) среднее акустическое давление ~150 Па [2]. Антенна механически закреплялась к свариваемым деталям, сварочному станку или столу.

Существующая на сегодняшний день технология сварки сплава АМг6 включает в себя последующую термообработку для уменьшения напряжений в зоне сварного шва, что и было

проведено на половине сваренных образцов. Некоторые результаты металлографических, электронно-микроскопических и механических исследований сварных швов показаны на рис. 1-4.

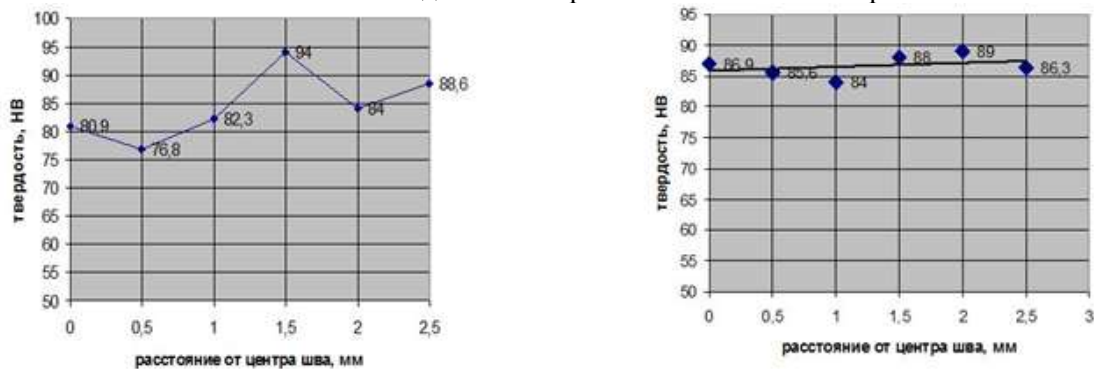


Рис. 1. Распределение микротвердости в зоне сварного соединения сплава АМгб в штатном (слева) и оптимальном регулятивном (справа) режимах до термообработки.

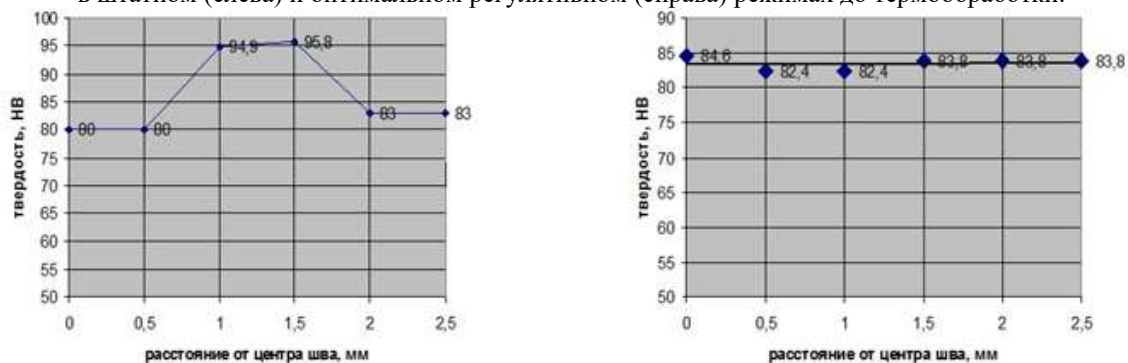


Рис. 2. Распределение микротвердости в зоне сварного соединения сплава АМгб в штатном (слева) и оптимальном регулятивном (справа) режимах после термообработки.

Анализ рис. 1 и 2 показывает, что до термообработки в штатном режиме сварки изменение значений микротвердости в зоне сварного шва и примыкающего к нему сплава достигает 20%, а в регулятивном – 5%. После термообработки при 300°С в течение 30 мин. эти различия составляют 15% в контрольном режиме и 2,5% при акустической регуляции, но в обоих случаях градиент изменения микротвердости по расстоянию от центра шва уменьшается.

Процесс сварки плавлением протекает в жестких условиях: перегрев металла в сварной ванне до 500К, градиенты температур в зоне кристаллизации до 200000 К/м, скорости кристаллизации и охлаждения в 2-3 раза выше, чем при литье. Возникающие внутренние напряжения приводят к дефектам-кавернам, порам, переходящим в линейную дислокацию, «горячую» или «холодную» трещину. Однако, при определенных частотах регуляции наблюдается значительное снижение дефектов, измельчение зерна, что приводит к снижению напряжений в зоне сварного шва (рис.3, 4).

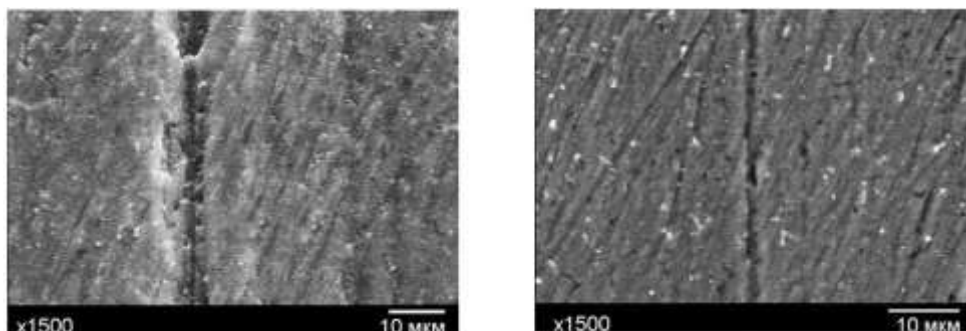


Рис. 3. Структуры протравленных сварных швов сплава АМгб, выполненных в штатном (слева) и оптимальном регулятивном (справа) режимах до термообработки.

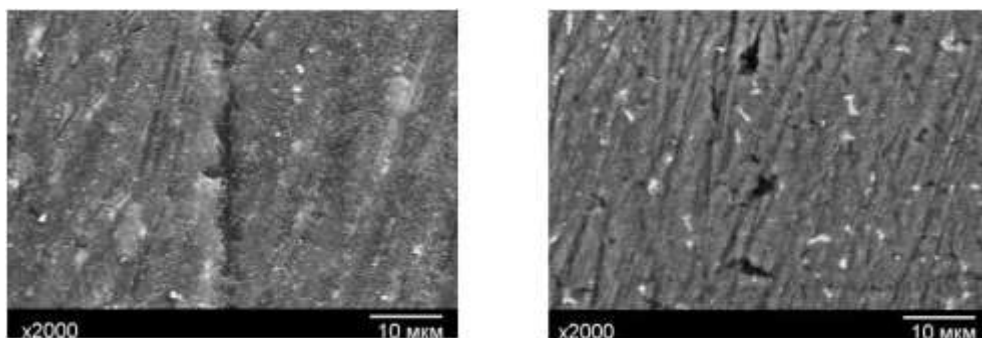


Рис. 4. Структуры протравленных сварных швов сплава АМг6, выполненных в штатном (слева) и оптимальном регулятивном (справа) режимах после термообработки.

Данные исследования показывают, что при сварке в слабых акустических полях режим термоотпуска можно исключить из технологического процесса, поскольку даже термообработанный шов, полученный при обычной технологии, менее однороден по структуре и более напряжен.

Автор выражает благодарность за оказанное содействие в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов к.х.н. Ильичевой Т.Л. и Горюнову А.В.

Список литературы

1. Морозов В.П. Разработка научных основ и методов создания условий резонанса на фронте кристаллизации при сварке, повышающих технологическую прочность: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Москва, 2012.

2. Зарембо В.И., Колесников А.А. Фоновое резонансно-акустическое управление гетерофазными процессами // Теоретические основы химической технологии. – 2006. – Т.40. – №5. – С.520–532.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ШУНГИТОВЫМ УГЛЕРОДОМ ОКСИДОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ АК12М2МГН

Золотая П.С.

*Республика Беларусь, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
polina.zolotaya@gmail.com*

Введение. К сплавам на основе алюминия проявляется большой интерес, обусловленный их малым удельным весом, высокими удельной прочностью, тепло- и электропроводностью. Вместе с тем эти материалы имеют свойства, ограничивающие диапазон их применения: низкая поверхностная твердость и износостойкость, невысокий модуль упругости, повышенная склонность алюминиевой основы к схватыванию. Существует ряд методов устранения этих недостатков и наиболее перспективный из них – метод микродугового оксидирования (МДО). Он приводит к формированию на поверхности керамического покрытия (КП) с уникальным комплексом физико-механических свойств [1, 2]. Однако высокое содержание кремния в некоторых алюминиевых сплавах (силуминах) осложняет получение высокоэффективных керамических покрытий и требует особых технологических решений. В работах [1–4] показано, что задача повышения эффективности МДО, а также свойств покрытий для этих сплавов может быть успешно решена применением в качестве добавок к базовым электролитам углеродных наноматериалов (УНМ) различной структурно-фазовой организации (наноалмазы, фуллерены, сажи, являющиеся продуктами производства фуллеренов, углеродные нанотрубки). Наряду с искусственно синтезируемыми УНМ большой научно-практический интерес вызывает природный материал – шунгитовый углерод (ШУ). В статьях [5, 6] было исследовано введение его в процесс МДО в качестве модифицирующей добавки. Цель настоящей работы – выявить и обосновать влияние ШУ на структуру и свойства керамического покрытия на основе силумина АК12М2МгН.

Методика эксперимента. Объектом исследования являлось оксидокерамическое покрытие, сформированное методом МДО на эвтектическом поршневом силумине АК12М2МгН (11-13 % Si, 0.8-1.3 % Mg, 0.3-0.6 % Mn, 0.2 % Cr, 0.05-0.20 % Ti, 1.5-3 % Cu, 0.1 % Pb, , 0.5 % Zn, 0.02 % Sn, 0.8 % Fe, Al-ост.), содержащем, как следует из его состава, значительное количество кремния. МДО-процесс осуществляли в анодно-катодном режиме на разработанной установке УЭМПО-1 с

использованием силикатно-щелочного базового раствора (дистиллированная вода, 4 г/л Na_2SiO_3 , 2 г/л KOH) и с добавкой в него ШУ с концентрацией C , равной 125, 250, 500 мг/л.

Структурно-фазовое состояние керамических покрытий исследовалось методами рентгеноструктурного и металлографического анализов путем послойного удаления покрытия от поверхности к основе. Рентгеноструктурные исследования проводились на автоматизированном комплексе на базе дифрактометра ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с применением вторичной монохроматизации рентгеновского пучка. Морфология структурных составляющих образцов изучалась на микроскопе МИМ-8. Микротвердость образцов измерялась на поперечном сечении КП на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.196 и 0.49 Н, в зависимости исследуемого участка покрытия.

Обсуждение результатов. Добавление ШУ в электролит приводит к увеличению толщины покрытия и к формированию развитой границы раздела с основой, что можно отметить при сравнении микроструктур немодифицированного покрытия (рис. 1а) и покрытия с добавкой (рис. 1б). На рис. 1в представлены данные рентгенофазового анализа слоя модифицированного КП АК12М2МгН, находящегося на расстоянии 115 мкм от основы. Покрытие состоит в основном из трех модификаций оксида алюминия: высокотемпературная фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, низкотемпературная фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Установлено, что фазовый состав КП в других слоях качественно не отличается, меняется лишь количественное соотношение модификаций оксидов алюминия.

Для образцов с различным содержанием ШУ был проведен сравнительный анализ содержания корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2а). Наличие большего количества фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в модифицированных ШУ покрытиях по сравнению с ее содержанием в покрытиях без добавки свидетельствует о повышенной энергии микроплазменных процессов, т.к. для образования этой фазы необходима более высокая температура (1450 К). В слое 30...70 мкм введенный ШУ обеспечивает повышение содержания корунда, что приводит к наличию высоких значений микротвердости в этой же области (рис. 2б). Плавное снижение микротвердости по мере к поверхности покрытия объясняется увеличением пористости и содержанием низкотемпературных модификаций оксида алюминия.

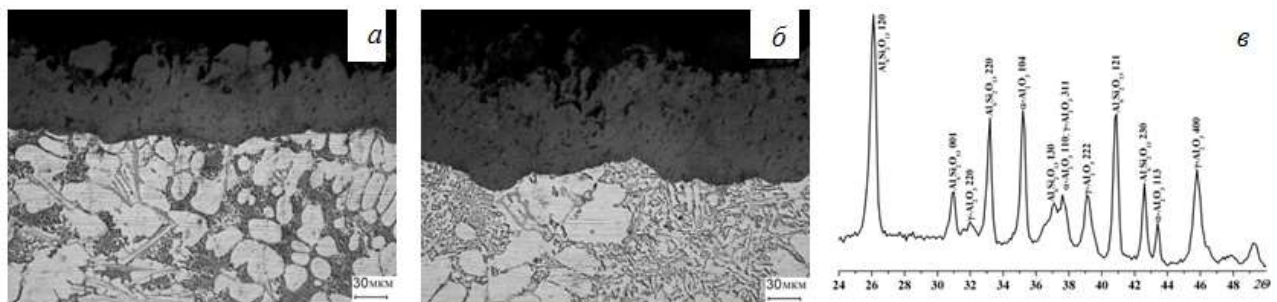


Рис. 1. Микроструктура КП АК12М2МгН с различной степенью насыщения структурами шунгитового углерода (а – без добавок, б – 500 мг/л) и дифрактограмма КП АК12М2МгН ($C_{\text{ШУ}}=500$ мг/л) (в)

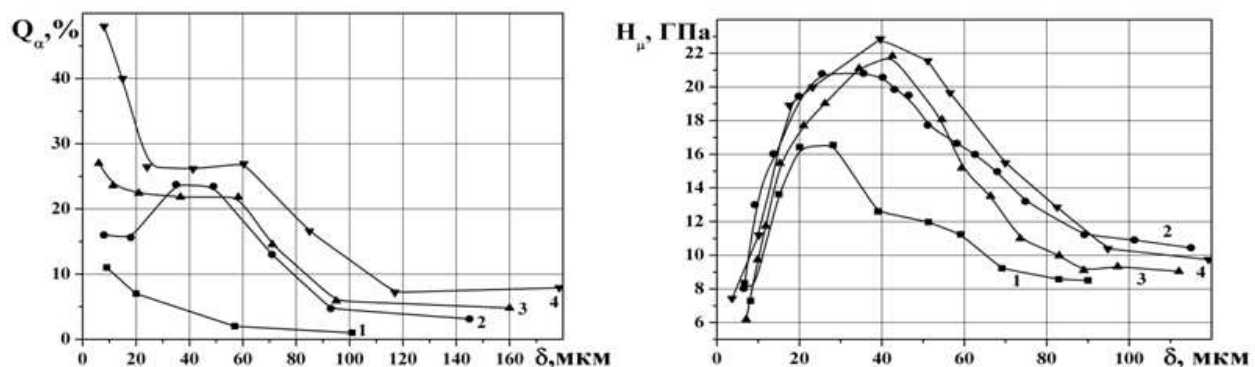


Рис. 2. Распределение содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и микротвердости по толщине для КП АК12М2МгН (1 – без добавок, 2 – 125 мг/л, 3 – 250 мг/л, 4 – 500 мг/л).

Выводы. В результате проведенных исследований было выявлено, что введение шунгитового углерода в рабочий раствор приводит к интенсификации процесса микродугового оксидирования и повышению прочностных свойств керамических покрытий. Характеристики керамического покрытия на сплаве АК12М2МгН в значительной мере определяется концентрацией ШУ. Добавление ШУ обеспечило увеличение толщины модифицированных покрытий на сплаве

AK12M2MgH в 1.5-1.8 раз. Достигнуто повышение содержания высокотемпературной модификации оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и изменение значения микротвердости с 16 ГПа для покрытия без добавок до 20...23 ГПа с добавлением ШУ. Оксидокерамические покрытия, сформированные с добавлением шунгитового углерода концентрацией 500 мг/л, обладают наилучшими свойствами и фазовым составом.

Автор выражает благодарность научному руководителю, Комарову Александру Ивановичу, и ведущему научному сотруднику, Комаровой Валентине Иосифовне, за помощь в выполнении данных исследований.

Литература:

1. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками // П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларус.навука, 2011. – 527 с.
2. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь [и др.] ; под общ. ред. П. А. Витязя. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 381 с.
3. Витязь, П.А. Особенности формирования износостойких слоев на поверхности модифицированного фуллеренами МДО-покрытия при трении / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова, Т.А. Кузнецова // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 4. – С. 313-325.
4. Витязь, П.А. Формирование защитных покрытий, модифицированных наноразмерными алмазо-графитовыми частицами / П.А. Витязь, В.И. Жорник, А.И. Комаров // Наноструктурные материалы: материалы Третьей междунар. науч. конф. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 261.
5. Комаров, А.И. Синтез композита керамика-шунгитовый наноуглерод / А.И. Комаров, В.И. Комарова, Н.Н. Рожкова, С.С. Рожков, М.С. Карабань // Наноструктурные материалы: материалы Третьей междунар. науч. конф. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 298.
6. Комаров, А.И. Интенсифицирование микроплазменных процессов под воздействием шунгитового наноуглерода в процессе формирования керамических покрытий на сплавах алюминия/ А.И. Комаров, В.И. Комарова, Н.Н. Рожкова, П.С. Золотая // Графен: молекула и 2d-кристалл: материалы Первой Российской конф. – Новосибирск, 2015. – С.139.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ **Киселева М.С.**

*Россия, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Mariya_Kiseleva90@mail.ru*

Наноразмерные материалы в последние годы привлекают внимание исследователей благодаря своим особым физическим и химическим свойствам. В связи с широким спектром их применения в технологии и в анализе необходимо развитие новых способов получения таких материалов. Новым перспективным способом получения и модифицирования наночастиц является микроволновый синтез, который обеспечивает высокую однородность условий образования материалов (рис.1) [1] и вследствие этого - их физико-химических характеристик.

Цель данной работы заключалась в разработке новых подходов к получению высокотехнологичных магнитных сорбционных материалов с применением микроволнового излучения. Возможности разработанных способов показаны на примере синтеза твердофазных экстрагентов. Структура этих материалов обуславливает большую площадь поверхности, высокую емкость, хорошую кинетику извлечения определяемых компонентов, значительные коэффициенты распределения и, следовательно, высокую эффективность концентрирования аналитов, а также весьма широкие возможности регулирования свойств поверхности.

Функционализация поверхности частиц носителя органическими и полимерными веществами с целью получения материалов со структурой «ядро-оболочка» (“core-shell”) позволяет направленно изменять свойства сорбирующей поверхности, регулировать селективность сорбции, а также повышает устойчивость сорбента в различных средах, что важно для практического использования таких материалов [2-4]. Отделение концентрата путем магнитной сепарации (рис. 2 [5]) существенно упрощает анализ.

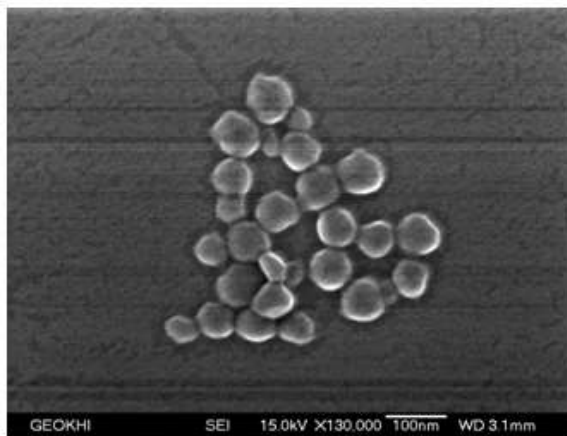


Рис.1. Изображение материала, модифицированного тетраэтоксисилоаном и бромидом цетилтриметиламмонии

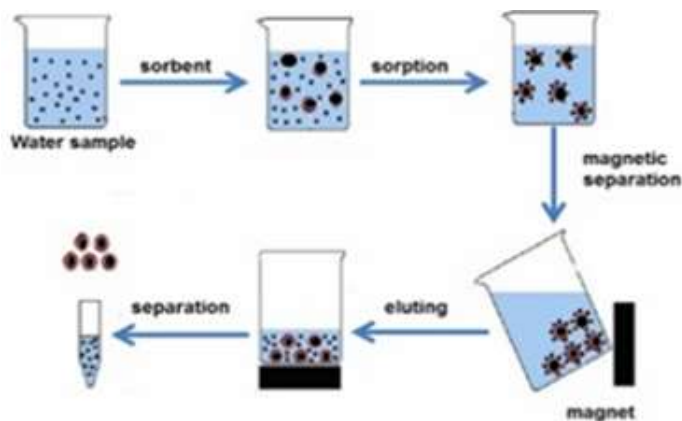


Рис.2. Схема применения поверхностно-модифицированных наночастиц в качестве твердофазных экстрагентов

В наших работах впервые предложена и разрабатывается методология получения магнитных сорбционных материалов под действием микроволнового излучения. В условиях ориентирующего действия электромагнитного поля, а также за счет более воспроизводимых температурно-временных характеристик, в условиях микроволнового синтеза поверхностный слой формируется более упорядоченным (рис.3 [2]). С использованием этого подхода получены сорбенты типа «ядро-многослойная оболочка», предназначенные для одновременного или последовательного концентрирования компонентов различной природы (рис.4) [5].

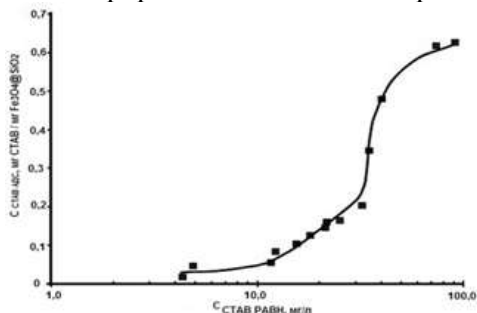


Рис.3. Изотерма сорбции цетилтриметиламмоний бромидом на $Fe_3O_4@SiO_2$

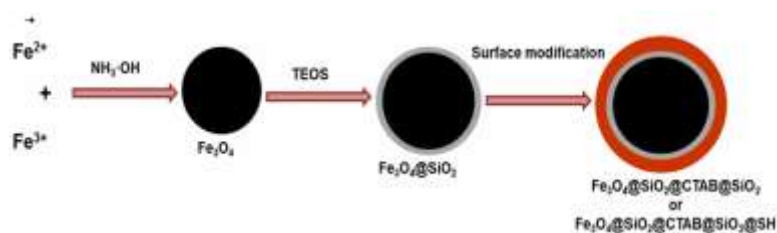


Рис.4. Схема получения наноразмерного магнитного сорбента типа «ядро-многослойная оболочка»

В этом случае появляется практическая возможность использовать один и тот же сорбционный материал для извлечения разных типов экотоксикантов. Избирательность сорбента по отношению к органическим компонентам достигнута за счет последовательной химической функционализации наночастиц магнетита цетилтриметиламмоний бромидом (СТАВ), в результате чего они будут адсорбироваться молекулами СТАВ, и кремнийорганическими полимерами (ТЭОС, МПТЭОС), что обуславливает сорбционные свойства оболочки магнетита по отношению к неорганическим компонентам за счет ковалентно иммобилизованных комплексобразующих групп на поверхности наночастиц. Исследовано влияние условий синтеза на характеристики получаемых частиц (строение, состав, физико-химические свойства), изучены условия формирования модифицирующего слоя для различных типов соединений-модификаторов, получена информация о его структуре и сорбционных свойствах материалов. Установлена возможность эффективного извлечения следовых количеств компонентов как органической, так и неорганической природы в статическом и динамическом режимах. Показана перспективность использования полученных материалов в анализе водных систем со сложной матрицей.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю – зав. лаб. геохимии и аналитической химии благородных металлов института ГЕОХИ РАН, д.х.н. Кубраковой И.В. за поддержку и руководство данной работой.

Список литературы:

1. Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Киселева М.С. Микроволновая подготовка проб в решении геоэкологических задач // Аналитика. 2015 г. 2 (21). С. 100-105.

2. Пряжников Д.В., Киселева М.С., Кубракова И.В. Поверхностно-модифицированный магнитный наноразмерный сорбент для МТФЭ-ВЭЖХ-УФ определения 4-нонилфенола в природных водных объектах // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. №3. С. 220-229.

3. Кубракова И.В., Кошечева И.Я., Пряжников Д.В., Мартынов Л.Ю., Киселева М.С., Тютюнник О.А. Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. №4. С. 378.

4. D. V. Pryazhnikov, I. V. Kubrakova, M.S. Kiseleva, L.Yu. Martynov, I. Ya. Koshcheeva. Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants // Mend. Comm. 2014. V. 24. №. 2. P. 130-132.

5. Kubrakova I.V, Kiseleva M.S. Microwave synthesis of nanosized model substances and sorbtion materials. Application to geochemical research // Geochemistry Int., 2016. №13 (in press).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ Колчина А.С.

*Россия, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
a.kolchina@mail.ru*

Ранее нами было установлено[1], что микроструктура пленок сплава палладия В1 ($Pd_{83}Ag_{17}$), формирующаяся на начальных стадиях роста пленок, в существенной мере определяется рядом внешних параметров. К ним относятся следующие: скорость роста пленки, температура роста пленки, химический состав и морфология поверхности подложки, на которой происходит рост пленок. В данной работе проведено исследование влияния микроструктуры тонких пленок сплава В1 на их взаимодействие с водородом при комнатной температуре с использованием метода измерения электрического сопротивления пленок, данные по кинетическим параметрам выделения представлены в табл. 1.

Табл. 1.

Экспериментальные и расчетные данные по взаимодействию водорода с пленками сплава В1 с различной микроструктурой

Номер образца	Толщина образца, нм	Скорость роста пленки, нм/с	Начальное сопротивление образца, Ом	Растворимость водорода в образце, x , Н/Pd	Константа выделения, K_6 , с ⁻¹
1	2	3	4	5	6
1	50	1,0	345	0,192	0,0023
2	50	1,0	385	0,207	0,0033
3	25	1,0	642	0,234	0,0087
4	25	1,0	622	0,215	0,0075
5	50	0,3	260	0,315	0,0047
6	50	0,3	232	0,280	0,0031
7	25	0,3	492	0,315	0,0171
8	25	0,3	460	0,326	0,0122

Кинетические кривые насыщения образцов пленок сплава при давлении 1 атм. и выделения водорода в среду с парциальным давлением водорода близким к нулю могут быть аналитически описаны только для случаев, когда эти процессы происходят в пределах существования одной фазы. В данном случае такие оценки делались для взаимодействия водорода с α -фазой сплава палладия. Анализ кинетических данных показал, что процесс выделения водорода из α -фазы сплава при указанных условиях лимитируется диффузией водорода в объеме зерен исследуемых тонких пленок. В силу малой толщины пленок и большого коэффициента диффузии водорода в β -фазе сплава процесс насыщения водородом происходил за очень короткие времена, что не позволило получить значимых величин констант насыщения. Величина концентрации водорода, полученная в работе как равновесное значение из кривых насыщения и соответствующая растворимости водорода в β -фазе сплава палладия В1 при давлении 1 атм, существенно ниже, чем для крупнозернистых или монокристаллических образцов.

В литературе было показано, что из-за отличия свойств материала (структурных или термодинамических) в приграничных областях и в теле зерен таких материалов наблюдается

снижение величины β_{\min} и, следовательно, величины β_1 , по сравнению с крупнозернистым материалом или монокристаллом. При этом, чем меньше размер кристаллической части зерна, тем больше область приграничного материала в единице объема материала пленки и, следовательно, больше обсуждаемый эффект. Такая зависимость прослеживается и для образцов, представленных в таблице 1, из которой видно, что более высокая скорость роста пленки сплава В1 соответствует меньшему значению растворимости водорода (образцы 1,2 и 5,6). Подобное поведение растворимости приводит к заключению, что большая скорость роста пленки сопровождается формированием зерен меньшего размера, чем при более низких скоростях роста.

Однако, еще одной из возможных причин снижения растворимости водорода в нанокристаллических пленках, осажденных при больших скоростях роста пленок, может быть различие в свойствах межзеренных прослоек, формирующихся при разных скоростях роста пленок. Например, такое возможно, если они различаются по величине абсорбционной емкости приграничных слоев, которые в осажденных при больших скоростях пленках обладают меньшей абсорбционной емкостью по отношению к водороду.

Анализ данных по кинетике выделения водорода позволяет достаточно надежно указать на следующие эффекты. Для двух образцов различной толщины, например, $h_1=50$ нм и $h_3=25$ нм отношение значений констант выделения равно:

$$K_6(h_3)/K_6(h_1) = 3,78 \cdot 0,30 \quad (1)$$

и для $h_7=25$ нм и $h_5=50$ нм отношение констант выделения равно:

$$K_6(h_7)/K_6(h_5) = 3,64 \cdot 0,30, \quad (2)$$

что с точностью экспериментальной ошибки дает соотношения:

$$K_6(h_3)/K_6(h_1) \sim (h_1/h_3)^2 = 4 \text{ и } K_6(h_7)/K_6(h_5) \sim (h_5/h_7)^2 = 4. \quad (3)$$

Отмеченная экспериментальная зависимость величины отношения констант выделения от отношения размеров образцов подобная (3) однозначно указывает на диффузию атомов водорода в α - фазе как лимитирующую стадию процесса выделения водорода из образца сплава В1.

Отношение констант выделения для двух образцов одинаковой толщины (как 25 нм так и 50 нм), но полученных при скоростях напыления пленок сплава В1, отличающихся по величине в 3.33 раза, например $1,0$ нм/с и $0,3$ нм/с, равно:

$$K_6(1,0)/K_6(0,3) = 2,0 \quad (4)$$

Полученные в эксперименте константы скорости выделения водорода из образцов выращенных при больших скоростях осаждения пленок при напылении, превышают в два раза значения констант выделения в пленках, полученных при меньших скоростях напыления. Поскольку ранее[1] нами было показано, что большей скорости осаждения пленок сплава В1 соответствует более крупнозернистая кристаллическая структура тонких пленок, то из полученных в данной работе данных можно сделать следующее заключение. Лимитирующей стадией процесса выделения водорода из образцов сплава является диффузия водорода в пленке сплава, а наиболее вероятными путями диффузии является диффузия по объему кристаллического зерна.

А так же с помощью метода измерения электрического сопротивления в процессе насыщения и выделения водорода из пленок сплава палладия было показано, что диффузионные характеристики и растворимость водорода в исследуемых пленках главным образом определяются микроструктурой полученных пленок, как нами и было ранее предположено[2].

1. А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, В.Г. Еременко, Ю. А. Касумов, А.С. Колчина, Экспериментальные исследования начальных стадий роста тонких пленок сплава Pd-Ag, Поверхность, 2015, №2, с. 34-38.

2. А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, А.С. Колчина Взаимодействие тонкопленочных структур сплава Pd-Ag с водородом. Поверхность. – 2015. - №6. – с.35-40.

Выражение благодарности

Выражаю свою глубокую благодарность за помощь в выполнении работы своему научному руководителю д.ф.-м.н., проф. Вяткину Анатолию Федоровичу и с.н.с. Волкову Владимиру Тимофеевичу.

Работа частично выполнялась за счет средств гранта РФФИ № 13-02-12426-офи_м2.

ВЛИЯНИЕ ЗОЛЯ SnO₂ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ

Конаков А. О.

Республика Беларусь, БГУ, artjom7777@rambler.ru

Медные покрытия на стали, полученные методом электрохимического осаждения, находят применение в основном в качестве подслоя для дальнейшего нанесения никелевых, хромовых, серебряных и других покрытий с целью повышения их адгезии и защитной способности. Хорошую защитную способность медные покрытия имеют только в том случае, если они беспористые. При наличии пор коррозия основного металла протекает через поры в ускоренном режиме вследствие образования гальванопары медь-железо. Адгезия металлических покрытий зависит как от чистоты и морфологии поверхности металла подложки, так и от его устойчивости по отношению к процессам коррозии и контактного восстановления (цементации) металла, осаждаемого из используемого электролита. В гальваностегии медные покрытия применяются для защиты стальных изделий от цементации [34, с. 114-115, 0 с 396]. Медные покрытия также находят применение при создании искробезопасных инструментов [0].

Исходя из вышеперечисленных сфер применения, медные покрытия должны обладать как можно меньшим количеством пор, состоять из плотно упакованных мелких зерен и иметь максимально ровную поверхность. Одним из путей модификации свойств покрытий (механических, коррозионных) является введение в электролит дисперсных частиц, таких как углеродные нанотрубки, алмазы, оксиды некоторых металлов. В результате осаждения из электролитов-суспензий или коллоидных электролитов образуются композиционные покрытия металл-дисперсная фаза [0]. В работе [Ошибка! Источник ссылки не найден.] было показано, что добавка наночастиц SnO₂ в виде золя в пирофосфатный электролит меднения позволяет получать на изделиях из алюминия мелкозернистые плотные покрытия, а также на начальных стадиях их формирования в значительной мере предотвращает коррозию металла подложки в электролите.

В настоящей работе медные покрытия получали электрохимическим осаждением на изделия из электрохимически полированной стали [0] марки 08кп в гальваностатическом режиме. Использовали пирофосфатный электролит в присутствии добавки золя диоксида олова или в его отсутствие при комнатной температуре. Оптимальная плотность тока составляла 0,5 А/дм².

По данным элементного EDX анализа содержание наночастиц SnO₂ в покрытиях не превышает 1%. Выявлено, что в результате электрокристаллизации меди в присутствии коллоидных частиц образуются покрытия, состоящие из значительно более мелких и плотноупакованных зерен меди (рис. 1). Так, средние размеры зерен меди составляют 0,4 мкм в отсутствие и 0,2 мкм в присутствии наночастиц SnO₂. Размеры наиболее крупных зерен в последнем случае не превышают 0,5 мкм против 0,8 мкм в отсутствие золя в электролите.

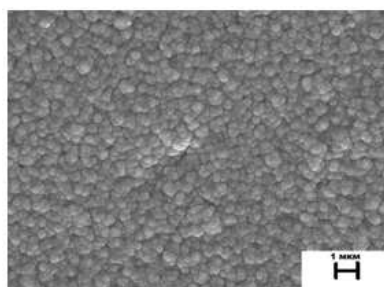
Коррозионные испытания образцов стали с нанесенными покрытиями продемонстрировали их повышенную защитную способность при осаждении в присутствии золя. Унос массы образцов в 10 % растворе H₂SO₄ при наличии покрытий Cu-SnO₂ на 25% меньше, чем медных покрытий, осажденных в отсутствие золя.

Экспериментальным путем в условиях сухого трения был определен коэффициент трения полученных покрытий. Его измеряли на основании данных о силе трения при заданной нагрузке по формуле:

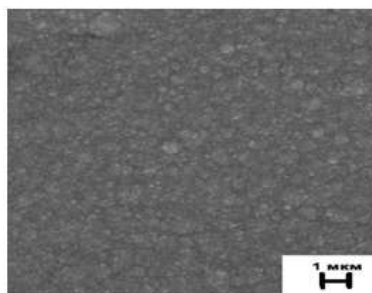
$$\mu = \frac{F_{тр}}{P},$$

где $F_{тр}$ – сила трения скольжения, P – сила, с которой кортелло давит на исследуемую поверхность. В качестве кортелло использовали стальную гирьку массой 100 г. На рис. 2 представлены усредненные результаты измерений.

Значения коэффициента трения для пары медь – сталь обычно составляют 0,11 – 0,36 в зависимости от марки стали [0, 0]. Как видно из рис. 2, значение коэффициента трения для полученных медных покрытий в среднем равно 0,22, а композиционных – 0,12, то есть почти в два раза больше. Этот факт, по-видимому, может быть обусловлен тем, что частицы SnO₂, включаясь в покрытие, играют роль сухой смазки, как в работе [0]. Кроме того, важную роль играет такая особенность покрытий, осажденных в присутствии золя SnO₂, как их мелкозернистость и плотность упаковки зерен.



а



б

Рис. 1. Фотографии поверхности медных (а) и композиционных (б) покрытий на стали, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

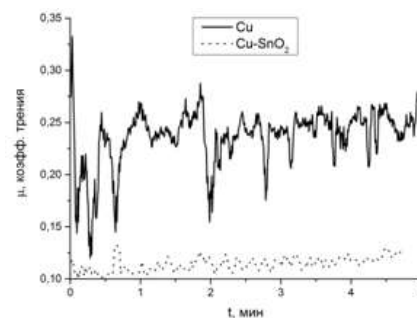


Рис. 2. Усредненное значение коэффициента трения по результатам трех опытов

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д. х. н. профессору Воробьевой Т. Н., а также к. х. н., доценту Черенде Н. Н. за оказанную помощь при измерении коэффициента трения.

Список литературы:

1. Картер В. И. Металлические противокоррозионные покрытия: Пер. с англ. – Л. Судостроение, 1980. – 168 с.
2. Прикладная электрохимия. Изд. 2-е, пер. и доп. Под редакцией Н. Т. Кудрявцева. М., «Химия», 1975. – 552 с.
3. Омедненный инструмент искробезопасный / /НПО «Спецоборудование». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.specudm.ru/production/catalog_4/vspomogatelnoe_oborudovanie/omednennii_instrument.html
4. Целуйкин В. Н., Корешкова А. А., Неверная О. Г., Целуйкина Г. В., Соловьева Н. Д. Электроосаждение и свойства цинковых композиционных покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013– Т.15, №4, с. 466-469
5. Насонова Д. И., Воробьева Т. Н., Позняк С. К. Электрохимическое осаждение покрытий Cu-SnO₂ на алюминий. Сб. статей Свиридовские чтения вып. 9. 2013. С. 121–131.
6. Hocheng H., Kao P. S., Chen Y. F. Electropolishing of 316L Stainless Steel for Anticorrosion Passivation // JMEPEG. 2001. Vol. 10. P. 414–418.
7. Сыздыкова А. Ш. Трибологические свойства стальных покрытий, легированных медью // MASTER'S JOURNAL, 2015. №2, с. 66-70.
8. Меркулова С. П. Лабораторный практикум по физике: МАДИ, 2008.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СТРУКТУРАХ ТИПА ФЛЮОРИТ UO₂, UN₂, TiN₂ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Корнева М.А.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, marijakorneva@yandex.ru

Известно, что в структурах типа флюорит может наблюдаться суперионный переход при температурах, близких к температурам плавления. С 1990г был проведен ряд экспериментальных и вычислительных работ, которые подтвердили наличие этого перехода в некоторых флюоритах. Характерной чертой данного перехода является резкий скачок теплоемкости и электрической проводимости.

Существует ряд проблем, возникающих при построении теории суперионных переходов. До сих пор остаются открытыми следующие вопросы: является ли суперионный переход фазовым переходом, к какому типу фазовых переходов относится данный переход и каковы необходимые условия существования данного перехода.

В данной работе представлены результаты атомистического моделирования суперионного перехода и плавления в стехиометрических UN₂, UO₂ и TiN₂. Для динитрида урана суперионный переход возможен только в метастабильном состоянии, а в диоксиде урана и дигидриде титана – в равновесных состояниях. Для последних двух соединений были получены температурные

зависимости концентраций дефектов в кислородной и водородной подрешетках соответственно, а так же скачки теплоемкостей и коэффициента теплового расширения при суперионном переходе. Были получены РТ-диаграммы для всех трех соединений. Было показано, что суперионный переход в стабильной области может быть описан соотношением Эренфеста. Изучена возможность описания суперионного перехода в рамках теории фазовых переходов второго рода. Рассмотрены необходимые условия существования суперионного перехода.

Благодарность за помощь в выполнении работы выражается научному руководителю к.ф.-м.н., С. В. Старикову.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НОВОЙ АУСТЕНИТНОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Костина В.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, vskostina@yandex.ru

При изготовлении структурного немагнитного материала, сварка является одним из наиболее часто используемых методов для соединения высокоазотистых аустенитных нержавеющей сталей. Во время сварки, необходимо избежать потери азота, которые могут привести к снижению механических свойств и коррозионной стойкости, возникновению пористости азота. Дефекты, такие как пористость и усадочные трещины, могут быть преодолены путем использования подходящего присадочного материала, разработки режимов и способов сварки.

Изучали сварные соединения (СС) горячекатаного листового проката стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, толщиной 10 и 20 мм, сваренного проволоками Св-09Х16Н25М6АФС и Св-10Х20Н18М3АФС [1]. Их химический состав приведен в таблице 1, параметры режимов сварки - в таблице 2. Из листового проката толщиной 10 и 20 мм в результате сварки по указанным режимам были получены бездефектные (по данным рентгеноструктурного контроля) СС.

В СС проката 10 мм (СС-2/10) отсутствует ярко выраженная зона термического влияния (ЗТВ) сварного шва. К линии сплавления (ЛС) примыкает зона относительно мелких зерен (10-40 мкм), имеющая ширину 100-200 мкм. У СС проката 20 мм (СС-1/20 и СС-2/20) наблюдается ЗТВ сварного шва, в которой прошла первичная рекристаллизация с образованием мелких равноосных зерен, причем непосредственно около ЛС под воздействием термического цикла сварки прошла собирательная рекристаллизация. В этой части ЗТВ сформировались более крупные равноосные зерна аустенита.

Микрорентгеноспектральным анализом определяли содержание основных легирующих элементов (ЛЭ) в различных участках СС-1/20 и СС-2/20 (см. табл. 3). Химический состав основного металла (ОМ) на расстоянии 8 - 10 мкм от ЛС соответствует марочному составу стали 04Х20Н6Г11М2АФБ. В некоторых участках металла оплавленных зерен на ЛС отмечены небольшие изменения в концентрации Cr, Mn, Ni. В сварном шве (СШ), на расстоянии 10-30 мкм от ЛС, начинается постепенное приближение химического состава металла к составу сварочной проволоки (снижается содержание Mn, растет содержание Ni и Mo, в СС-1/20 также снижается содержание Cr). На расстоянии ~130 и ~240 мкм от ЛС зафиксировано соответствие состава металла СС химическому составу сварочной проволоки.

Таблица 1

Химический состав основного металла и металла сварочных проволок

Марка	Химический состав, % масс (Fe – и примеси – остальное)										
	C	N	Si	Cr	Ni	Mn	Mo	V	Nb	S	P
04Х20Н6Г11М2АФБ	0,05	0,47	0,15	19,0	7,2	10,6	1,3	0,13	0,15	0,004	0,014
Св-09Х16Н25М6АФС (СС-1)	0,12	0,15	0,9	16,0	23,5	3,3	5,8	0,80	-	0,007	≤0,015
Св-10Х20Н18М3АФС (СС-2)	0,12	0,15	0,9	20,0	16,2	3,1	2,8	0,80	-	0,007	≤0,015

Таблица 2

Параметры режимов сварки, вид СС

Вид проката/ Марка сварочной проволоки	Маркировка сварного соединения	Способ сварки
Прокат 20 мм / Св-09Х16Н25М6АФС	СС-1/ 20	«Режим 1» Сварка проволоками Ø 1,2 мм в защитной газовой смеси М21. Сила сварочного тока $I_{св} = 200-220 \text{ А}$. Напряжение дуги $U_d = 24-28 \text{ В}$ Разделка кромок под сварку – х образная.
Прокат 20 мм / Св-10Х20Н18М3АФС	СС-2/ 20	
Прокат 10 мм/ Св-10Х20Н18М3АФС	СС-2/ 10	«Режим 2» Сварка ручная дуговая электродами марки ЭА-868/20, Ø4 мм. Сила сварочного тока $I_{св} = 140-160 \text{ А}$. Напряжение дуги $U_d = 24 \div 28 \text{ В}$. Разделка кромок под сварку – х образная

В СС-1 с применением Св-09Х16Н25М6АФС были обнаружены зоны заметной пористости по границам зерен аустенита (размер пор 20-100 нм, длина зон до 7-10 мкм). Иногда появлению пор сопутствует появление частиц избыточного нитрида или карбонитрида типа Cr_2N . В СС-2 с применением Св-10Х20Н18М3АФС пористость отсутствовала.

Предел текучести разрывных образцов СС-2/10 выше предела текучести ОМ проката 10 мм и металла сварочной проволоки (табл.4). Более высокая прочность металла СС возможно достигается за счет значительного измельчения структуры в зоне ЛС (размер литых зерен на ЛС 4 мкм, тогда как в ОМ – от 50 до 100 мкм). Наиболее высокая твердость в СС отмечена на ЛС ($\text{HV}_{50} = 330-360$), затем она убывает в ряду: ЗТВ (305-315) → ОМ (270-290) → СШ (250-270). Характеристики пластичности разрывных образцов СС, 10 мм, ниже характеристик пластичности, определенных отдельно на ОМ, 10 мм, и металле сварочной проволоки. Это связано с наличием включений, прежде всего – крупных частиц в металле СШ.

Таблица 3

Обобщенные данные по содержанию основных ЛЭ [1]

Сварное соединение	Особенности содержания ЛЭ на участке металла в СС		Начало (1) и конец (2) зоны пере- ходного химического состава (от ОМ к металлу сварочной проволо- ки), расстояние в мкм от ЛС
	Участок: ОМ (> 8 - 10 мкм от ЛС)	Участки ОМ, примы- кающие к ЛС	
04Х20Н6Г11М2АФБ/ Св-09Х16Н25М6АФС	% ЛЭ соответ- ствует марочному составу	% Cr, Mn понижен примерно на 0,5	~10 мкм (1); ~130 мкм (2)
04Х20Н6Г11М2АФБ/ Св-10Х20Н18М3АФС		% Mn понижен, % Ni повышен	~40 мкм (1); ~240 мкм (2)

Таблица 4

Механические свойства разрывных образцов СС-2/10, сварочной проволоки и ОМ различных партий при 20°C [1]

Вид металла	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCV, Дж/см ²
СС-2, прокат 10 мм, образцы 1 и 3 (в составе рабочей части больше металла проволоки Св-10Х20Н18М3АФС)	570; 570	790 790	24; 23	33; 30	- -
СС-2, прокат 10 мм, образец 2.	650	820	14	23	-
Проволока Св-10Х20Н18М3АФС	530	770	33	55	107,5
Прокат 10 мм	465	854	57	71	195

По работе были сделаны следующие выводы.

1. Чем выше ток сварки, тем больше размер ЗТВ при сопоставимой толщине проката.
2. Сварные соединения имеют высокую ударную вязкость и прочность, в т.ч. за счет выделения наноразмерных частиц нитридов хрома, являющихся препятствием для движения дислокаций.
3. Наиболее высокую твердость имеет металл на ЛС, затем она убывает в ряду ЗТВ → ОМ → СШ. Соответственно, при приложении растягивающей нагрузки формирование шейки начинается от ЛС вглубь СШ, а разрушение происходит по СШ.
4. Для сварки предпочтительно использовать сварочную проволоку с более низким содержанием никеля - Св-10Х20Н18М3АФС. С её применением можно получать высокопрочные безпористые СС с пределом текучести 530 МПа.

Литература:

1. М.В. Костина, С.О. Мурадян, Г.Ю Калинин, О.В. Фомина, Е.Н. Блинова, В.С. Костина. Структура и свойства толстолистовых сварных соединений новой аустенитной азотистой стали для работы в условиях высоких статических и знакопеременных нагрузок, коррозионной среды // С-Пб, Вопросы материаловедения, 2015, №1(81), 95-107.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., М.В. Костиной.

АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ, СПОСОБНЫЕ К ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Котов А.Д.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», kotov@misis.ru

Сверхпластическая формовка (СПФ) представляет большой интерес для производства деталей сложной формы в авиационной, автомобильной, а также других отраслях промышленности [1]. Метод СПФ обеспечивает возможность изготовления деталей сложной формы с чрезвычайно большими степенями общей и местной деформации за одну технологическую операцию, а также сокращает количество стыков и швов в конструкции и гарантирует высокое качество с минимальной дополнительной обработкой поверхности. Однако, основным сдерживающим фактором промышленного применения СПФ, являются низкие скорости сверхпластической деформации, реализуемые в известных алюминиевых сплавах.

Большинство алюминиевых сплавов, имеющие хорошие показателями сверхпластической деформации, не обладают высокой прочностью при комнатной температуре. В то же время высокопрочные алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu проявляют сверхпластичность при низких скоростях - около 10^{-4} с^{-1} , либо имеют сложную схему получения листовых заготовок для сверхпластической формовки, включающую дополнительные отжиги, значительную степень холодной деформации и высокоскоростной нагрев до температуры рекристаллизационного отжига. [2]

В настоящей работе были исследованы сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu, дополнительно легированные эвтектикообразующими добавками, такими как Fe и Ni, с целью получения крупных частиц микронного размера Al_3Ni и Al_9FeNi , а также малыми добавками Zr для получения дисперсных частиц. В результате термомеханической обработки исследуемых сплавов получили листы со структурой естественного композита с бимодальным распределением частиц по размерам. Дисперсные частицы Al_3Zr , имеющие наноразмеры, сдерживают статическую рекристаллизацию при нагреве до температуры сверхпластической деформации (СПД), а крупные частицы фазы, образованной никелем, являясь центрами зарождения новых зерен, обеспечивают равномерную рекристаллизацию в процессе СПД. Также в работе показано, что для формирования микрозеренной структуры и проявления сверхпластичности помимо бимодального распределения частиц по размерам также обязательно наличие сильнолегированного твердого раствора. В случае малолегированного твердого раствора в сплавах исследуемой системы затруднена рекристаллизация во время нагрева, а также начальной стадии сверхпластической деформации. Увеличение содержания как Zn, так и Mg в алюминиевом твердом растворе способствует формированию более мелкого зерна, снижению напряжения течения, увеличению показателя скоростной чувствительности m и росту значений относительного удлинения.

В результате выполнения работы разработан новый алюминиевый сплав [3], обладающий высокими прочностными характеристиками при комнатной температуре: $\sigma_{0.2} = 520 - 590 \text{ МПа}$, $\sigma_b = 570 - 610 \text{ МПа}$, также высокими показателями СПД: относительным удлинением до 1100% при скоростях $10^{-2} - 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, что на несколько порядков превышает скорости известных промышленных высокопрочных алюминиевых сплавов. Показана возможность получения сверхпластического состояния разработанного сплава при использовании традиционных для промышленности технологических операций – отжига с последующей горячей прокаткой без применения холодной прокатки, что позволяет реализовать изготовление сверхпластических полуфабрикатов повышенной толщины или полуфабрикатов для объемной штамповки.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов д.т.н., проф. В.К. Портному, к.т.н., доц. А.В. Михайловской.

1. Williams J.C., Starke E.A. Acta Materialia, V.51, 2003, p. 5775–5799.

2. Xu C., Dixon W., Furukawa M., Horita Z., Langdon T.G. Materials Letters, V.57, 2003, P. 3588–3592.

3. Патент РФ № 2491365. Сверхпластичный сплав на основе алюминия.

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДЕКОРИРОВАННЫХ ТОНКИМИ ПОКРЫТИЯМИ ОКСИДА ХРОМА, ОКСИДА ЖЕЛЕЗА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Кремлев К.В.

Россия, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, k Kremlev@mail.ru

Гибридные материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и неорганических соединений в виде оксидов металлов представляют собой новый класс функциональных материалов, которые в последнее время вызвали огромный интерес в связи с наличием у них уникальных механических, фотохимических, каталитических, сенсорных и других свойств. Вместе с тем, наличие у МУНТ превосходных механических и электрических свойств, делает их идеальными строительными блоками композиционных наноматериалов. Благодаря своему обширному применению, особенно перспективными являются композиционные материалы на основе оксидов железа, хрома и алюминия. Таким образом, актуальным является синтез наноразмерных наполнителей для создания нанокомпозитов на основе оксидов данных металлов.

С целью создания новых наноструктурированных гибридных материалов на основе МУНТ, поверхность которых декорирована тонкими покрытиями оксида хрома, оксида железа и оксида алюминия, была спроектирована и построена экспериментальная МOCVD установка синтеза. Также, для осуществления синтеза были разработаны технологические режимы осаждения наноразмерных покрытий оксидов металлов. В качестве исходных прекурсоров осаждаемых на поверхность МУНТ покрытий использовались ацетилацетонат хрома, ацетилацетонат железа и ацетилацетонат алюминия.

Конструктивно установка состоит из кварцевого объема-ампулы и двух высокотемпературных печек. Определенную навеску МУНТ помещают в специальном контейнере, сделанном из стальной сетки, в центральной зоне реакторе – в зоне пиролиза ацетилацетоната необходимого металла. На дно кварцевого реактора в специальной ампуле загружается определенная навеска ацетилацетоната металла. Через боковой отвод реактора производится откачка реактора перед пиролизом металлоорганического соединения, и откачка продуктов пиролиза во время осаждения покрытия оксида металла.

Синтезированные нанокристаллические структуры были исследованы с помощью широкого набора физико-химических методов анализа, среди которых термогравиметрия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и электронная микродифракция.

Разработанный метод позволил получить гибридные наноматериалы $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{МУНТ}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{МУНТ}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{МУНТ}$. Варьирование параметров синтеза позволило получить указанные гибридные материалы с различными морфологическими характеристиками – толщиной покрытия (от 10 до 100 нм), сплошностью покрытия (островковое или сплошное) и степенью кристалличности (кристаллическое или аморфное) покрытия оксидов металлов на поверхности МУНТ. Управление структурой получаемых гибридных наноматериалов позволяет влиять на их физические свойства еще на этапе синтеза, что является важным преимуществом для использования наноматериалов в различных областях науки.

Автор выражает благодарность Кеткову С.Ю., Обьедкову А.М., Каверину Б.С., Семенову Н.М.

Работа выполнена в рамках проекта 14-13-00832 «Физико-химические закономерности формирования новых функциональных наноматериалов и супрамолекулярных систем на основе металлокомплексов, фуллеренов и углеродных нанотрубок.», поддержанного Российским научным фондом.

ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПОРЫ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН

Кулькова В.В.

Россия, филиал Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт» в г. Волжском, hotaru@list.ru

Рассмотрим зернограничное проскальзывание в ультрамелкозернистом и нанокристаллическом материале, содержащем протяженные цилиндрические поры как в тройных стыках зерен, так и на участке границы между ними. Под действием внешнего сдвигового напряжения $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$, действующего вдоль границы перпендикулярно образующим пор, происходит взаимное смещение зерен так, что в поре образуется ступенька размера u . Здесь σ_0 – амплитуда напряжения, ω – циклическая частота, t – время.

Возникающий по обе стороны от ступеньки градиент химического потенциала приводит к возникновению диффузионного потока вещества, который приводит к изменению геометрии поперечного сечения поры и сглаживанию ступенек. Следующее за этим изменение поверхностной энергии поры приводит к возникновению сдвигающей силы в границе $F = -\frac{3\gamma_0 z u}{4a}$ и появлению

внутреннего напряжения $\sigma_1 = -\frac{3\gamma_0 u}{4al}$ для поры шестиугольным сечением, где γ_0 – удельная

энергия свободной поверхности, a – сторона многоугольника, l – длина границы между тройными стыками, z – длина образующей поры. Взаимное смещение зерен ограничивается тройными стыками. Характер деформации в стыковых порах подобен дислокационному, что позволяет предположить там наличие сверхдислокаций с удаленными цилиндрическими областями ядер радиуса a и векторами Бюргера противоположного знака, равными смещению u . Сдвиговое напряжение такого диполя в сегменте противоположно приложенному внешнему напряжению и определяется суперпозицией напряжений двух краевых дислокаций.

Внутреннее напряжение на границе является суперпозицией эффективного напряжения диполя стыковых пор σ_{ef} и N внутренних пор: $\sigma_{ex} = \sigma_{ef} + \sigma_1 = -Bu$, где $B = \frac{G}{\pi(1-\nu)l} \ln \frac{l}{a} + \frac{3\gamma_0(N+1)}{4al}$.

Здесь G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона.

Скорость межзеренного проскальзывания определяется суммой напряжений дислокационного диполя, пор и внешнего приложенного напряжения. В приближении линейной вязкости границы скорость проскальзывания определяется полным напряжением на границе с учетом внешнего и имеет вид: $v = \frac{i\omega l \sigma_0}{\sqrt{(Bl)^2 + \omega^2}} e^{i(\omega t - \varphi)}$, где I – подвижность границы по отношению к проскальзыванию

(обратная вязкость).

Внутреннее трение определяется известным выражением $Q^{-1} = \Delta W / 2\pi W$, где $W = \sigma_0^2 V / 2G$ – максимальная упругая энергия в зерне объемом V , и имеет вид $Q^{-1} = \frac{GS}{VB} \cdot \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$, где

$$\tau = I^{-1} \left(\frac{G}{\pi(1-\nu)l} \ln \frac{l}{a} + \frac{3\gamma_0(N+1)}{4al} \right)^{-1} \text{ - время релаксации.}$$

Полученное выражение для внутреннего трения описывает дебаевский пик. В случае если граница зерен не содержит несплошностей, то в приведенных выражениях следует N считать равным 0.

Высота пика внутреннего трения имеет прямо пропорциональную зависимость от размера зерен материала и существенно больше у нано- и субмикроструктурных материалов.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., доценту Кулькову В.Г

ВОДОРОДНОЕ УСИЛЕНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧНОСТИ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Кутепов С.Н.

*Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
kutepov.sergei@mail.ru*

Охрупчивающее воздействие водорода было открыто во второй половине XIX века французским ученым Сен-Клер Девилем и его помощником инженером Кайтэ при обследовании сталей используемых для изготовления артиллерийских орудий, однако лишь в XX веке изучению этого явления было уделено пристальное внимание отечественных и зарубежных ученых. Несмотря на систематические исследования проблема взаимодействия систем металл-водород остается открытой в связи с разнообразием подходов и методик к оценке охрупчивающего воздействия водорода и водородсодержащих сред. Не в полной мере разработана проблема низкотемпературного водородного растрескивания сталей, применяемых при многопроходной сварке, что сказывается на отсутствии единых рекомендаций по оптимизации данного процесса. Так же на первый план выходят проблемы хранения и транспортировки водорода в связи с его применением в качестве альтернативного вида топлива.

Рост числа теоретических и экспериментальных исследований, посвященных установлению общих закономерностей и механизмов водородного охрупчивания способствует развитию различных гипотез и теорий, описывающих данный процесс. Критический анализ работ [1-3] позволил выделить три общепринятых механизма водородного охрупчивания металлов и сплавов: 1) механизм индуцированной водородом атомной декогезии (HEDE-механизм); 2) механизм индуцированной водородом локальной пластичности (HELP-механизм); 3) механизм образования хрупких гидридов.

К настоящему времени наиболее полно изучены первый и третий механизмы. Разработка HELP-механизма является на сегодняшний день наиболее актуальной задачей, связанной с неоднозначностью наблюдений процесса разрушения на микро- и макроуровнях, что не позволяет сформировать единую теоретическую картину наблюдаемых явлений. Действие HELP-механизма применимо, как для водорода, находящегося в твердом растворе, так и для газообразного водорода. В общем случае механизм водородного усиления локализованной пластичности состоит в следующем: из-за гидростатического напряжения в материале диффундирующий водород может достигать высокой концентрации в зонах локализации (концентрации) напряжений, таких как концы трещины. Увеличение подвижности дислокаций является результатом экранирующего эффекта, вызванного свободным водородом в металлической матрице, который формирует атмосферу вокруг дислокаций и приводит к уменьшению энергии взаимодействия с препятствиями. Энергия активации для водорода обычно составляет порядка от 10 до 50 кДж/моль [5], что позволяет формировать атмосферы и двигаться с дислокациями в интервалах температур, где наблюдается охрупчивание. Таким образом, в отличие от других атмосфер растворенного вещества, когда дислокации движутся, водородные атмосферы могут перемещаться вместе с ними. Таким образом, существует взаимодействие между дислокациями и дефектами, которые включают в себя соответствующие атмосферы. Кроме того, так как водород остается мобильным в процессе взаимодействия конфигурации атмосфер реагируют на поля напряжений всех упругих дефектов, участвующих во взаимодействии. Так, например, видно, что при приближении двух дислокаций друг к другу их водородная атмосфера переконфигурирует себя, и концентрация водорода в каждой точке отвечает на сумму полей напряжений обоих дислокаций; происходит переконфигурация, которая приводит к понижению энергии всей системы. В результате, дислокации могут перемещаться при более низком уровне напряжений, что вызывает локализованное разупрочнение материала в областях с высокой концентрацией водорода, например, в непосредственной близости от вершины трещины. Увеличение скорости движения дислокаций из-за водорода наблюдалось для винтовых, краевых и смешанных дислокаций в полосах скольжения, и вдали от других дислокаций.

В этом случае, процесс разрушения представляет собой весьма локализованный процесс пластического разрыва, а не хрупкости. Это противоречит здравому смыслу, так как другие аргументы говорят, что макроскопическая пластичность ограничена началом обширной локализованной пластичности и поддерживается микроскопическими наблюдениями. Так, например, фрактографическое исследование водородного охрупчивания металлов, таких как Ni и Fe, выполненное авторами работ [4, 6] с помощью просвечивающей электронной микроскопии показывает обширные локализации пластической деформации вдоль поверхностей разрушения.

Данное противоречие может быть снято если учесть, что распределение водорода может быть весьма неоднородным при приложении нагрузки. С макроскопической точки зрения данный тип разрушения является «хрупким». Изменение пластической деформации вплоть до полного разрушения образца будет минимальным, несмотря на высокую степень локальной пластичности. Процесс, наблюдается в чистых металлах, твердых растворах высокопрочных сплавов, в дисперсионно-твердеющих сплавах, γ' -упрочненных сплавах, в ОЦК, ГЦК и ГПУ кристаллических структурах. Несмотря на то, что исследователи данного вида хрупкости сходятся в том, что присутствие водорода повышает пластичность в вершине трещины и приводит к разрушению, подходы к описанию данного эффекта значительно, отличаются. Так Линк рассматривает данное явление в качестве поверхностного эффекта в то время как Бирнбаум учитывает влияние водорода диффундировавшего в объем материала.

В случае ряда металлов эффекты от присутствия водорода усиливаются за счет сегрегации примесей на границах зерен. Так, например, синергетические эффекты сегрегации примесей, таких как S и P на границах зерен снижают фугитивность водорода, а также уменьшают количество водорода, необходимого для зарождения межкристаллитного разрушения.

Все это свидетельствует о том, что подробное описание связи между воздействием водорода на поведение дислокаций, локализацию скольжения и водородную хрупкость недостаточно развито и остается серьезной проблемой, решение которой может быть осуществлено с помощью описания кинетики процесса водородного охрупчивания, а также с помощью многоуровневого моделирования процессов деформации и разрушения.

Автор выражает благодарность д.т.н., проф. Сергееву Н.Н и д.т.н., проф. Гвоздеву А.Е. за консультации при выполнении работы.

Список литературы

1. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов / Б. А. Колачев. – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.
2. Мурзагулова Р. И. Механизм водородного растрескивания – обзор [Электронный ресурс] / Р. И. Мурзагулова, Р. И. Харисов, А. А. Якушева // Наука-RASTUDENT.RU. – 2014. – №5. – Режим доступа: <http://nauka-rastudent.ru/5/1443/>. (дата обращения: 14.05.16).
3. Нагорных И. Л. Молекулярно-динамическое моделирование поведения системы железо-водород при деформировании: автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Нагорных Иван Леонидович. – Ижевск, 2011. – 20 с.
4. Eastman, J. Hydrogen effects in nickel embrittlement or enhanced ductility? / J. Eastman, T. Matsumoto, N. Narita, F. Heubaum, H. K. Birnbaum // in Proc. of Int. Conf. on Hydrogen in Metals, I. M. Bernstein and A. W. Thompson, eds. – AIME: New York, 1980. – P. 397-409.
5. Hirth J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel / J. P. Hirth // Metall. Trans. – 1980. – V. 7. – N. 6. – P. 861 – 890.
6. Matsumoto, T. Direct observations of enhanced dislocation mobility due to hydrogen. / T. Matsumoto, J. Eastman, H.K. Birnbaum // Scr. Met. 15, 1981. – P. 1033–1037.

СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ ТОЛСТОЛИСТОВОГО МАТЕРИАЛА ПОЛУЧЕННОГО СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ

Лата А. Н.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, aleksej.lata@mail.ru

В этой работе были произведены эксперименты по получению прочного соединения сваркой взрывом стальных пластин толщиной 25 мм по угловой схеме за один прием.

Для получения качественного соединения стальных пластин нужно, чтобы угол соударения лежал в диапазоне 7 – 15°. Поэтому во всех экспериментах расчетный угол соударения достигался путем варьирования высоты заряда с неизменными скоростями контакта и соударения. Путем замера угла соударения по реостатной методике было установлено, что реальный угол соударения пластин толщиной 25 мм составляет 2°, и является недостаточным для получения соединения. Для того чтобы увеличить его была применена угловая схема соударения, а установочный угол выбрали 5°.

В качестве материала для исследования были выбраны листы из стали 14Г2АФ размерами 200x500 мм, по периметру метаемой пластины приваривались нависания шириной равной высоте заряда. Из средней части полученной пластины вырезалась полоса шириной 25 мм, из которой в направлении распространения фронта детонации поочередно вырезались образцы для шлифов и испытаний на отрыв слоев.

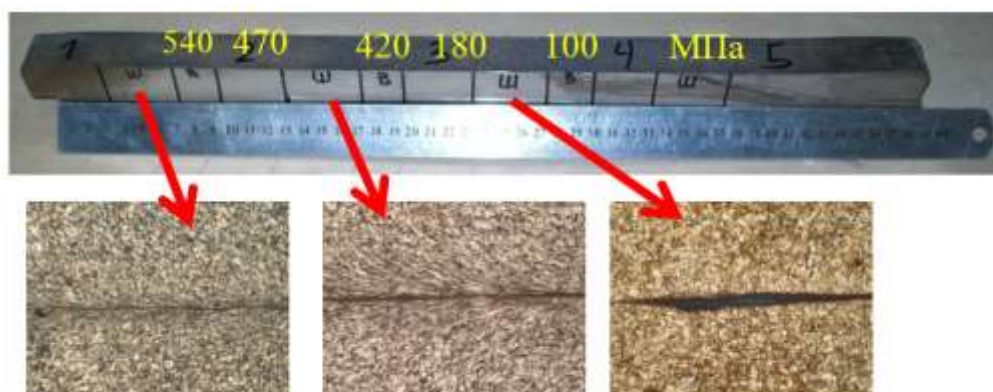


Рис. 1. Структура зоны соединения и прочность на отрыв слоев по длине толстолистового биметалла 25 + 25 мм

Анализ микроструктур показан на рис. 1, что на начальном участке зоны соединения от 40 до 200 мм происходит интенсивное пластическое течение в приконтактной области и практически достигается равнопрочность. В дальнейшем в связи с ростом сварочного зазора происходит увеличение энерговыделения на границе соединения, и появляются участки расплавов. Следствием чего является резкое снижение прочности соединения слоев на участке от 200 до 300 мм, а далее и вовсе наблюдается расслоение слоев биметалла до конца образца.

Исходная прочность стали составляет 560 МПа, на участке от 40 до 200 мм образец имеет удовлетворительную прочность 470-420 МПа, а затем прочность снижается до 180 и далее до нуля.

На основе полученных данных можно сделать вывод. Угловая схема позволяет скомпенсировать недостаток угла соударения и получить равнопрочное соединение толстолистового материала, однако по мере удаления от точки инициирования заряда взрывчатого вещества зазор существенно возрастает, приводя к соответствующему изменению условий соударения по длине свариваемой заготовки и анизотропии свойств полученного биметалла, что не приемлемо для получения крупногабаритного толстолистового биметалла. Следовательно, примененная в работе схема требует доработки, возможно за счет снижения скорости точки контакта и соударения по мере продвижения фронта детонации.

Выражение благодарности: Лысак В.И., Кузьмин С.В., Беляков М.О.

СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ И $LaNb_{1-y}W_yO_{4\pm\delta}$ Левина А. А.

Россия, Уральский федеральный университет, la34370@yandex.ru

Сложнооксидные соединения, проявляющие ионную или смешанную проводимость, являются перспективными материалами для использования в качестве электролитов мембран электрохимических сенсоров, газоразрядных мембран и конверторов, компонентов топливных элементов, каталитических материалов и т.д.

В последнее время наибольший интерес вызывают сложные оксиды, кристаллизующиеся в низшей симметрии. Примерами таких соединений являются вещества, отвечающие общей формуле $LnMO_{4\pm\delta}$, где Ln = редкоземельный элемент (РЗЭ), М = пятивалентный металл (Ta, V, Nb). Для данного типа соединений характерна кристаллизация в тетрагональной сингонии (структура шеелита) при высоких температурах, и в моноклинной сингонии (структура фергусонита) при низких температурах. Полиморфный переход осуществляется при преодолении температурного порога со значением около 490°C – 550°C в зависимости от способа получения соединения. Замещение катионов в сложных оксидах типа $LnMO_{4\pm\delta}$ осуществляется с целью модифицирования

проводящих свойств и может быть реализовано по двум механизмам: замещение в подрешетку А (редкоземельного элемента); замещение в подрешетку В (пятивалентного катиона). Допирование подрешетки La успешно осуществлено для ряда редкоземельных элементов и элементов ПА подгруппы. При этом внедрение акцепторных допантов (Ca, Sr) приводит к увеличению протонной проводимости образцов. Ниобаты лантана, допированные вольфрамом (допирование в подрешетку В), выделяются среди прочих составов благодаря своим высоким проводящим характеристикам и наличию малоизученной несоразмерно модулированной структуры.

Целью настоящей работы является получение сложных оксидов состава $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ ($x=0.1-0.9$) и $LaNb_{1-y}W_yO_4$ ($y=0.01-0.3$), уточнение областей гомогенности, определение структурных и электропроводящих особенностей твердых растворов.

Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии в несколько стадий с промежуточным помолом реакционной смеси и применением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Были использованы следующие исходные компоненты: La_2O_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , WO_3 . Конечная температура составила $1150^\circ C$ для $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ и $1400^\circ C$ для $LaNb_{1-y}W_yO_4$. Фазовый состав контролировали методом РФА.

Для серии $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ во всей исследованной области концентраций образуются твердые растворы на основе либо ниобата лантана $LaNbO_4$, либо ниобата висмута $BiNbO_4$, что обусловлено близостью ионных радиусов замещающих друг друга ионов. Область существования моноклинной модификации $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ ограничена составом с $x=0.3$ (пр. гр. $I2/b$), триклинная (на основе ниобата висмута) находится в диапазоне $0.775 \leq x \leq 0.9$ (пр. гр. $P-1$). В средней области концентраций обе фазы присутствуют совместно.

В изученном концентрационном интервале твердые растворы $LaNb_{1-y}W_yO_4$ кристаллизуются в различных модификациях. При $y=0.01-0.15$ существует моноклинная модификация ниобата лантана (пр. гр. $I2/b$). При увеличении содержания вольфрама до $y=0.2-0.3$ твердые растворы кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр.гр. $Ima2$). У большинства образцов обнаружены дополнительные рефлексy, появление которых может быть результатом формирования несоразмерно модулированной моноклинной фазы (рис. 1), симметрия которой ниже, чем симметрия матричной структуры $LaNbO_4$. Например, при концентрации допанта $x=0.08$ после длительных отжигов образцов (32 часа) на конечной температуре синтеза на рентгенограмме образца номинального состава $LaNb_{0.92}W_{0.08}O_{4.04}$ присутствуют линии как не модулированной, так и модулированной структуры. Причем чем меньше время отжига, тем большее количество фазы с модулированной структурой может быть обнаружено.

Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов, для которых на последней стадии синтеза применен длительный отжиг. Обнаружено, что при предполагаемом возникновении несоразмерно модулированной структуры и найденном структурном переходе из моноклинной сингонии в орторомбическую, изменение каждого параметра претерпевает резкий скачок.

Для анализа устойчивости различных модификаций ниобата лантана на примере $LaNb_{0.90}W_{0.10}O_4$ проведен высокотемпературный РФА в интервале температур $30-900^\circ C$. При анализе температурной зависимости параметров элементарной ячейки образца выявлено, что низкотемпературная моноклинная модификация при нагреве выше $\sim 500^\circ C$ переходит в тетрагональную модификацию.

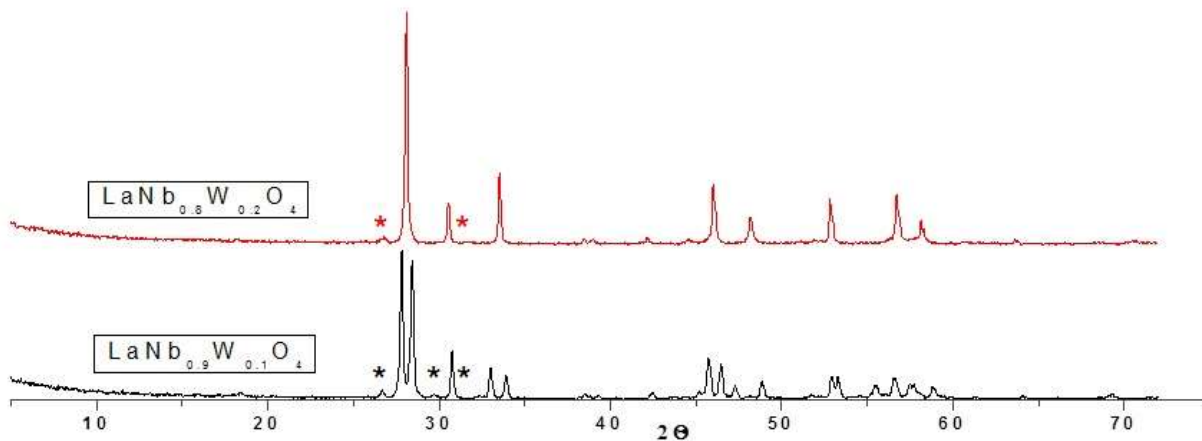


Рис.1 Дифрактограммы образцов с модулированной структурой (звездочками отмечены сверхструктурные линии)

Оценен размер частиц полученных порошков и КТР спеченных материалов. Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне 1100-700°C в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек для различных температурных областей. В исследуемой температурной области на кривой импеданса чаще всего разрешаются один или два полукруга, характеризующие сопротивление образца и электродные процессы. По данным импедансной спектроскопии построены температурные и концентрационные зависимости общей проводимости образцов. Величина проводимости и общий вид зависимостей чувствительны к содержанию вольфрама и висмута в образцах. Наблюдается рост значения электропроводности твердых растворов с ростом содержания допанта при всех температурах и изменение энергии активации проводимости (рис.2). Как следует из структурных исследований, изменение величины наклона температурной зависимости проводимости ниобата лантана при изменении температуры, скорее всего, обусловлено характерным для соединения фазовым переходом из моноклинной в тетрагональную структурную модификацию. При этом с ростом содержания вольфрама наблюдается снижение температуры перехода, что согласуется со структурными исследованиями, и уменьшение энергии активации проводимости.

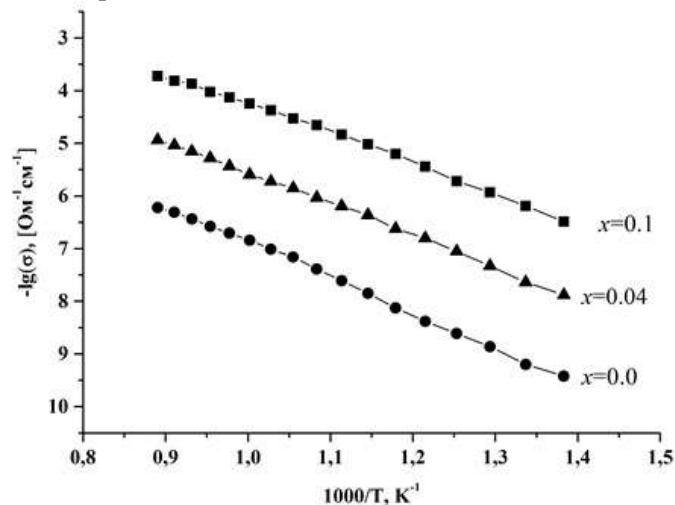


Рис.1 Температурные зависимости электропроводности твердых растворов $\text{LaNb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{4+\delta}$

Благодарности. Автор благодарен своим научным руководителям и коллегам: к.ф.-м.н. Петровой С.А., к.х.н. Буяновой Е.С., к.х.н. Морозовой М.В., асп. Каймиевой О.С., студентке 2 курса Богдан Н.О. за помощь в подготовке образцов, проведении исследований и обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 16-33-00390 «Синтез, структура и совместимость сложных оксидов на основе ниобатов и манганитов висмута-лантана».

НЕОДНОРОДНЫЕ ПО СОСТАВУ МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ СПИНОДАЛЬНОМ РАСПАДЕ

Ломаев С.Л.

Россия, ФТИ ИпрО РАН, lomayev@bk.ru

Значительная часть металлических материалов, используемых в технике, получают методами, основанными на широком использовании явления распада. Свойства сплавов теснейшим образом связаны с их кристаллической и субмикроструктурной структурами. Морфология структуры во многом определяется термодинамическими и кинетическими факторами, при которых идет распад. Процессы распада широко применяются при обработке сталей, чугунов, сплавов на основе алюминия, титана и меди [1].

Одним из наиболее важных видов распада, как для теоретического изучения, так и для практического использования является спинодальный распад [2]. С развитием современных методов получения нанокристаллических материалов спинодальный распад приобретает особую значимость. Например, объемные наноструктурированные материалы, получаемые методом механосплавления,

представляют собой пересыщенные твердые растворы, которые при термических воздействиях также распадаются по спинодальному механизму.

Спинодальный распад чаще всего встречается при быстром охлаждении или закалке с дальнейшим отпуском [3]. В этом случае высокотемпературное однородное состояние становится сильнонеравновесным. Вблизи спинодали расслоения находится область критических явлений. Эта область представляет собой достаточно узкую область на диаграмме фазовых состояний (рис.1).



Рис. 1. Схематическое изображение фазовой диаграммы бинарного расслаивающегося твердого раствора.

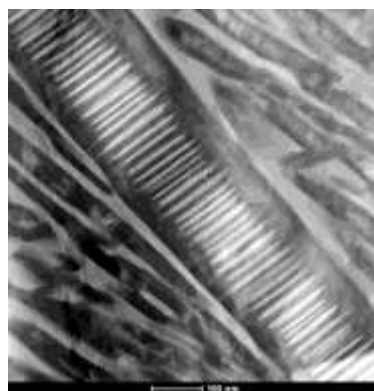


Рис.2. Картирование по элементам при распаде титанового сплава VT16 (Ti,Al) с выделенной области. Энергодисперсионный анализ. Состояние образца после отжига при 873 К в течение 2 часов.

Данные получены С.С. МАНОХИНЫМ, М.Б. ИВАНОВЫМ, г.Белгород

При температурах ниже спинодали однородное состояние высокотемпературной фазы абсолютно неустойчиво. Поэтому здесь процессы ее эволюции могут значительно отличаться от процессов, протекающих в критической области. Прежде всего, это связано с большой неопределенностью в выборе равновесных и метастабильных состояний системы и возможной блокировкой процессов диффузии при пониженных температурах.

Образующиеся в процессе спинодального распада промежуточные метастабильные состояния могут обладать целым рядом необычных физических свойств из-за высокой степени неоднородности химического состава. Поскольку критические явления связаны с резким и аномально высоким ростом флуктуаций термодинамических параметров твердого раствора, при спинодальном распаде становятся возможными явления резкого изменения различных физических свойств материала при изменении температуры и давления. В частности, могут возникать резкие изменения механических свойств материалов, приводящие к явлениям вязко-хрупкого перехода, скачки электросопротивления и т.п. Учет подобных явлений необходим при создании конструкций, эксплуатируемых в широком интервале термомеханических нагрузок.

Понимание физической природы или физических особенностей процессов спинодального распада могло бы позволить использовать это явление в качестве эффективного метода получения новых, в том числе наноструктурированных, материалов со сложной морфологией в практически неограниченном объеме материала. Вместе с тем это дало бы новые возможности прогнозирования процессов разрушения материалов и конструкций при возникновении явлений хрупко-вязкого перехода. Однако на сегодняшний день в описании процессов спинодального распада существует ряд недостатков физического характера, которые приводят к серьезным противоречиям теоретических моделей с фундаментальными основами теории структурно-фазовых превращений и критических явлений.

В наиболее общем виде суть этих недостатков сводится к тому, что при теоретическом анализе процессов спинодального распада игнорируются метастабильные состояния твердых растворов, которые играют определяющую роль в кинетике релаксационных процессов в области сильного переохлаждения. При этом существование данных состояний наблюдается экспериментально. Возникающие при таком подходе противоречия между экспериментом и теорией негативно сказываются на разработке методов управления явлением спинодального распада при его практическом использовании.

Целью настоящей работы ставилась разработка физически обоснованной теоретической модели спинодального распада, согласующейся с общими положениями теории структурно-фазовых превращений и критических явлений, которая способна не только объяснить имеющиеся

экспериментальные данные, но и служить основой для разработки методов управления явлением спинодального распада при его практическом использовании.

Теоретическое исследование проблемы методами статистической физики, проведенное в данной работе, доказало возможность существования равновесных и метастабильных состояний у бинарных твердых растворов в области сильных переохлаждений. Такие состояния представляют собой специфические фазы, у которых сохраняется тип решетки от высокотемпературной фазы, но при этом наблюдаются периодическое распределение концентрации примесных атомов внутри кристаллической решетки (рис.2), названные *K*-структурами [3].

Период модуляций концентрации находится в зависимости от температуры переохлаждения образца. В данной работе найдено аналитическое выражение, описывающую данную зависимость в изотропном приближении для бинарного раствора:

$$k_c \approx \frac{\sqrt{2}}{r_0} \left\{ \frac{T_0 - T}{T_0} + \bar{c}(1 - \bar{c}) \frac{T}{T_0} \sqrt{\frac{\gamma}{N}} \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где k_c – значения волнового вектора, определяющего период модуляции, r_0 – радиус первой координационной сферы кристаллической решетки, \bar{c} – средняя концентрация примеси, T – температура образца, T_0 – температура спинодали (Рис.1), γ – не зависящая от переменной c_k постоянная порядка единицы.

В рамках разработанной теоретической модели спинодальный распад трактуется как многоэтапный процесс, первый этап которого всегда заключается в переходе системы от высокотемпературной фазы к *K*-структурам. Дальнейшие этапы могут отличаться в зависимости от условий распада. Например, в местах максимальной концентрации примесных атомов в *K*-структуре может происходить образование зародышей новой фазы с иной кристаллической решеткой.

Список литературы:

1. Гуляев А.П. *Металловедение*. – М.: Металлургия, 1977. – 647 с.
2. Binder K., Fratzl P. *Spinodal Decomposition*./ In book: Kostorz G. (Ed). *Phase Transformations in Materials*. Chap. 6. WILEY-VCH, Weinheim- New York- Chichester- Brisbane- Singapore- Toronto. 2001,-P.409-480.
3. Хачатурян А.Г.. *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*. – М.: Наука, 1974. - 384 с.

Выражение благодарности:

Научный руководитель данной работы: д.ф.-м.н. Васильев Леонид Сергеевич.
Работа выполнена в рамках НИР рег. № АААА-А16-116021010085-9.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОСОДЕРЖАЩЕЙ МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 0X15АН4ФД

Лукин Е.И.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, flattop@yandex.ru

Исследования высокопрочных коррозионностойких сталей для кузовов вагонов нового поколения способствуют решению нескольких задач: увеличению безремонтного срока службы кузовов, понижению массы вагонов и исключению необходимости применения специальных защитных покрытий. В настоящее время наиболее широкое применение в вагоностроении нашли углеродсодержащие коррозионностойкие стали типа X18N10T, однако их основным недостатком является сравнительно низкая прочность. Лучшее сочетание механических и технологических свойств может достигаться у экономнолегированных коррозионностойких азотосодержащих сталей типа 0X16АН4, химический состав которых обеспечивает формирование структуры в процессе термической обработки с заданным количеством мартенсита и аустенита, не содержащей δ -феррита, σ -фазы и карбидов хрома.

Температура закалки и последующего отпуска может оказывать значительное влияние на формирование структуры и свойства таких сталей.

Целью настоящей работы было изучение влияния термической обработки на структуру и механические свойства азотосодержащей мартенситно-аустенитной стали 0X15АН4ФД.

Сталь 0X15АН4ФД выплавляли в индукционной печи. Слитки стали $\varnothing 90$ мм ковали при $1150\div 1170^\circ\text{C}$ на заготовки 40×40 мм, температура конца ковки $950\text{--}900^\circ\text{C}$. После ковки заготовки подвергали: горячей прокатке в интервале температур $1050\text{--}950^\circ\text{C}$, закалке и отпуску.

При выборе режимов термической обработки учитывали температуры фазовых превращений при нагреве и охлаждении. По результатам дилатометрического исследования стали 0X15АН4ФД определены температуры начала и конца $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения при нагреве ($A_n = 520^\circ\text{C}$, $A_k = 810^\circ\text{C}$) и начала $\gamma \rightarrow \alpha$ мартенситного превращения при охлаждении ($M_n = 270^\circ\text{C}$).

С увеличением температуры нагрева под закалку от 900 до 1100°C с охлаждением в воде твердость стали 0X15АН4ФД снижается от 43 до 36 HRC, а размер зерна увеличивается от 26 до 83 мкм (рис 4.1а). Значительный рост зерна стали 0X15АН4ФД достигается после нагрева выше 1050°C .

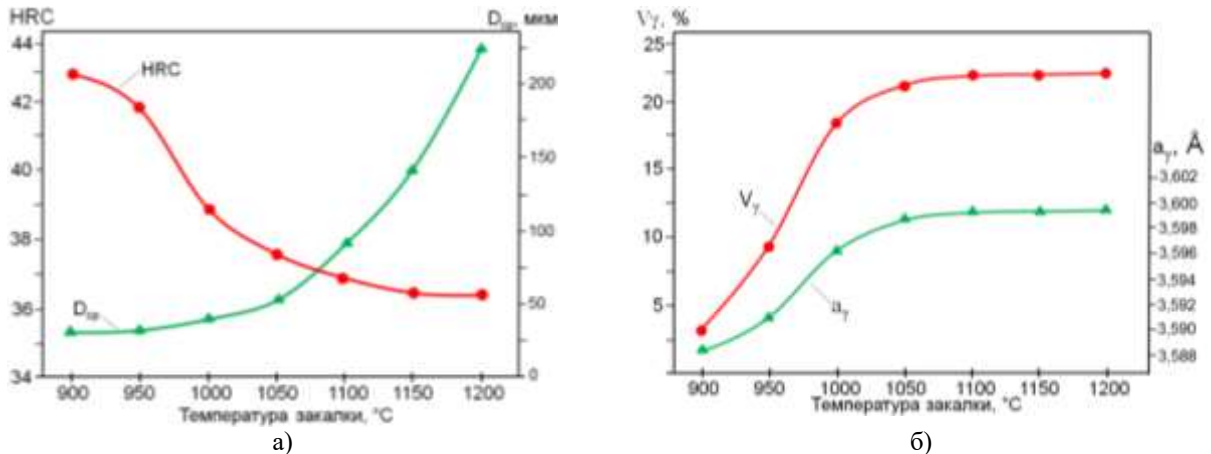


Рис. 4.1 Влияние температуры закалки на твердость и размер зерна (D_{cp}) (а), количество (V_γ) и параметр кристаллической решетки (a_γ) аустенита (б), стали 0X15АН4ФД.

Рентгеноструктурные исследования показали, что снижение твердости исследованной стали с повышением температуры закалки связано с уменьшением количества мартенсита и увеличением количества остаточного аустенита (рис 4.1 б).

Так после закалки от 900°C структура стали 0X15АН4ФД состоит из $\sim 95\%$ мартенсита и $\sim 5\%$ остаточного аустенита. После закалки от 1100°C количество этих фаз в стали 0X15АН4ФД составляет 79 и 21% соответственно. Увеличение параметра решетки аустенита с повышением температуры закалки от 900 до 1050°C (рис 4.2) связано с растворением карбонитридов и переходом азота и углерода в γ -твердый раствор. При дальнейшем повышении температуры закалки выше 1050°C параметр кристаллической решетки не изменяется, что связано с полным растворением карбонитридов хрома. При этом твердость снижается, а размер зерна значительно возрастает (рис. 4.1 а).

С увеличением температуры отпуска от 200 до 400°C в течение 2 часов твердость закаленной от 1000°C стали 0X15АН4ФД (рис. 4.2) возрастает от 42 до 47 HRC. Максимальный уровень твердости (47 HRC) сталь 0X15АН4ФД имеет после отпуска при 400°C в течение 2 часов.

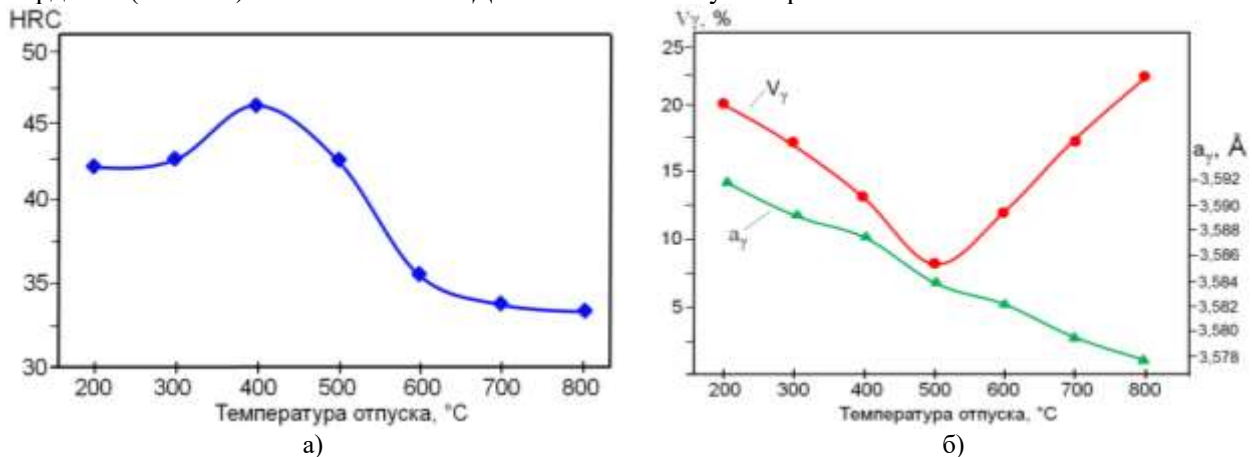


Рис. 4.2 Влияние температуры старения на твердость (а), количество (V_γ) и параметр кристаллической решетки (a_γ) аустенита (б) стали 0X15АН4ФД после закалки от 1000°C .

Рентгеноструктурные исследования показали (рис. 4.4), что у стали 0X15АН4ФД, закаленной от 1000°C, с повышением температуры отпуска от 200 до 500°C уменьшается количество остаточного аустенита.

Увеличение температуры отпуска выше 500°C приводит к увеличению количества аустенита, образовавшегося в результате $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, и как следствие увеличению пластичности и ударной вязкости стали 0X15АН4ФД.

Повышение прочности стали после закалки и отпуска при 300 и 400°C (рис. 4.5) связаны с выделением дисперсных нитридных частиц. Отпуск при температурах 650 и 700°C приводит к коагуляции этих нитридов и как следствие – к снижению прочности.

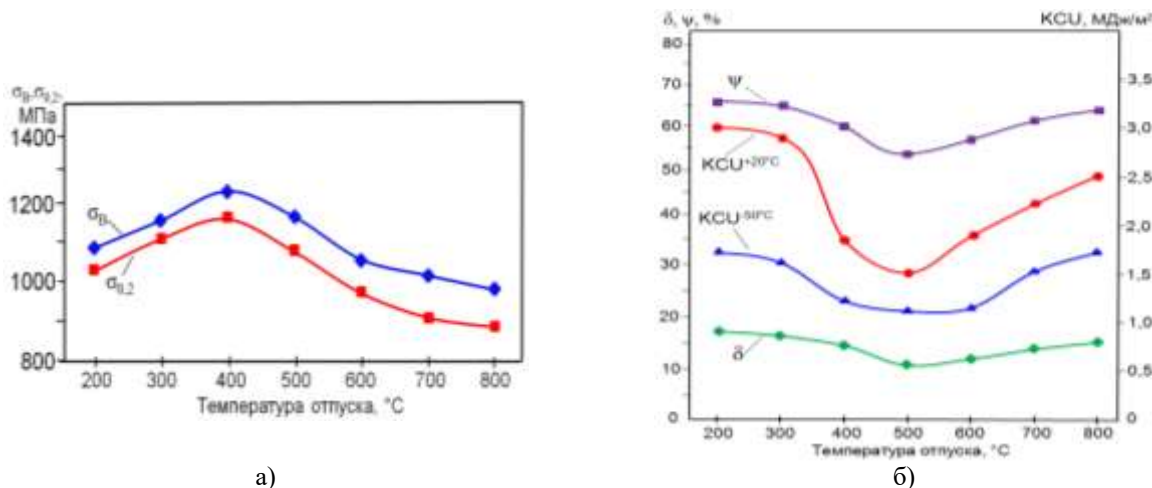


Рис. 4.3 Влияние температуры отпуска на механические свойства закаленной от 1000°C стали 0X15АН4ФД.

Результаты испытаний на растяжение и ударную вязкость новой экономнолегированной никелем стали 0X15АН4ФД показали (рис. 4.3), что эта сталь после горячей прокатки, закалки от 1000°C с последующим отпуском 400°C по уровню статической прочности ($\sigma_{0.2}=1180$ МПа) в 5 раз превосходит применяемые коррозионностойкие стали типа X18Н10Т ($\sigma_{0.2}=240$ МПа).

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Блинову В.М.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКА СТАРЕНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИСПРОЗИЙ И САМАРИЙ

Лукьянова Е.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
helenelukyanaova@gmail.com

Магниеые сплавы являются наиболее легкими металлическими конструкционными материалами и представляют интерес для использования их в авиационной, ракетно-космической и автомобильной промышленности, где снижение веса изделий играет важную роль. Легирование магния редкоземельными металлами (РЗМ) позволяет в значительной степени повысить прочностные характеристики магниевых сплавов при комнатной и повышенных до 300°C температурах. Влияние отдельных РЗМ на магний не одинаково, и целесообразно использовать их различные сочетания, чтобы обеспечить преимущества, характерные для каждого из них. В особенности это относится к совместному введению в магний РЗМ, принадлежащих различным подгруппам, цериевой и иттриевой [1]. В работе исследованы сплавы системы Mg-Dy-Sm (где Dy – элемент иттриевой подгруппы, Sm – элемент цериевой подгруппы) которую можно рассматривать как перспективную для создания новых конструкционных материалов на магниевой основе.

Сплавы для исследования диаграммы состояния Mg-Dy-Sm выплавляли в электрической печи сопротивления в стальных тиглях под флюсом ВИ-2. При проведении плавки Dy и Sm вводились в расплавленный магний в виде предварительно приготовленных лигатур Mg-43%Dy и Mg-30%Sm (здесь и далее масс.%). Согласно химическому анализу состав приготовленных сплавов соответствовал лучевым разрезам с постоянным соотношением %Dy:%Sm равным 5:1 и 1:4. Кроме

того, были приготовлены двойные сплавы Mg-Dy и Mg-Sm, исследовавшиеся одновременно с тройными сплавами. Для приведения сплавов в равновесное состояние они подвергались изотермическим отжигам последовательно при 500, 400 и 300°C с выдержками соответственно 24, 50 и 100 ч. Исследование кинетики старения проводилось на сплавах, содержащих Dy и Sm в пределах их совместной растворимости в твердом магнии в двойных системах. Сплавы гомогенизировали при 515°C в течение 6 ч с последующей закалкой в воде комнатной температуры для получения пересыщенного твердого раствора. Затем следовало старение при температуре 200°C продолжительностью до 128 ч.

Исследования микроструктуры сплавов показали, что в равновесии с магниевым твердым раствором находятся только две фазы $Mg_{24}Dy_5$ и $Mg_{41}Sm_5$ (рис.1), каждая из которых представляет собой соединение соответствующей двойной системы Mg-Dy и Mg-Sm. В оптическом микроскопе обе фазы имели близкую серую окраску, однако фаза $Mg_{24}Dy_5$ как соединение, содержащее большее количество РЗМ, на микроструктуре выглядела темнее (Рис.1а). Поскольку Dy является более тяжелым элементом, чем Sm, то в сканирующем электронном микроскопе соединение $Mg_{24}Dy_5$ отличалась большей яркостью, чем соединение $Mg_{41}Sm_5$ (Рис.1б).

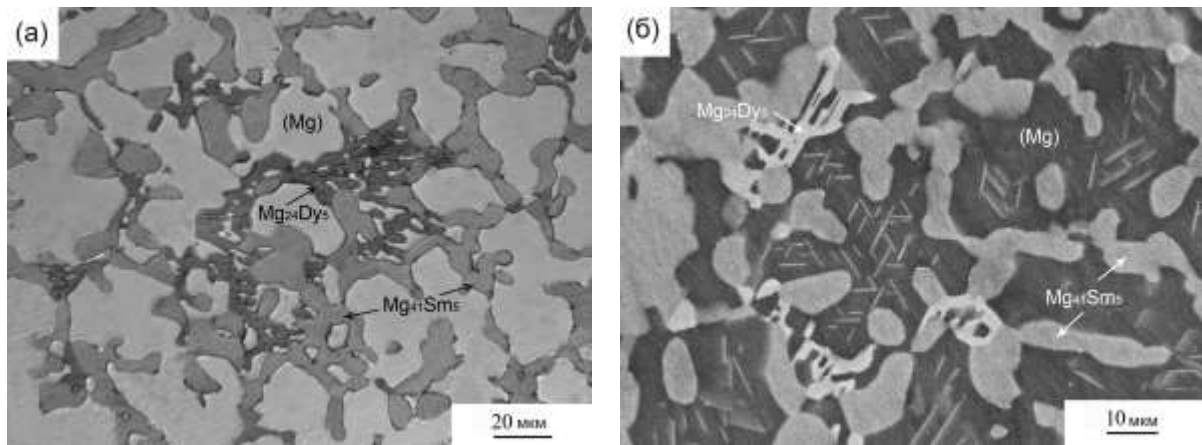


Рис. 1. Микроструктура сплава Mg-14,0%Dy-14,2%Sm после отжига при 500°C, полученная в оптическом микроскопе (а) и после отжига 300°C, полученная в сканирующем электронном микроскопе (б)

С помощью локального рентгеноспектрального анализа было установлено, что Dy растворяется в фазе $Mg_{41}Sm_5$ (до 10,9% при 500°C), замещая Sm, а Sm растворяется в фазе $Mg_{24}Dy_5$ (до 23,9% при 500°C), замещая Dy.

На рис.2 представлены частичные изотермические сечения, построенные с учетом полученных данных по микроструктуре, рентгеновскому спектральному микроанализу и результатам измерения удельного электросопротивления. С понижением температуры область магниевого твердого раствора сужалась, предопределяя возможность образования пересыщенного твердого раствора и его последующего распада в процессе старения, сопровождаемого упрочнением.

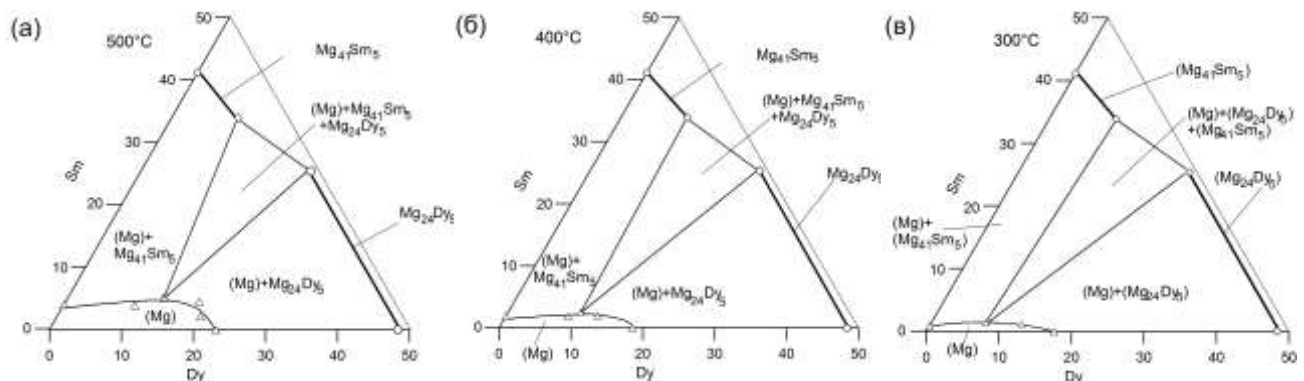


Рис.2. Частичные изотермические сечения диаграммы состояния Mg-Dy-Sm при 500°C (а), при 400°C (б) и при 300°C (в)

На рис. 3 приведены результаты измерения твердости и удельного электросопротивления сплавов в процессе старения при температуре 200°C. Полученные данные показали, что при старении происходит распад пересыщенного твердого раствора на основе магния, сопровождающийся заметным упрочнением. С увеличением содержания Dy эффект упрочнения в

тройных сплавов увеличивался, а максимум упрочнения смещался в сторону больших выдержек. Кроме того, на кривых твердости тройных сплавов становился видным двухстадийный процесс распада, характерный для сплавов иттриевой подгруппы, однако более высокие значения твердости достигались при меньших выдержках старения. Можно отметить, что тройные сплавы при меньшем содержании легирующих элементов имели большее упрочнение, чем двойной сплав с Dy. С увеличением продолжительности старения удельное электросопротивление сплавов уменьшалось, свидетельствуя об обеднении магниевого твердого раствора РЗМ, причем снижение происходило в большей степени в сплавах, содержащих большее количество Dy.

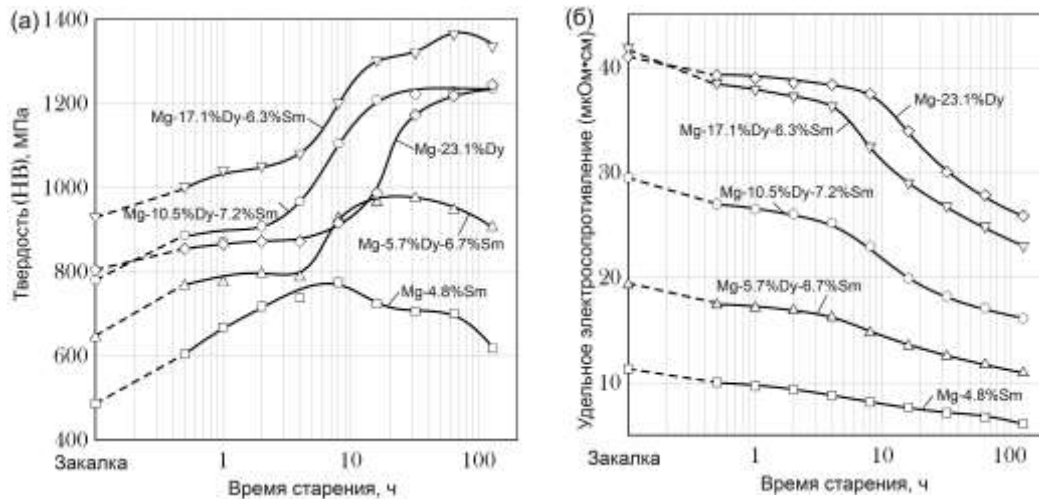


Рис. 3. Твердость (а) и удельное электросопротивление (б) сплавов Mg-Dy-Sm в процессе старения при 200°C

Таким образом, совместное легирование магния Dy и Sm способство большему упрочнению сплавов в процессе старения по сравнению с двойными сплавами и позволяет сократить продолжительность термической обработки для достижения высоких значений прочности.

Список литературы

[1] Rokhlin L.L. Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals. London – New York, Taylor and Francis, 2003. –P. 245.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность лаборатории № 18, Рохлину Л.Л., Добаткиной Т.В., Тарытиной И.Е., Корольковой И.Г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-01531-А).

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ НА ДЕФОРМАЦИЮ ПОЛЗУЧЕСТИ И РАСПУХАНИЕ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ 08X18H10T, ОБЛУЧЕННЫХ В РЕАКТОРЕ БОР-60

Макаров Е.И.

Россия, АО «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Evgeny_m86@inbox.ru

В настоящее время по-прежнему актуальны работы по исследованию закономерностей влияния напряжений на деформацию оболочек твэлов и чехлов ТВС реакторов на быстрых нейтронах и радиационную стойкость толстостенных внутрикорпусных устройств (ВКУ) действующих и разрабатываемых реакторов ВВЭР. В таких исследованиях важно изучать влияние растягивающих напряжений на радиационную стойкость материалов (ползучесть, набухание и др.), а в случае толстостенных конструкций ВКУ и сжимающих напряжений.

Эксперименты по изучению влияния растягивающих напряжений на свойства и структуру материала уже проводились в ОАО «ГНЦ НИИАР», России и в зарубежных странах, но влияние сжимающих напряжений практически не исследовалось [1-3]. Эта слабо изученная задача осталась по-прежнему одной из важнейших в проблеме определения радиационной стойкости материалов оболочек твэлов, чехлов ТВС и ВКУ реакторов ВВЭР и ясно, что существует необходимость и

дальше исследовать влияние сжимающих напряжений на деформацию ползучести и набухание, а также физико-механические свойства и структуру аустенитных сталей.

В настоящей работе приведены результаты исследования радиационной ползучести и набухания, а также результаты исследования микроструктуры газонаполненных образцов сложной формы, облученных в реакторе БОР-60 при температурах облучения 350 и 420°C до различных повреждающих доз.

Проведено сравнение влияния сжимающих и растягивающих напряжений на набухание, параметры вакансионной пористости и ползучесть стали 08X18H10T. Результаты могут быть использованы для проверки моделей влияния напряжений разного типа на радиационные набухание и ползучесть.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Неустроеву В.С. и коллегам Белозерову С.В., Маркелову Д.Е. и Обухову А.В.

Список литературы

1. T. Lauritzen. Irradiation-induced swelling in AISI 316 steel: Effect of tensile and compressive stresses / T. Lauritzen, S. Vaidyanathan, et al. // 13th International Symp. "Radiation-Induced changes in Microstructure". Part 1. – ASTM STP 955. – 1987. P. 101-113;

2. Неустроев В.С., Белозеров С.В., Макаров Е.И., Островский З.Е.. Влияние напряжений на радиационное набухание и деформацию ползучести в сталях X18H10T. Физика металлов и металловедение, Т.110, №4, 2010 г., с. 412-416;

3. Неустроев В.С., Белозеров С.В., Макаров Е.И., Обухов А.В. «Влияние растягивающих напряжений на эволюцию вакансионной пористости в стали X18H10T, облученной реакторе БОР-60». Физика металлов и металловедение, Т.115, № 10, 2014г. – С. 1070-1074.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА КАЧЕСТВО ЛИТЕЙНЫХ СТАЛЕЙ

Маркова Е.В.

Россия, ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, nbfb2@yandex.ru

При кристаллизации после литья сложнолегированных коррозионностойких сталей на железо-хром-никелевой основе формируется значительное количество неметаллических включений. Известно, что наличие неметаллических включений влияет на механические и эксплуатационные характеристики и определяет качество литейных сталей [1,2].

При рассмотрении в отражённом свете под микроскопом Axio Observer. D1m включения имели темно-серый цвет с коричневым оттенком, с блестящей точкой в центре и блестящим отсветом в ореоле. В проходящем свете они были прозрачны, что соответствует показателям принадлежности этих частиц к силикатам Mn.

Микрорентгеноспектральный анализ, проведенный на растровом электронном микроскопе INSPECTS, позволил установить фазовый состав неметаллических включений и идентифицировать их как силикаты марганца $2MnO \cdot SiO_2$.

Частицы силикатов марганца различной формы наблюдали как на границах исходных дендритных кристаллов при затвердевании отливок, так и на границах аустенитного зерна.

Автоматизированный подсчет количества включений силикатов марганца показал, что в различных плавках формируется не только разное количество включений (объемная доля колеблется от 0,4 до 1,5), но и размер этих включений также различен (от 2 до 20 мкм).

Выявлено, что количество включений тефроита (силикат марганца) зависит от содержания кремния и марганца: при минимальной концентрации пары Si-Mn (0,32 мас.% Si и 0,46 мас.% Mn) объемная доля включений практически в 3 раза меньше, чем для плавки с максимальной концентрацией пары Si-Mn (0,61 мас.% Si и 0,7 мас.% Mn).

Результаты фрактографического анализа изломов стали, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390, свидетельствуют, что разрушение носит вязкий характер (рис. 1).

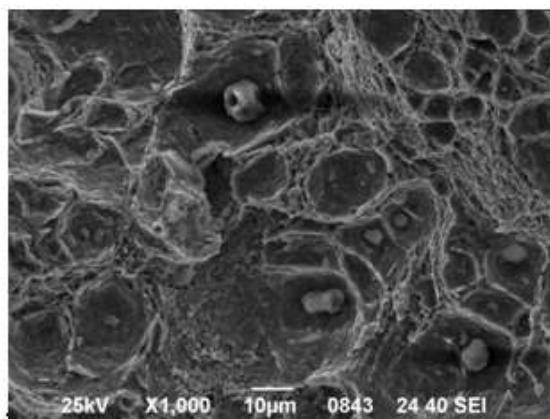


Рис. 1 Поверхность вязкого разрушения исследуемой стали

Включения силикатов марганца расположены на дне ямок, характеризующих вязкий излом стали. Поскольку размер включений составляет более 3 мкм, то именно эти включения обуславливают стадию зарождения вязкого излома [1,2].

Для оценки влияния неметаллических включений на характер разрушения стали были произведены расчеты, которые показали, что существует значительное влияние неметаллических включений на разрушение изделий.

Проведена комплексная оптимизация согласно традиционной методики, путем построения матрицы планирования эксперимента, многофакторная оптимизация, основанная на методе Парето, которая позволила предложить определенное сочетание элементов, входящих в химический состав стали, для получения высоких прочностных характеристик.

Научные руководители: д.т.н., проф. Гринберг Е.М., доц.,к.т.н. Фомичева Н.Б.

Список литературы

1. Гольдштейн М.И., Грачёв С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали: учебник для вузов. М.: Металлургия, 1985. 408 с.

2. Явойский В.И., Крыновский Ю.В. Металлургия стали. М.: Металлургия, 1983. 267с.

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КАРБИДОВ ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТА КАЛЬЦИЯ.

Миросердов П.А.

*Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),
yu_group@ism.ac.ru*

Карбиды хрома обладают высокими твердостью и стойкостью к агрессивным средам при повышенной температуре и материалы на их основе широко используются для получения защитных износо- и коррозионностойких покрытий, а также для изготовления деталей, работающих в экстремальных условиях. Основными отраслями их применения являются авиационная, химическая и металлургическая промышленность. В системе Cr - C, существует большое количество фаз, из которых наиболее важными для практического использования являются Cr₃C₂ и Cr₇C₃ [1].

Для создания данных материалов и их промышленного производства наиболее широко используют методы плавления и высокотемпературной консолидации (спекание и горячее прессование) из смесей металлического порошка и чистого порошка сажи в вакууме при температурах 1800-2200 °С. Большие возможности для создания карбидной керамики имеет самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на горении. СВС-металлургия является одним из базовых вариантов СВС, использующим высокоэкзотермические смеси оксидов хрома, активный восстановитель и углерод. Температура горения таких смесей превышает 3000 – 3500 К, что дает возможность получать все три известных карбида хрома в литом виде. В данной работе, в отличие от предыдущих [2], в качестве хромосодержащего реагента вместо оксидов хрома (Cr₂O₃) и (CrO₃), используемых ранее в СВС-металлургии, будут использоваться хроматы кальция (CaCrO₄ и CaCr₂O₇), имеющие более высокую термическую стабильность.

Для исследования была выбрана схема: $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + n\text{C} \Rightarrow \downarrow\text{Cr}_x\text{C}_y + \uparrow(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$, где количество углерода (n) бралось из расчёта для получения Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , \downarrow - металлическая фаза, \uparrow - оксидная фаза.

Предварительный термодинамический анализ показал, что адиабатическая температура горения основной смеси без добавления углерода составляет 3390 К. Увеличение доли углерода снижает температуру до 2900 К, что все равно выше температуры плавления конечных продуктов синтеза и позволяет получать целевой продукт в литом виде.

Эксперименты проводили в реакторе типа бомба постоянного давления (БПД) объемом 3 литра с окнами из оргстекла для визуального наблюдения и фото, видео фиксации процесса. Начальное избыточное давление инертного газа (N) составляло 5 Мпа. Смесь насыпали в прозрачные кварцевые стаканчики диаметром 20 мм и высотой 50 мм, масса смеси составляла 20 г. Эксперименты на больших массах – до 200 г, проводили в БПД объемом 5 литров не оснащенной смотровыми окнами.

Результаты экспериментов показывают, что смеси горят при всех n, происходит фазоразделение, металлический слиток легко отделяется от оксидного. Проведенный микроструктурный и рентгенографический анализ показал, что металлический слиток состоит из тройного карбида Cr_2AlC . Это значит, что мелкодисперсный порошок углерода участвует в восстановительной реакции и оставшийся алюминий попадает в металлический слиток. Для снижения восстановительной способности углерода, было решено увеличить размер частиц углерода, повысить его долю на 15% и снизить на 15% долю алюминия. В результате этого металлический слиток не успел сформироваться. Для интенсификации процесса горения в смесь добавляли высоко-экзотермическую добавку $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ ($T=4240$ К при 5МПа). Введение добавки позволило значительно увеличить выход металлической фазы и получить продукт необходимого состава.

Литература

1. Мержанов А.Г., Юхвид В.И. СВС - процессы получения высокотемпературных расплавов и литых материалов. Новые материалы и новые технологии. Обзор ВНИИЦентр, 1989, 101 с.
2. Горшков В.А., Комратов Г.Н., Юхвид В.И. Получение литого высшего карбида хрома методом СВС. // Порошковая металлургия № 11, 1992, с. 57-60.

Выражение благодарности. Автор благодарит руководителя Юхвида В.И. и коллег Щукина А.С. и Ковалева И.Д. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00087 мол_а «Высокотемпературный синтез литой карбидной и боридной керамики с использованием хроматов кальция методами СВС-металлургии».

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОИСТОГО АЛЮМОСТЕКЛОПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЧНОГО Al-Li СПЛАВА 1441

Нефедова Ю.Н.

Россия, ФГУП «ВИАМ», nefedovajuls@inbox.ru

Сплав 1441 на базе четверной системы Al-Cu-Mg-Li с дополнительным легированием малыми добавками Zr и Ti относится к Al-Li сплавам второго поколения. Установлено, что сплавы системы Al-Cu-Mg-Li обладают наиболее оптимальным среди алюминий-литиевых сплавов сочетанием прочностных и ресурсных характеристик.

По сравнению с Al-Li сплавами других систем легирования, сплав 1441 обладает наилучшей технологичностью при холодной и горячей деформации. Удачное соотношение основных легирующих элементов при ограничении содержания примесей позволяет получать холоднокатаные листы вплоть до толщины 0,3 мм методом холодной рулонной прокатки, без промежуточных отжигов по технологии, близкой к используемой для производства листов из традиционных алюминиевых сплавов типа дуралюмин Д16ч, 1163 системы Al-Cu-Mg.

Сплав 1441 считается ресурсным Al-Li сплавом, обладая определенными преимуществами по сопротивлению усталости, трещиностойкости перед распространенными традиционными ресурсными сплавами Д16чТ, 1163 системы Al-Cu-Mg (рис. 1), широко применяемыми в качестве обшивочного материала фюзеляжа [1,2]. Поэтому листы (толщиной свыше 0,5 мм) и профили из

сплава 1441 использованы с весовой эффективностью ~ 10 % в конструкции планера самолетов Бе-200, Бе-103.

	d, г/см ³	E, ГПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	K_{C^y} , МПа $\sqrt{м}$ (B=400 мм)	CPTУ, dl/dn мм/кц $\Delta K=31$ МПа $\sqrt{м}$	МЦУ, кц ($\sigma=157$ МПа)
1441T1	2,6	80	≥ 430	≥ 330	$\geq 7,0$	100	1,4	230
Д16чТ	2,8	72	≥ 405	≥ 265	≥ 13	105	1,9	140

Рис.1. Основные свойства листов 1441T1 толщиной 0,5 – 4 мм.

Материал	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	E, ГПа	d, кг/м ³
СИАЛ	635	325	65	2370
GLARE	645	280	57	2470

Рис. 2. Свойства СИАЛ-1441 и GLARE

Имея хороший комплекс эксплуатационных характеристик листов из сплава 1441, сопоставимый с применяющимися листами из сплавов типа дуралюмин и, учитывая высокую технологическую пластичность сплава, которая позволяет получать тонкие листы (0,3-0,5 мм) по традиционной технологии, был создан и осваивается оригинальный конкурентоспособный класс слоистых гибридных алюмокомпозитов 1441-СИАЛ [3, 4].

При сохранении низкой скорости трещины усталости и высокой прочности, алюмокомпозит на основе листов из сплава 1441 обладает меньшей плотностью и повышенным модулем упругости, по сравнению с зарубежным аналогом Glare на базе листов из дуралюмина 2024T3 (рис. 2). Кроме того, слоистый алюмокомпозит имеет повышенную температуру эксплуатации, ввиду того, что листы 1441 используются в искусственно состаренном состоянии T11, а формование выполняется при повышенной температуре 175 °C вместо 120 °C как для зарубежного аналога [5, 6].

Широкие коррозионные испытания показали высокую устойчивость к коррозии алюмокомпозитов 1441-СИАЛ (рис. 3) как в зоне усталостных микротрещин, так и в области отверстий и кромок. Это можно отнести к низкой сорбции влаги стекловолокнами, а также наличием антикоррозионных адгезионных покрытий алюминиевых листов – анодной пленки и грунта перед формообразованием материала [7].

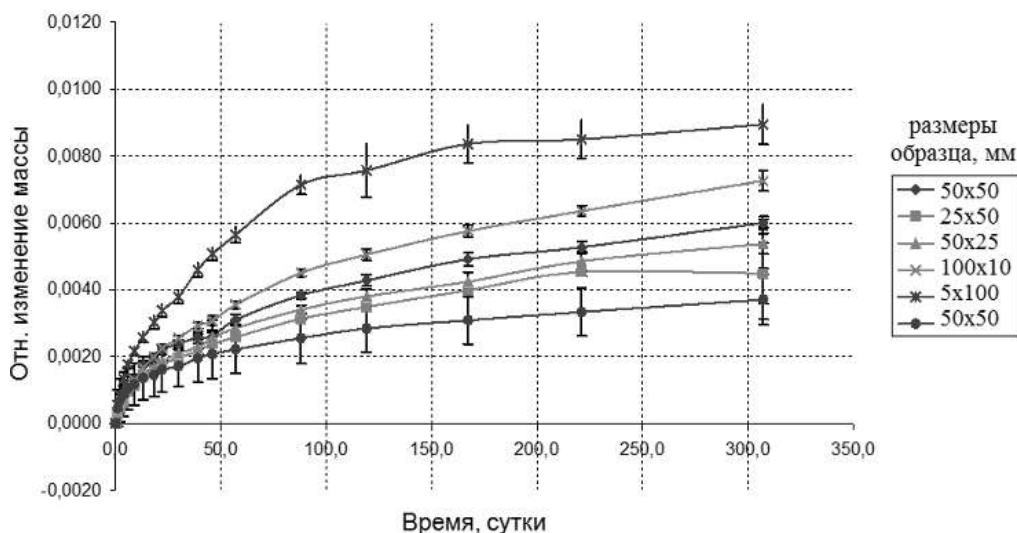


Рис. 3 Относительное изменение массы образцов СИАЛ на стадии увлажнения

Установлено, что дополнительной особенностью 1441-СИАЛ является его повышенная пожаростойкость. Проведенные испытания СИАЛ на лабораторной установке (образец 200x200 мм) и на установке в ГосНИИГА (образец 410x610 мм) в соответствии с требованиями Авиационных правил показали, что дополнительной особенностью СИАЛ является его повышенная пожаростойкость (отсутствие сквозного прогорания при 1100 °C в течение 15 мин), обусловленная присутствием высокотемпературных стеклонаполнителей в прослойках пластика [8].

Al-Li ресурсный сплав 1441 системы Al-Cu-Mg-Li благодаря удачному составу обладает повышенной технологической пластичностью, позволяющей производить тонкие листы (толщиной до 0,3 мм) методом холодной рулонной прокатки. На базе этих листов создано и осваивается новое

конкурентоспособное семейство перспективных слоистых гибридных алюмокомпозитов класса СИАЛ пониженной плотности и повышенного модуля упругости.

Автор выражает благодарность: научному руководителю к.т.н. Бронзу А.В; научным консультантам к.т.н. Антипову В.В., к.т.н. Сенаторовой О.Г., аспиранту Шестову В.В.

Литература:

1. R.K. Bird, D.L. Dicus, J.N. Fridlyander, V.S. Sandler. Al-Li Alloy 1441 for Fuselage Applications// Proc. of ICAA-7, Switzerland, 2000, part 2, p.p. 907-912.

2. I.N. Fridlyander, V.V. Antipov, T.P. Fedorenko. Product Properties of High Workability 1441 Al-Li Alloy// Proc. of ICAA-9, Australia, 2004, p.p. 1051-1054.

3. О.Г. Сенаторова, В.В. Антипов, Н.Ф. Лукина, В.В. Сидельников, В.В. Шестов. Высокопрочные трещиностойкие легкие слоистые алюмокомпозиты класса СИАЛ – перспективный материал для авиационных конструкций// Технология легких сплавов. 2009. № 2. С.28-31.

4. Е.Н. Каблов, В.В. Антипов, О.Г. Сенаторова, Н.Ф. Лукина. Новый класс слоистых алюмокомпозитов на основе алюминий-литиевого сплава 1441 с пониженной плотностью// Вестник МГТУ им. Баумана. 2011, Спецвыпуск, серия. Машиностроение. С.174-183.

5. Шестов В.В., Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Сидельников В.В. Конструкционные слоистые алюмокомпозиты 1441-СИАЛ //МиТОМ. 2013. № 9. С. 28–32.

6. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Сидельников В.В., Шестов В.В. Конструкционные слоистые материалы СИАЛ //Клеи, герметики, технологии, 2012, №6, С. 13-17.

7. В.В. Антипов, О.В. Старцев, О.Г. Сенаторова. Закономерности влагопереноса в СИАЛах// Коррозия: материалы, защита. 2012. №3. С.13-18.

КОНТРОЛЬ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ТРЕХФАЗНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ, КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ ПО УДЕЛЬНОМУ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЮ И МАГНИТНЫМ СВОЙСТВАМ

Огнева М.С.

*Россия, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,
ogneva@imp.uran.ru*

Свойства изделий из сталей аустенито-ферритного класса в значительной степени зависят от их структуры и фазового состава. Наличие определенного процента фазы феррита (α -фаза) в хромоникелевых сталях часто допустимо, а во многих случаях (в частности при изготовлении дуплексных сталей) является необходимым. Это позволяет обеспечить требуемый уровень эксплуатационных свойств - при работе изделия в агрессивных средах, в условиях низких и высоких температур. Однако в процессе эксплуатации может образовываться фаза мартенсита деформации (α' -фаза), путем распада аустенита (γ). Дополнительная магнитожестькая фаза изменяет не только магнитные свойства материала, но также влияет на изменение электрических и механических свойств. Цель выполнения работы найти взаимосвязь электрических и магнитных свойств со структурой и фазовым составом жаропрочных аустенитных сталей после пластического деформирования.

Для изготовления трехфазного материала был выбран аустенитно-ферритный сплав с содержанием углерода 0,073%, хрома 20% и никеля 5 %, изготовленный методом центробежного литья. Далее, для получения третьей фазы в исходно двухфазном материале, образцы подверглись холодной деформации (деформация образцов исследуемых сталей проводилась на валках холодной прокатки). Перед каждым деформационным воздействием образцы охлаждались жидким азотом ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), что должно было способствовать лучшему переходу $\gamma \rightarrow \alpha'$.

Для обоснованного утверждения, о том, что в структуре исследуемой стали, после деформирования появилась дополнительная фаза мартенсита, были проведены исследования микроструктуры (на фольгах толщиной $< 70\text{ }\mu\text{m}$) с помощью просвечивающего электронного микроскопа. На снимках микроструктуры было видно, что структура исходного сплава состоит из аустенитных областей, содержащих небольшое количество дислокаций, и ферритных прослоек. После деформирования в структуре исследуемого материала появляется дополнительная фаза –

мартенсит деформации. Мартенситные области состоят из тонких реек с прослойками остаточного аустенита между ними (рис. 1).

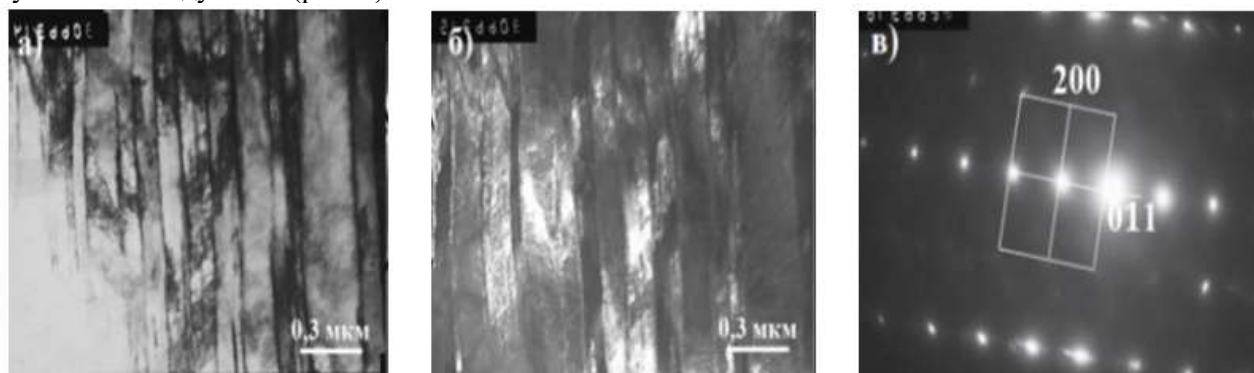


Рис. 1. Микроструктура сплава (10% деформации): а - светлопольное изображение пакетного α' – мартенсита; б – темнопольное изображение в рефлексе $(0\bar{1}1)\alpha'$; в – микроэлектронграмма к а-б, ось зоны $[011]\alpha'$.

Проведен комплекс исследований полученного трехфазного материала. Магнитные свойства (кривые намагничивания и предельные петли магнитного гистерезиса) образцов были измерены на вибрационном магнитометре LakeShore 7407 в магнитных полях до 13 кА/см . Измерения проводились при комнатной температуре на частоте 82 Гц , амплитуда вибраций составляла $1,5 \text{ мм}$. Относительная погрешность измерений не более 1%. По полученным значениям намагниченности насыщения были рассчитаны процентные значения фазы мартенсита образовавшейся после каждого деформационного воздействия, по формуле:

$$\alpha(F + M) = \frac{J_s}{J_{100\%}} \cdot 100\% ,$$

где $\alpha(F+M)$ – процентное содержание ферромагнитных фаз (феррита и мартенсита),

J_s – намагниченность насыщения исследуемого образца,

$J_{100\%}$ – намагниченность насыщения материала с 100%-ым содержанием ферромагнитной фазы.

Учитывая тот факт, что в структуре феррита после деформационных воздействий не происходит фазовых изменений, а, следовательно, процент феррита остается неизменным, можно рассчитать количество образовавшегося мартенсита путем перехода $\gamma \rightarrow \alpha'$.

Измерены значения твердости исследуемых образцов на каждом этапе деформирования. После первого этапа деформирования и появления фазы мартенсит деформации наблюдается увеличение показателей HRA от 45 до 63. В дальнейшем изменение показателей твердости практически не изменяется. Таким образом, по изменениям твердости нельзя определить количество мартенсита деформации появившегося в материале при пластическом деформировании.

В ходе выполнения работы на образцах были выполнены измерения электросопротивления классическим 4-х контактным методом измерения падения напряжения на заданном расстоянии при протекании калиброванного постоянного тока. При измерении удельного электросопротивления (ρ) использовались образцы с различным исходным содержанием ферритной фазы от 2 до 73%. В исходном состоянии с увеличением фазы феррита в исследуемых образцах наблюдается практически линейное увеличение ρ , что связано с увеличением площади межфазных границ аустенит-феррит, которые являются задержкой для протекания тока. Также показано, что удельное электрическое сопротивление зависит от количества образовавшегося мартенсита. Таким образом, ρ может быть использовано в качестве параметра оценки количества мартенсита, который является мерой охрупчивания материала.

Выражаю благодарность в помощи при выполнении работы и предоставлении материалов исследований моим коллегам: Ригманту М.Б., Корху М.Б., Шишкину Д.А., Казанцевой Н.В., Давыдову Д.И.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-12-00001 «Разработка неразрушающих методов и средств оценки степени поврежденности ответственных изделий из аустенитных сталей и сплавов, работающих в условиях высоких температур и упруго-пластических деформаций»).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Bi}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{9-\delta}$ ($y=0.1-1$)

Посохова С.М.

Россия, Уральский федеральный университет, svvetlanka@gmail.com

Оксид висмута и системы на его основе имеют высокую проводимость по иону кислорода. Этот факт имеет большое практическое значение для создания материалов с более высокой ионной проводимостью при более низких температурах, чем у традиционно используемого стабилизированного иттрием оксида циркония (YSZ). Замена YSZ таким ионным проводником, например, в твердо-оксидных топливных элементах, позволила бы значительно сократить затраты материала и его стоимость вместе с улучшением эффективности и долговечности ячейки. Молибдаты висмута также обладают хорошей ионной проводящей способностью, что позволяет предполагать их использование в газовых сенсорах для обнаружения газов, таких как водород, этанол, кетоны. Данная работа посвящена поиску новых материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, которые могут использоваться в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов и катализаторов.

Целью настоящей работы является синтез, исследование структурных характеристик твердых растворов системы $\text{Bi}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{9-\delta}$ ($y=0.1-1$), где в качестве допанта на позицию молибдена был выбран Co^{3+} . Образцы $\text{Bi}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{9\pm\delta}$ ($y=0.1-1$) были получены твердофазным синтезом. Для синтеза твердых растворов готовили смеси из исходных оксидов висмута (Bi_2O_3), молибдена (MoO_3) и металла-допанта (Co_3O_4). С целью стабилизации конечного твердого раствора был добавлен карбонат кальция. Далее приведено уравнение реакции синтеза:



Смеси тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и подвергали отжигу при температурах от 500 до 600°C. Температуру повышали ступенчато на 50°C. Время выдерживания на каждой стадии составило 8 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания. Состав конечных продуктов контролировали с использованием РФА. В результате было выявлено, что образцы неоднородны во всем концентрационном интервале $y=0.1-1.0$. Твердые растворы содержат примесную фазу Bi_2MoO_6 , содержание которой увеличивается с повышением содержания допанта. После проведения закалки примесная фаза также наблюдалась.

Образцы твердых растворов номинального состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_{(2-y)}\text{Co}_y\text{O}_{9-\delta}$ представляют собой порошки грязно-зеленого цвета. Рентгенограммы некоторых из них приведены на рис. 1. По полученным данным были рассчитаны параметры элементарной ячейки для фазы $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Кристаллическая структура основной фазы $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ является моноклинной (пр.гр. $P21/n$).

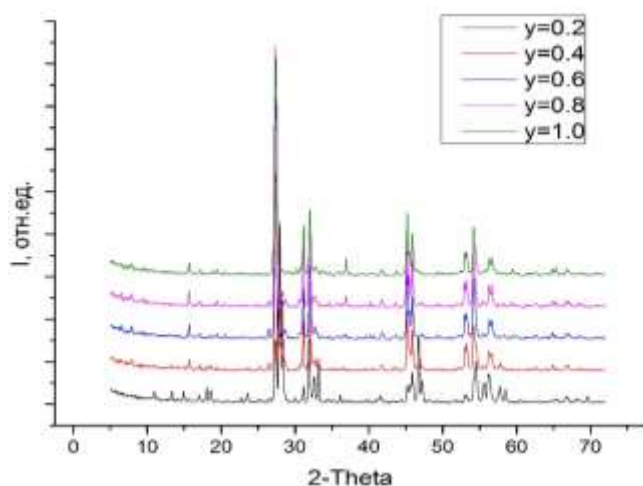


Рис.1. Рентгенограммы полученных соединений $\text{Bi}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{9-\delta}$

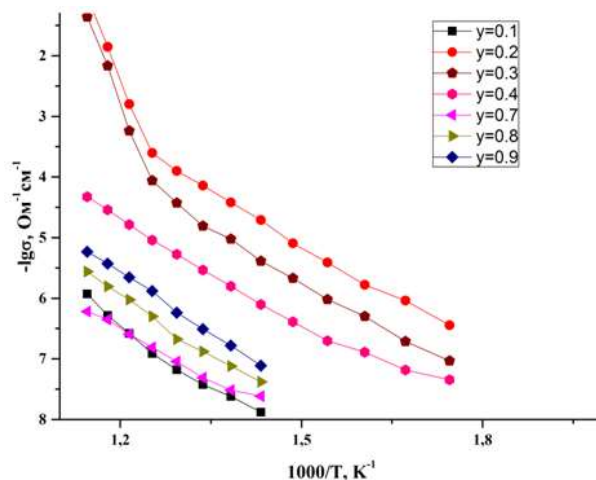


Рис.2. Температурные зависимости общей электропроводности $\text{Bi}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_{(2-y)}\text{Co}_y\text{O}_{9-\delta}$.

Проведено изучение электропроводящих характеристик полученных композитных составов методом импедансной спектроскопии в интервале температур 600 – 200°C в режиме охлаждения. Для каждого состава измерения проводились на спеченных в форме таблетки образцах. По результатам измерения плотности спекания обнаружено, что формируется пористая керамика со

средней плотностью около 75%, что является достаточно низкой величиной для электролитов и может быть обусловлено многофазностью материала.

Рассчитанные из импедансных измерений данные по общей электропроводности представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности (Рис.2). При повышении концентрации кобальта и росте содержания примесной фазы электропроводность сначала резко увеличивается, затем снижается. Наблюдаемый при малых концентрациях допанта перегиб при 520-530°C возможно обусловлен известным для $\text{V}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ фактором разложения при температуре ниже ~540°C до низкотемпературной формы γ -фазы V_2MoO_6 и $\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. В этом случае проводимость высокотемпературного участка может определяться, в первую очередь, допированным $\text{V}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. С более высоким значением температурного коэффициента проводимости.

Благодарности. Автор благодарен своим научным руководителям и коллегам: к.х.н. Михайловской З.А., к.х.н. Буяновой Е.С.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК $\text{R}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ И $\text{R}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Tb}, x = \sim 2$) НА ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОВ ТИПА Nd-Fe-B

Прокофьев П.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, pav3387@yandex.ru

Ранее было показано, что использование добавок гидридов редкоземельных элементов (R) [1] или интерметаллических соединений с высоким содержанием R [2] в процессе технологического цикла к базовым слаболегированным сплавам типа Nd-Fe-B является эффективным для повышения гистерезисных свойств магнитов и стабильности их характеристик. Магнитные свойства соединения с высоким содержанием РЗМ Tb_3Co были изучены в ряде работ [3], где было показано существование ряда магнитных превращений и значительной магнитокристаллической анизотропии.

Целью настоящей работы являлось исследование структурных и магнитных свойств сплавов $\text{R}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ и $\text{R}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$ (где $\text{R} = \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Tb}$ и $x = \sim 2$) и их использование в качестве добавок при производстве магнитов типа Nd-Fe-B для повышения их гистерезисных свойств и оптимизации процесса введения добавок РЗМ и меди в состав магнитов.

В качестве исходного использовался сплав состава (масс.%) 24.0% Nd, 6.5% Pr, 0.5% Dy, 1.0% В, 0.2% Al, остальное – железо, полученный в виде чешуек толщиной 300 мкм методом strip-casting и подвергнутый водородному охрупчиванию [1]. Добавки $\text{R}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ выплавлялись в дуговой печи, отжигались при 600°C в течение 90 ч для гомогенизации и так же подвергались водородному охрупчиванию. Проводился совместный тонкий помол основного сплава и сплава-добавки. Заготовки магнитов спекались при 1080°C в течение 2 ч и подвергались низкотемпературной обработке. Исследовались магнитные свойства как основного сплава, так и добавки. Рентгеноструктурный анализ сплава $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ показал, что при частичном замещении кобальта медью орторомбическая структура типа Fe_3C (space group $Pnma$) сохраняется. В сплаве после гомогенизации при 600°C в течение 90 ч помимо основной фазы установлено присутствие Tb и TbCu.

Были изучены особенности магнитного поведения соединения $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$: измерены петля магнитного гистерезиса при 4.2 К (рис.1а) и температурная зависимость намагниченности в слабом магнитном поле в интервале температур 4.2-250 К (рис.1б). Известно [3], что соединение Tb_3Co демонстрирует магнитное превращением парамагнетик \leftrightarrow антиферромагнетик при $T_N = 82$ К и метамагнитное превращение при 72 К, связанное с несоизмеримостью магнитной и кристаллической структур. Наличие аномалий в области вышеуказанных температур, которые связаны с данными превращениями, можно наблюдать на зависимости на рис. 1б.

В таблице 1 приведены гистерезисные характеристики магнитов типа Nd-Fe-B, полученных при использовании добавок $\text{R}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ и $\text{R}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Tb}, x = \sim 2$); для сравнения приведены свойства магнита, полученного при использовании добавки PrH_x (2 масс.%). Видно, что магнитные характеристики магнитов, полученных при использовании добавок гидрированных соединений выше, чем у магнита, полученного с добавкой гидроксида празеодима. Более высокая коэрцитивная сила магнитов получена при использовании добавок с соединениями тяжелых РЗМ (Dy и Tb), что очевидно связано с большим полем анизотропии соединений $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

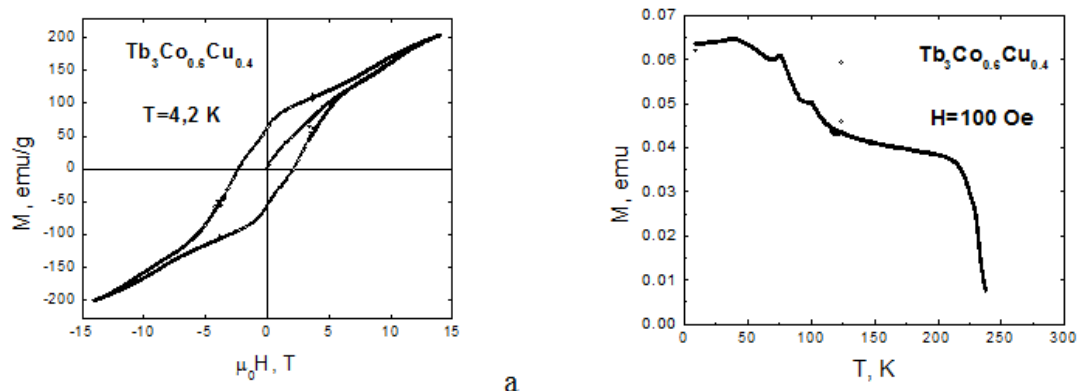


Рис. 1. (а) Петля магнитного гистерезиса для сплава $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ при 4.2 К и (б) температурная зависимость намагниченности, измеренная в магнитном поле 100 Э.

Таблица 1

Магнитные свойства спеченных магнитов на базе сплава типа Nd-Fe-B с добавками $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ и PrH_x

Добавка 2 масс.%	B_r , кГс	B_r , Тл	jH_c , кЭ	jH_c , кА/м	H_k , кЭ	H_k , кА/м	BH_{max} , МГсЭ	BH_{max} , кДж/м ³
$Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$	13.5	1.35	16.9	1352	15.0	1200	45.0	360
$Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$	13.4	1.34	14.0	1120	12.1	968	42.0	336
$Pr_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$	13.5	1.35	12.6	1008	11.8	944	44.0	352
PrH_x	13.3	1.33	12.2	976	11.0	880	40.0	320

1. Более высокие свойства магнитов (B_r) при использовании добавок соединений могут быть также связаны с лучшей коррозионной стойкостью сплавов и их гидридов, по сравнению с гидридами чистых РЗМ.

2. Обнаружено, что в сплаве $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ кристаллическая решетка типа Tb_3Co (Fe_3C) сохраняется при 40% замещении кобальта медью.

3. Показана более высокая коэрцитивная сила jH_c при 4.2 К у соединения $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ по сравнению с Tb_3Co [3], что может быть связано с дисперсионным твердением, что аналогично наблюдаемому для сплавов $SmCo_3Cu_2$.

1. А.А. Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Ключева Н.Е., Скотничева К., ФиХОМ, 2012, №1, СС. 70-73.

2. Jin C., Chen R., Yin W., Tang X., Wang Z., Ju J., Lee D., Yan A., J. Alloys Comp., 2016, V. 670, PP. 72-77.

3. Baranov N.V., Gubkin A.F., Vokhmyanin A.P., Pirogov A.N., Podlesnyak A., Keller L., Mushnikov N.V., Bartashevich M.I., J. Phys.: Condens. Matter, 2007, V. 19, P. 326213 (14pp).

Выражаю благодарность чл.-кор. РАН, д.т.н. Бурханову Г.С., ведущему научному сотруднику АО «Спецмагнит» Лукину А.А., директору АО «Спецмагнит» Бурякову И.Н., к.т.н. Кольчугиной Н.Б., Дормидонтову Н.А.

ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ПЕНОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТИТАНА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Рулев М.С.

Россия, НИТУ «МИСЦ», mikerulev@gmail.com

В настоящее время не существует идеального материала для замены костной ткани. Широкое применение для этих целей находят металлические и керамические материалы. Первые обладают высокими механическими свойствами, пластичностью, поддаются обработке резанием, давлением и т.д.; однако они в значительной степени подвергаются коррозии и износу в средах организма, продукты которых могут обладать выраженным токсическим действием. Керамические материалы лишены этого недостатка, в они являются биоактивными, однако ввиду их высокой жесткости и хрупкости велик риск повреждения костной ткани или разрушения имплантата.

Оптимальным решением этой проблемы представляется использование для замены костной ткани пористых металлических материалов с модифицированной поверхностью, которые по

механическим свойствам и макроструктуре близки к характеристикам кортикальных костей, а также являются биоактивными, т.е. выполняют определенную функцию по отношению к организму человека.

Одной из основных проблем обработки пеноматериалов на основе титана является нарушение пористой структуры при механической обработке поверхности (шлифовке, резке и т.д.). Поэтому для предотвращения заполнения пор металлом и продуктами резки и/или шлифовки была предложена методика обработки пеноматериала с удаляемым наполнителем пор.

В данной работе использовали пористые материалы на основе сплава Ti-22Nb-6Zr (ат.%) пористостью 40-50%, в качестве порозаполнителей - парафин, клей, пластмасса самотвердеющая и два типа ювелирного воска *Freeman Red* и *Green*. Первые три материала не отвечали задачам исследования, потому что либо недостаточно глубоко проникали внутрь пеноматериала, либо не удалялись в достаточной степени после механической обработки.

В ходе работы отработана технология заполнения и удаления красного воска. Технология, состоящая в выдержке образца в расплаве воска для заполнения пор и кипячения пеноматериала в воде, а затем растворения остатков в универсальном обезжиривателе в ультразвуковой ванне для удаления порозаполнителя. Степень удаления воска была оценена методом гидростатического взвешивания и показала, что воск удаляется практически полностью и величина пористости пеноматериалов не влияет на качество заполнения и удаления воска.

В дальнейшем планируется оптимизация процесса заполнения пор воском под давлением и его удаления после различных вариантов механических обработок.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Филонову М.Р., научному консультанту с.н.с, к.т.н. Жуковой Ю.С за помощь в работе.

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ ZrB_2-SiC и ЕЁ ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И КОНСТРУКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Соколов П.С.

Россия, АО «ОНИИ «Технология» им. А.Г.Ромашина», sokolov-petr@yandex.ru

В начале 60-х гг в СССР, а затем и в США, были начаты системные и обширные исследования свойств тугоплавких ($T_{пл.}>1600$ °С) и сверхвысокотемпературных керамических материалов (СВТКМ, $T_{пл.}>3000$ °С), таких как бориды, карбиды, нитриды, силициды переходных металлов. Кроме тугоплавкости, многие из указанных веществ обладают и другими уникальными свойствами: высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, жаропрочностью и огнестойкостью. Такие работы велись для поиска и отработки технологии перспективных материалов под задачи передовых отраслей промышленности: химической, металлургической, атомной, космической [1-2].

Особое место среди СВТКМ занимает керамика на основе диборида циркония. Она сочетает в себе типичные свойства металлов (высокая тепло и электропроводность), с высокой твердостью и износостойкостью, а также высокой прочностью при умеренных и повышенных температурах. Ранее было показано [1,2], что керамика на основе ZrB_2 в силу своей химической стойкости к расплавам цветных и черных металлов может использоваться в производстве разного сорта тиглей, защитных чехлов для термодар, деталей металлопроводов и электромагнитных насосов для перекачки расплавленных металлов и пр. Отметим, для диборида циркония типичными рабочими температурами являются 1800-2000°С (и выше), т.е. тот диапазон, где большинство традиционных жаропрочных материалов в условиях воздействия окислительной среды перестают работать.

Плотную керамику на основе ZrB_2 обычно получают спеканием порошковых композиций. Основным методом производства керамики остается метод горячего прессования (ГП). Диборид циркония в чистом виде уступает по окислительной стойкости керамике с добавками. Введение в керамику карбида и нитрида кремния, карбидов и силицидов переходных металлов повышает её окислительную стойкость за счет образования сплошных защитных пленок на основе Zr-B-Si-O. Кроме того, добавки способствуют активации процесса спекания.

Целью данной работы было получение плотной керамики на основе $ZrB_2-30об.\%SiC$ с различными добавками (Si_3N_4 , $TiSi_2$, $ZrSi_2$, $MoSi_2$) методом ГП, а также изучение её основных теплофизических и прочностных свойств в широком диапазоне температур.

В нашей работе были использованы тонкодисперсные порошки отечественного производства марки «ч». Порошковые смеси помещали в установку ГП оригинальной конструкции. Типичное спекание вели при 1800-1900 °С и давлении до 20 МПа. После режима ГП производили механическую обработку алмазным инструментом.

Полученные образцы керамики имели высокую плотность (97-99% от теоретической) и низкую пористость (~0,3%). Прочность на статический изгиб при 20°С составила 400-600 МПа. Микротвёрдость по Виккерсу составила 13-15 ГПа (при нагрузке на индентор 3 кг), что сравнимо с твердостью твердого сплава ВК8 (WC8-Co) и хорошо согласуется с литературными данными. Рассчитанный по методу Палмквиста из длины радиальных трещин, формирующихся около отпечатка алмазной пирамиды, коэффициент интенсивности напряжений составил 5,1-5,9 МПа×м^{1/2}, что сравнимо с трещиностойкостью горячепрессованного Si₃N₄. Термическое расширение, измеренное методом дилатометрии, составило $\alpha_{20-1100}=6,4 \times 10^{-6}$ град⁻¹, что находится на уровне керамики из Al₂O₃. В то же время термическое расширение примерно в два раза меньше, чем у классических металлических жаропрочных сплавов, таких как Inconel 718 ($\alpha_{20-600}=14,9 \times 10^{-6}$ град⁻¹). Кроме того, образцы показали исключительно высокую теплопроводность до 80 Вт×м⁻¹×град⁻¹, что сравнимо с теплопроводностью такого металла как алюминий.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.т.н. М.Ю. Русину и к.т.н. И.Ю. Келиной за общее руководство и всестороннюю поддержку. А также автор признателен своим коллегам А.В. Аракчееву, И.Л. Михальчик за существенную помощь в работе; М.Н. Кордо, Т.А. Мишновой, Т.С. Фроловой за проведение измерений теплофизических и механических свойств керамики.

Литература:

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат. 1975. 376 с.
2. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д., Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия. 1991. 368 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ В МАТЕРИАЛЕ МЕТОДАМИ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Солдатенков А.П.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
alexxx.soldatenkov@yandex.ru*

Одними из основных проблем обеспечения работоспособности и безопасности конструкций и их отдельных элементов являются задачи оценки их надёжности и контроля основных рабочих параметров. В то же время немаловажное значение имеет задача сохранения целостности исследуемых ответственных деталей конструкций. Поэтому методы неразрушающего контроля, которые дают возможность проводить диагностику объектов без их демонтажа и выведения из работы, получили широкое практическое применение. Исследование процессов возникновения и развития повреждений в материалах под воздействием различных видов нагрузок является одной из наиболее актуальных проблем, поскольку знание кинетики указанных процессов позволит производить достоверную оценку долговечности конструкций при заданных условиях эксплуатации. Хотя методы неразрушающего контроля широко применяются при диагностике пригодности объекта для использования, представляется важным проведение дальнейших исследований взаимосвязи параметров, определяемых этими методами и характеризующих процесс накопления повреждений в материалах, при различных видах нагружения.

Для исследования процесса накопления повреждения в материале были использованы стандартные плоские образцы на растяжение из аустенитной стали X18H10T. Испытания проводили на универсальной машине для растяжения Instron 3382 со скоростью деформирования 2 мм/мин при комнатной температуре. В процессе нагружения регистрировали сигналы акустической эмиссии с помощью 4-х канальной системы InterUnis A-Line 32D в диапазоне частот 125-1000 кГц с использованием широкополосных пьезоэлектрических приемников, имеющих резонанс на частоте 125 кГц. Амплитудный порог регистрации устанавливали равным 30 дБ. После окончания испытаний строили зависимости активности и суммарного числа сигналов акустической эмиссии от времени, а также кумулятивные амплитудные распределения числа сигналов в координатах «накопленное число сигналов акустической эмиссии с амплитудой, превышающей заданную, от

амплитуды». По угловому коэффициенту полученных амплитудных распределений оценивали b_{AE} -параметр, как модуль тангенса угла наклона прямой, полученной путём линейной аппроксимации методом наименьших квадратов, и строили зависимости этого параметра от времени с использованием специализированного программного обеспечения. Дополнительно на разных стадиях деформирования с боковой поверхности образца производили снятие реплик, которые затем исследовали с помощью оптического микроскопа Olympus GX-51, снабженного цифровым фотоаппаратом. По полученным снимкам на различных стадиях нагружения определяли длины микротрещин, относительную площадь, занятую микротрещинами, и параметр концентрационного критерия по соотношению: $k = 1 / (l_{cp} \cdot (n)^{1/2})$, где l_{cp} – средняя длина микротрещин, n – их плотность. Концентрационный критерий позволяет выделить превалирующий механизм процесса развития поврежденности: накопление дефектов (при $k > 3$) или их слияние (при $k < 3$). Кумулятивные распределения длины микротрещин от числа в координатах «накопленное число микротрещин (ΣN_c) длиной, превышающей заданную, от длины (l)» описывали как степенным ($\Sigma N_c = \text{Const} \cdot l^{-b}$), так и экспоненциальным ($\Sigma N_c = \text{Const} \cdot \exp(-c \cdot l)$) соотношениями, в которых изменение показателей b и c характеризуют процесс развития поврежденности материала.

Установлено, что резкие снижения b_{AE} -параметра на временной зависимости отвечают особым точкам на кривой деформирования в условиях одноосного растяжения. Показано, что с увеличением деформации происходит возрастание числа микротрещин и относительной площади, занятой микротрещинами, и снижение параметра k концентрационного критерия. Кумулятивные кривые длины микротрещин от числа на разных стадиях нагружения лучше всего описываются экспоненциальным соотношением, а показатель c в этом соотношении снижается с увеличением деформации образца.

Автор выражает благодарность научному руководителю, профессору, доктору технических наук Л.Р. Ботвиной за помощь в проведении исследовательской работы и подготовке данной работы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00237).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ СПЛАВА В95 Соловьева Ю.Б.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Jylsol1403@yandex.ru

Определение трещиностойкости является необходимой стадией в процессе оценки механических свойств материалов, обладающих повышенной внутренней энергией, таких как высокопрочные алюминиевые сплавы.

Существует два подхода для оценки трещиностойкости:

1. методы механики разрушения, которые позволяют определять предельные условия равновесия тел с трещинами макроскопических размеров. Материал в этом случае рассматривается однородной бесструктурной средой с изотропными свойствами;

2. методы физики прочности, которые применяются в случаях, когда необходимо определить микро-механизмы зарождения и распространения трещин, роль кристаллической и дефектной структур в этих процессах.

Для того, чтобы выполнить комплексный анализ процесса зарождения и распространения трещины в процессе разрушения материала, необходимо учитывать оба подхода с учетом оценки различных для каждого из них структурных масштабов.

Разработанный в ГВЭМ ИМЕТ РАН метод фотометрического анализа структурных изображений (ФАСИ) [1] позволяет учесть требования обоих подходов. Метод ФАСИ основан на сравнительном анализе изображений материалов в разных структурных состояниях. ФАСИ представляет собой программно-аналитический комплекс, в котором выполняется сравнительный анализ по дифференциальной схеме изображений фрагментов исследуемого объекта и спектров яркости отражения от них видимого света, отснятых до и после начала деформирования.

В настоящей работе он был использован для сравнения трещиностойкости и кинетики разрушения алюминиевого сплава В95 в холоднодеформированном и закаленном состояниях.

Состав исходного сплава В95 представлен в таблице 1:

Таблица 1

Химический состав сплава В95 в масс. %

Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Al	Fe	Si	прочие	
								каждая	Σ
не более									
5,0-7,0	1,8-2,8	1,4-2,0	0,2-0,6	0,1-0,25	основа	0,5	0,5	0,05	0,1

Закаленное состояние было получено при $T_{\text{зак}} = 450^\circ\text{C}$ в течение 20 минут с охлаждением в воду. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами 20x20x6мм. Надрез выполнялся методом электроискровой резки (длина - 4 мм, ширина - 0,4 мм). В его корне наносились фаски под клин. Образцы нагружали внедрением клина в надрез со скоростью 1 мм/мин до падения нагрузки с развитием трещины на испытательной машине ИНСТРОН3382.

Схема нагружения образца при внедрении клина представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема нагружения образца при внедрении клина

Процесс деформирования изменения структурного состояния поверхности непрерывно регистрировался на видеокамеру, после чего в программе ФАСИ проводился покадровый анализ полученных изображений. Результаты сравнения приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты сравнения кинетики развития пластических зон и трещин сплава В95 в исследуемых состояниях

Состояние сплава В95	Стадия устойчивого роста трещины			Стадия нестабильного трещины		
	Интервал времени, t, с.	$\frac{dS_c}{dt}$, мм ² /с	Нагрузка упругая, P _y , кг	Интервал времени, t, с.	$\frac{dS_p}{dt}$, мм ² /с	Максимальная нагрузка, P _{max} , кг
Холоднокатаное	0-175	$8,06 \cdot 10^{-4}$	601,78	175-216	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1290
Закаленное	0-280-	$6,39 \cdot 10^{-4}$	853,90	280-359	$1,7 \cdot 10^{-3}$	2254,69

где $\frac{dS_c}{dt}$ – скорость увеличения площади, занимаемой трещиной.

Выводы. Разработанный метод сравнения позволяет выявить особенности и закономерности разрушения сплава В95 в разных структурных состояниях и выявить критерий для сравнения этих сплавов по трещиностойкости.

Научный руководитель работы – Ермишкин В.А.

Список литературы:

1. Ермишкин В.А., Мурат Д.П., Подбельский В.В. Информационная технологии фотометрического анализа усталостного повреждаемости материалов. Информационные технологии» 2007. №11, С.65-70.

СКОРОСТЬ СМЕЩЕНИЯ ЗЕРЕН, СОДЕРЖАНИЕ ПОРЫ В ТРОЙНЫХ СТЫКАХ

Сыщиков А.А.

Россия, Филиал МЭИ в г. Волжском, alexsyshchikov@yandex.ru

Рассматриваются сопряженные сегменты границ зерен, разделенные тройными стыками, в которых имеется цилиндрическая пора. В установившемся режиме пластического движения верхней части образца по отношению к нижней между этими границами возникают диффузионные потоки вакансий, приводящие к перераспределению вещества. Аналогичные потоки имеются и в других тройных стыках. Пренебрегая диффузией в объем зерна, можно считать диффузионными зонами границу и сектор свободной поверхности поры. Соседние сегменты границ образуют одинаковые углы по отношению к плоскости ориентации сдвигового напряжения, приложенного к системе. Нормальные компоненты напряжений изменяют знак при переходе через пору. При этом на

внутренней свободной поверхности поры напряжения отсутствуют. На таких сегментах химический потенциал вакансий также имеет величины, одинаковые по модулю и различающиеся по знаку. Из решения системы уравнений диффузии для сегментов границ и для поры находится диффузионный поток вакансий, распределение их концентраций, а также скорость взаимного смещения зерен.

Задача имеет двумерный характер. Значения коэффициента диффузии различны для сегментов границы и для свободной поверхности поры. Диффузионные уравнения для сегментов и поры в стационарном режиме имеют вид:

$$D_1 \frac{d^2 C_1(x)}{dx^2} + g = 0, \quad D_2 \frac{d^2 C_2(x)}{dx^2} = 0. \quad (1)$$

$$\left. \frac{dC_1(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad D_1 \left. \frac{dC_1(x)}{dx} \right|_{x=a} = D_2 \left. \frac{dC_2(x)}{dx} \right|_{x=a}, \quad C_1(x) \Big|_{x=a} = C_2(x) \Big|_{x=a}. \quad (2)$$

Здесь D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии по границе зерен и по свободной поверхности, $C_1(x)$ и $C_2(x)$ – соответствующие концентрации неравновесных вакансий, g – плотность источника вакансий.

Учет подстройки напряжений [1] дает формулу:

$$2\sigma_n a z = 2 \int_0^a \sigma_n(x) dx. \quad (3)$$

Скорость смещения выражается через поток вакансий между сегментами. После нахождения концентрации вакансий из решения (1) – (2) находится выражение для скорости взаимного смещения зерен

$$v = \frac{3\sqrt{2}C_0\Omega^2 D_1 \delta}{akT \left(3b \frac{D_1}{D_2} + a \right)} \sigma_n. \quad (4)$$

Здесь σ_n – нормальная на сегменте компонента напряжений, a, b – геометрические параметры, Ω – атомный объем, C_0 – равновесная концентрация вакансий в границе, δ – диффузионная ширина границы.

На основе описанной модели можно найти скорость проскальзывания при нагружении границы переменным напряжением. Между скоростью проскальзывания и напряжением в этом случае возникает фазовый сдвиг. Его величина определяет уровень внутреннего трения в системе.

Научный руководитель работы – Кульков В.Г.

Литература

1. Турков С.К., Шермергор Т.Д. Влияние подстройки напряжений на высокотемпературный фон внутреннего трения. – ФТТ. – 1965, Т. 7, № 10. – С. 2952–2957.
2. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен / Пер. с англ.- М.: Мир, 1975.- 375 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ В ГРАФИТОВОМ ТИГЛЕ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИДОА ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ В РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ

Табакон Я.И.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, YTabakov@gmail.com

В работе была рассмотрена применимость метода высокотемпературной экстракции для определения количества азота, связанного в нитриды титана и алюминия в рельсовой стали. Во многих работах было показано, что этот метод широко применяется при качественном и количественном определении оксидных включений в сталях и сплавах. Поэтому, актуально развитие метода для определения фазового состава азотсодержащих соединений. Основным препятствием в этом является отсутствие данных о температурах диссоциации различных нитридов в насыщенном углеродом расплаве и неоднозначности получаемых в результате анализа данных.

В работе были исследованы образцы рельсовой стали промышленных плавок производства ОАО «НТМК». Для исследования был применен газоанализатор ТС-600, в основе которого лежит метод высокотемпературной экстракции в токе несущего газа. На рис. 1 представлен пример кривой

газовыделения азота из образца рельсовой стали в процессе высокотемпературной экстракции в несущем газе. Кривая на рис. 26 была разделена на пики с помощью оригинального программного обеспечения OxSer, в которой заложены алгоритмы разделения исходной кривой на серию пиков. Площадь под каждым пиком определяет количество азота в составе азотсодержащих соединений определенного типа. Каждый пик под кривой характеризуется температурой начала (T_b) и температурой максимума (T_m).

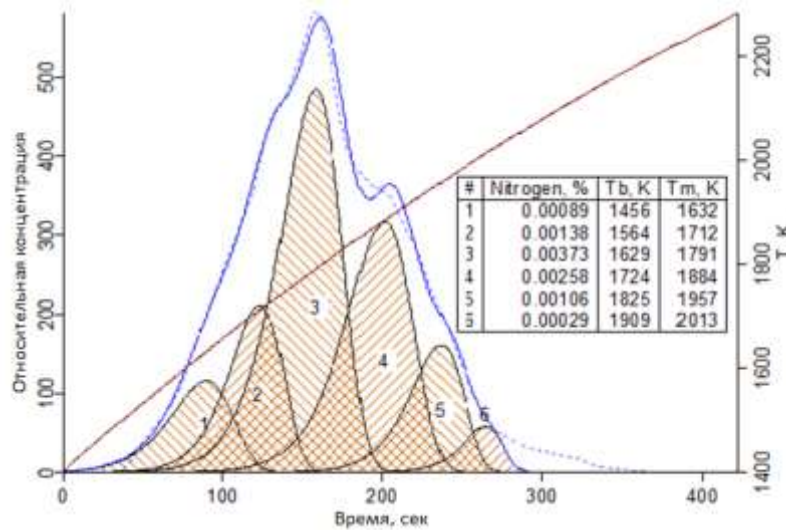


Рис. 1 Кривая газовой выделения азота в рельсовой стали

Были проведены расчеты температур диссоциации TiN и AlN в насыщенном углеродом расплаве:

$$R_x N_y = x[R] + \frac{y}{2} N_{2(g)}$$

$$K_p = \frac{p_{N_2}^{\frac{y}{2}} a_R}{a_{R_x N_y}}$$

$$T = \frac{\Delta H_{R_x N_y}^0}{\Delta S_{R_x N_y}^0 - R \cdot \ln \left(a_R^x \cdot \sqrt[p_{N_2}]{} \right)}$$

где $a_R = \gamma_R \cdot X_R$ – активность компонента в аналитическом расплаве, γ_R – коэффициент активности металла образующего нитрид в насыщенном углеродом расплаве, рассчитываемый по формуле:

$$\ln \gamma_R = \ln \gamma_R^0 + \varepsilon_R^C \cdot X_C^{\text{нас}} + \sum \varepsilon_R^j \cdot X_j$$

где ε_R^j – параметр взаимодействия элементов по Вагнеру, X_j – мольная доля элемента в расплаве, γ_R^0 – коэффициент активности металла образующего нитрид в чистом железе (стандартное состояние – чистый компонент), X_C – мольная доля углерода в насыщенном углеродом расплаве с учетом влияния элементов сплава:

где ω_C^j – параметр взаимодействия углерода в насыщенном углеродом расплаве, учитывающий влияние элемента на предельную растворимость углерода в расплаве (параметр Шенка), $X_{C(Fe)}^{\text{нас}(T)}$ – температурная зависимость растворимости углерода в железе. В работе [1] в аналитическом виде была экспериментально установлена связь разности характеристических температур $\Delta T_m = (T_m - T_b)$ от скоростью нагрева:

$$\Delta T_m = \lambda^{-1} \ln \left(1 + \frac{1 + \sqrt{1 + 4c}}{2c} \right)$$

где, λ – параметр равный $305,7 \pm 9,78$, определенный экспериментально, c – скорость нагрева образца при анализе. Как видно из уравнения температура максимума пика при фракционном газовом анализе определяется только скоростью нагрева образца в процессе анализа. Тем самым,

зная температуру начала диссоциации нитрида (T_b) можно рассчитать температуру максимума пика (T_m).

Для отработки методики идентификации пиков принадлежащих нитридам титана и алюминия были выплавлены и исследованы модельные сплавы системы Fe-Al-Ti-N. Расчетные температуры диссоциации нитридов были сопоставлены с экспериментальными, их разница не превышает 50K (рис. 2).

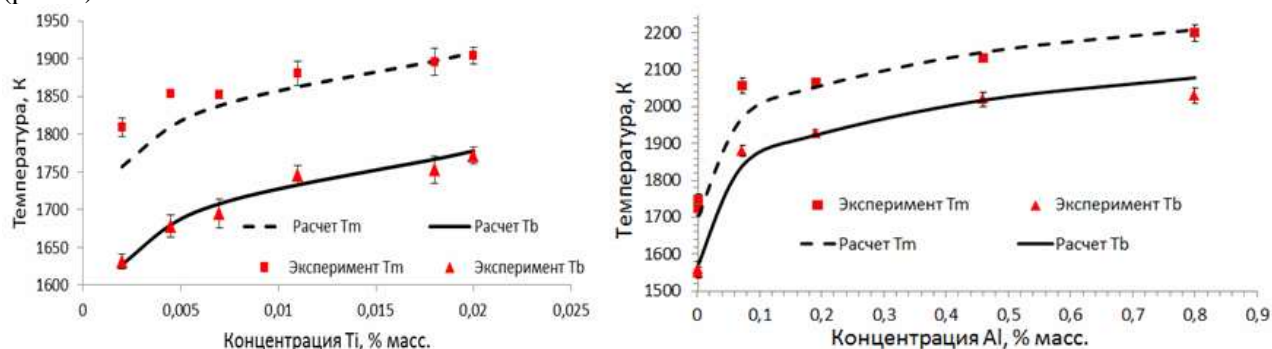


Рис. 2 Сопоставление экспериментальных и расчетных температур диссоциации T_b и T_m нитрида титана (слева) и алюминия (справа) в модельных сплавах

Методом высокотемпературной экстракции в графитовом тигле проанализированы образцы промышленных плавок рельсовой стали и определено количество азота связанного в нитриды алюминия и титана. Проведен термодинамический расчет количества азотсодержащих фаз в проанализированных образцах рельсовой стали с помощью программы Thermocalc. Расчетные данные были сопоставлены с экспериментальными, получена удовлетворительная сходимость.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией диагностики материалов ИМЕТ РАН чл.-корр. РАН К.В. Григоровичу за ценные замечания по данной работе.

Список литературы:

1. Красовский П.В., Григорович К.В. Фракционный анализ включений Al_2O_3 и SiO_2 в сплавах на основе железа методом восстановительного плавления в потоке газа-носителя // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, Oct 2002. pp. 17-24.

ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Fe-Ti-V, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Теджетов В.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, velmurad@yandex.ru

В работе методами СЭМ(Сканирующей электронной микроскопии), ОЭСТР(Опτικο-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда) и РД(Рентгеновской дифракции) и исследовано фазово-структурное состояние плёнок сплавов тройной системы Fe-Ti-V составов $Fe_{54-100}Ti_{14-0}V_{29-0}$ (Рис. 1), полученных методом реактивного (DC) магнетронного распыления мишеней $(100-X)Fe-(X)TiV_2$ ($X=0\div 37\%$ поверхности) на стеклянные подложки в атмосфере Ar. Идентифицирован химический, фазовый состав и параметры тонкой структуры пленок. Исследовано влияние одночасового отжига при температурах 200,300,400 и 500 °C на фазово-структурное состояние плёнок.

Исследования проводились на дифрактометре RIGAKU Ultima IV, в геометрии Брэгга-Бретано, оснащенный графитовым монохроматором. В качестве источника использовалось излучение Cu-K α . Первоначальная обработка экспериментальных данных, качественный, количественный фазовый анализ и анализ субструктуры осуществлялись в программах OUTSET, PHAN и PHAN% на основе базы данных JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Во всех исследованных плёнках, содержащих от 0 до 5.4 и 19.2 ат.% Ti и V (пленки I-X) образуется кристаллическая фаза – твёрдый раствор Ti и V в α -Fe с ОЦК структурой (Таблица 1). Известно, что в микрокристаллических сплавах равновесных систем Fe-Ti и Fe-V, V в α -Fe, практически, не растворяются, а Ti растворяется не более 3 ат.% [1]. Наблюдаемое в исследованных плёнках увеличение растворимости Ti и V в α -Fe является специфическим эффектом

наноструктурного состояния. Физическая природа этого эффекта объясняется высокой объёмной долей областей, занятых границами зёрен, в структуре наноматериала с размером зерна подобным размерам зёрен в исследованных плёнках. Поскольку, как известно, электронное и атомное строение границ зёрен, а, следовательно, и свойства границ зёрен и тела зерна различаются, границы зёрен, занимая до 50 об.% в наноструктуре, могут определять свойства всего материала [2].

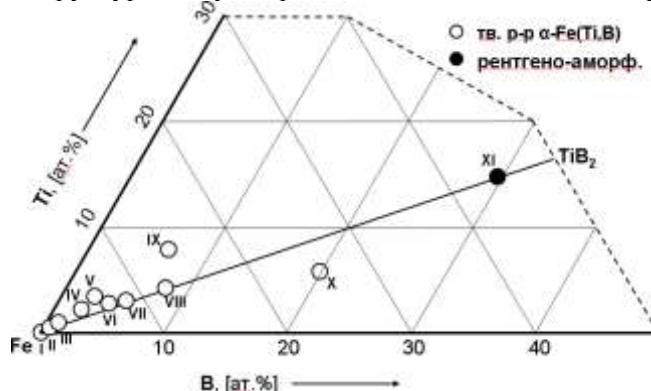


Рис. 1. Химический состав исследованных плёнок в исходном состоянии

Полученные в работе плёнки являются нанокристаллическими с размером зерна ОЦК фазы на основе α-Fe от 6,5 до 45,6 нм. При увеличении содержания Тi и В в пленках, в исходном состоянии, размер зерна ОЦК фазы уменьшается, а степень пересыщения твёрдого раствора растёт (Таблица 1). Это является отражением действия механизма твёрдорастворного (Тi и В) упрочнения α-Fe.

Табл. 1

Результаты фазового анализа и анализа субструктуры пленок в исходном состоянии

Серия пленок	Химический состав, ат. %	Размер зерна ОЦК фазы D, нм	Микродеформация ОЦК фазы <ε>, %	Период решетки ОЦК фазы, Å
I	Fe _{97,8} O _{2,2}	45.6	0.268	2.872
II	Fe _{97,5} Ti _{0,5} B _{0,5} O _{1,5}	24.4	0.247	2.879
III	Fe _{96,2} Ti _{1,0} B _{1,0} O _{1,8}	35.5	0.237	2.879
IV	Fe _{94,4} Ti _{2,0} B _{1,9} O _{1,7}	34.1	0.205	2.885
V	Fe _{90,0} Ti _{2,4} B _{3,2} O _{3,8}	26.7	0.184	2.863
VI	Fe _{92,2} Ti _{2,6} B _{4,3} O _{1,1}	17.6	0.278	2.865
VII	Fe _{90,0} Ti _{2,9} B _{5,3} O _{1,8}	10.4	0.300	2.863
VIII	Fe _{87,1} Ti _{3,7} B _{7,2} O _{2,0}	11.9	0.441	2.889
IX	Fe _{85,7} Ti _{7,8} B _{6,5}	12.0	0.049	2.868
X	Fe _{72,4} Ti _{8,4} B _{19,2} O _{3,0}	6.5	4.961	2.869
XI	Fe _{54,5} Ti _{14,3} B _{28,9} O _{2,3}	рентгеноаморфная фаза		

Отжиг нанокристаллических пленок при температурах 200-500°C приводит к обеднению ОЦК твердого раствора на основе α-Fe легирующими элементами (Тi и В), тем в большей степени, чем выше температура отжига и практически не влияет на рост зерна ОЦК фазы, что свидетельствует о сохранении твёрдорастворного упрочнения ОЦК фазы при температурах вплоть до 500 °С. В нанокристаллических пленках с наибольшим содержанием Тi и В (V) отжиг при 500°C приводит к образованию «чистого» α-Fe и фазы Fe₃B, появление которой связано с превалированием кинетического фактора над термодинамическим (прогнозирующим появление фазы TiB₂).

В плёнках с наибольшим содержанием Тi и В из всех исследованных (VI), формируется только рентгено-аморфная фаза. Плёнки сохраняют аморфное состояние, сформированное при напылении при температурах отжига вплоть до 500°C.

Работа выполнена под руководством проф., д.т.н. Шефтель Е.Н., при финансовой поддержке РФФИ (15-08-02831 А).

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. /Под. Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1997.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА СО-СПЛАВА.

Умнова Н.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, kurakova_n@mail.ru

Для большинства аморфных сплавов способность к переохлаждению (ПО) определяется выбором состава сплава. Как правило, это состав глубокой эвтектики [1,2]. Отклонение от данного состава приводит к потере эффекта ПО и эффекта стеклообразования. На величину эффекта ПО расплава при охлаждении в интервале скоростей $V_{\text{крит.}} < V_x < V_{\text{равн.кр.}}$ существенное влияние оказывает тип структуры, морфология, последовательность и степень пересыщения кристаллизующихся фаз [3]. Фактором, снижающим способность к ПО, является недостаточная чистота расплава, например, повышенное содержание растворенного кислорода в расплаве [4]. Подавление эффекта ПО расплава может происходить при наличии в нем гетерогенных центров кристаллизации, которыми являются нерастворенные частицы тугоплавких фаз, посторонние примеси и включения, материал стенки тигля и др.

По наличию эффекта ПО на стадиях подготовки расплава можно контролировать степень проведенной очистки расплава, определять температурный интервал гомогенизации расплава, режим отбора прекурсора и режим расплавления прекурсора при получении микропровода. Прекурсор, полученный в условиях ПО расплава, должен иметь однородную мелкодисперсную пересыщенную кристаллическую структуру. Ожидается, что расплавление такого прекурсора позволит снизить температуру перегрева, необходимую для полного растворения грубых первичных выделений и продуктов эвтектического распада. В работах [5,6] показано, что метод термического анализа может служить эффективным методом контроля эффекта ПО на всех стадиях подготовки расплава.

Цель работы: с использованием методики термического анализа оценки способности расплава к ПО определить оптимальный режим плавки стержневого прекурсора для изготовления «толстого» аморфного микропровода Со-сплава.

В качестве объекта исследования был выбран стержневой прекурсор диаметром 4 мм сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$. Термический анализ (ТА) образцов проведен на микрокалориметре Setaram Setsys Evolution со скоростью нагрева 20 К/мин. Время выдержки расплава при выбранной температуре составляло 5 мин. Образцы массой 60-360 мг, помещенные в керамические тигли, подвергали термическим воздействиям по различным режимам. Исследование структуры торцов быстрозакаленных стержней проводили на оптическом микроскопе с цифровой обработкой изображения Axiovert 25 CA (Zeiss).

Методика оценки ПО методом ТА. Термограмма прекурсора исследуемого Со-сплава в интервале температур плавления-кристаллизации без ПО показана на рис.1. Плавление начинается при температуре T_S и протекает в 2 налагающиеся стадии. При охлаждении расплава фиксируется 3 стадии затвердевания: T_{p1} , T_{p2} , T_{p3} . В ходе экспериментов установлено, что эффект ПО расплава, возникающий после режимов термообработки (ТО), сопровождается смещением стадий T_{p2} и T_{p3} в область низких температур и их совмещением. При этом положение эффекта T_{p1} во многих случаях не изменяется. Выдержка расплава в интервале T_{p1} - T_{p2} не приводит к потере эффекта ПО для стадий T_{p2} и T_{p3} . Полагали, что стадия T_{p1} не связана с кристаллизацией, а обусловлена протеканием структурного превращения в расплаве. Поэтому ПО определяли как разность между температурой начала плавления T_S и температурой начала кристаллизации T_{L2} : $\Delta T = T_S - T_{L2}$, и для назначения режима ТО принимали воспроизводимое значение $\Delta T \geq 40^\circ$.

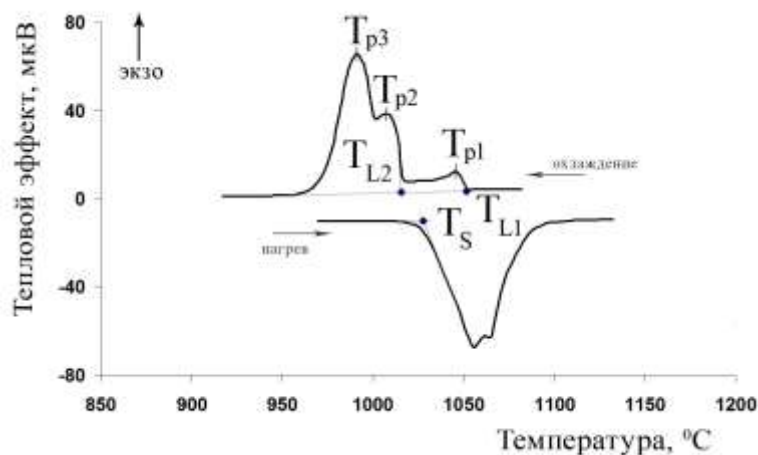


Рис.1. Термограмма прекурсора сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в интервале температур плавления-кристаллизации

Процесс подготовки слитка состоит из двух стадий: 1 стадия – выплавка и интенсивное перемешивание расплава в индукционной печи, 2 стадия – рафинирование расплава (вакуумирование и обработка гелий-водородной смесью) в вакуумной печи сопротивления. После завершения стадии рафинирования необходимо провести ТО расплава для получения прекурсоров с мелкодисперсной структурой.

Для определения режима ТО расплава на 1-м этапе определяли интервал температур, при котором расплав находится в равновесном состоянии. Полагали, что охлаждение расплава из этого интервала будет сопровождаться эффектом ПО [7]. Образец слитка подвергали циклическому нагреву с последовательным повышением температуры на 50°C до 1450°C . Установлено, что при принятом режиме ступенчатого нагрева способность к ПО устойчиво фиксируется при температурах выше 1450°C . Равновесное состояние расплава характеризуется безгистерезисным обратимым изменением вязкости, наличием эффекта ПО [8]. Полученные результаты циклирования по режиму 1 позволяют считать, что для исследуемого сплава равновесное состояние достигается при температурах выше 1450°C .

Для определения оптимального режима отбора прекурсора образец нагревали до температуры устойчивости равновесного расплава, затем охлаждали до более низких температур и после короткой выдержки охлаждали до комнатной температуры. При использовании режима 2 отбор прекурсора с эффектом ПО может быть произведен в широком интервале температур. Однако, оптимальная технологическая вязкость расплава достигается в интервале температур $1100\text{--}1250^\circ\text{C}$. Поэтому отбор прекурсора следует проводить в указанном температурном интервале после предварительного высокотемпературного перегрева.

Результаты термического анализа прекурсоров, обработанных по режиму 2, рис. 2, подтвердили наличие эффекта ПО, рис. 3.

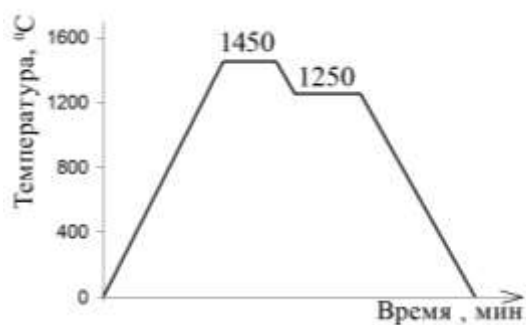


Рис.2. Схема оптимального режима ТО прекурсоров сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$.

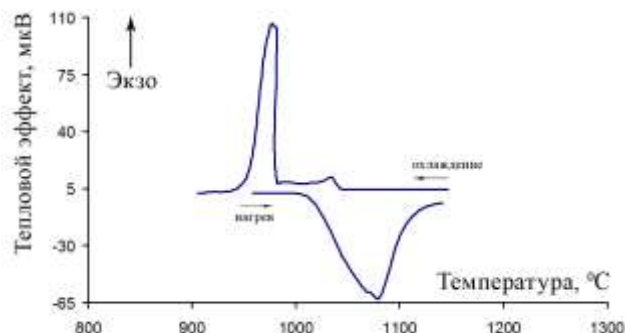


Рис. 3. Термограмма образца прекурсора с ПО сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в области плавления-кристаллизации.

Результаты микроструктурного анализа образцов прекурсора, обладающих эффектом ПО, показали, что они имеют однородную мелкодисперсную структуру, рис.4а. Микроструктура образцов прекурсора без эффекта ПО содержит грубые первичные дендритные выделения первичной фазы, обогащенной Co, рис.4б.

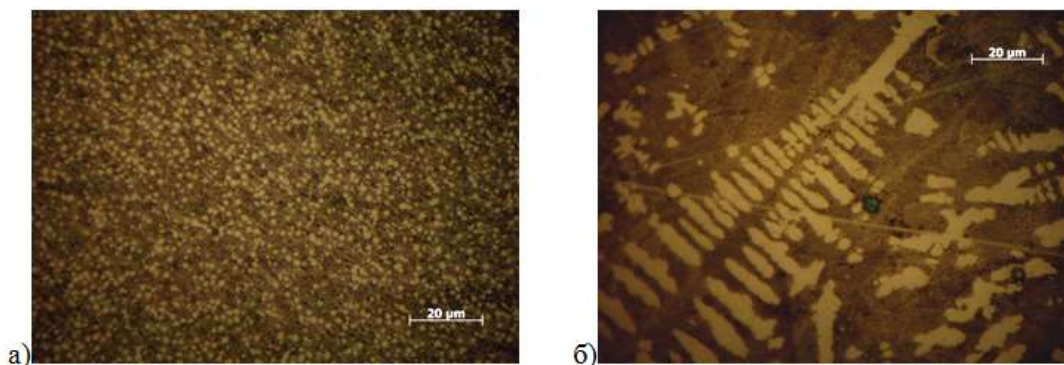


Рис.4. Микроструктура стержней: а) обладающих эффектом ПО; б) без эффекта ПО

Заключение. Оценка способности расплава к ПО с использованием метода ТА является эффективной при выборе режимов ТО расплава. С помощью методики ПО определены оптимальные режимы термических воздействий, обеспечивающие получение стержневого прекурсора сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с мелкодисперсной кристаллической структурой, необходимого для изготовления «толстого» аморфного микропровода.

Список литературы:

1. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. - М.: Наука, 1999. 80с.
2. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. - М.: Metallurgia. 1982, 168с.
3. Петржик М. И., Молоканов В. В. Пути повышения стеклообразующей способности металлических сплавов // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2001. Т. 65, № 10. С. 1384-1389.
4. Умнов П.П., Панферов Д.М., Чуева Т.Р., Умнова Н.В., Филиппов К.С., Молоканов В.В. Влияние способа выплавки прекурсора на структуру и свойства «толстого» аморфного микропровода Co-сплава // Перспективные материалы. 2016. Принята к опубликованию.
5. Молоканов В. В., Петржик, М. И., Михайлова ТН, М. В., Попель, П. С., Сидоров, В. Е. Влияние термической обработки расплава на свойства и стеклообразующую способность магнитомягкого сплава $\text{Fe}_{76,6}\text{Ni}_{1,3}\text{Si}_{8,6}\text{B}_{13,5}$ // Расплавы. 2000. №. 4. С. 40-48.
6. Молоканов В. В., Шалыгин А. И., Петржик М. И., Михайлова Т. Н. и др. Влияние состояния расплава на стеклообразующую способность, структуру и свойства быстрозакаленных стержней объемного аморфного сплава на основе железа // Перспективные материалы. 2003. № 3. С. 10-17.
7. Kurakova N. V., Molokanov V. V., Sterkhova I. V., Umnov P. P., Lad'yanov V. I., and Kamaeva L. V. Effect of the State of a Melt on the Glass-Forming Ability, Structure, and Properties of a Melt-Quenched Bulk amorphous Nickel-Based Alloy. // Metally. 2007. No. 6. PP. 89–93.
8. Стерхова И.В., Ладьянов В.И., Камаева Л.В. О влиянии жидкой фазы на процессы затвердевания аморфообразующего расплава $\text{Co}_{65,5}\text{Fe}_{6,5}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ // Перспективные материалы. 2010. №9. С. 247-250.

Автор выражает благодарность к.т.н. Молоканову В.В. за руководство и помощь в проведении работы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ШТАМПУЕМОСТИ СПЛАВОВ АМГ2 И АМГ6

Фадеева А.А.,

Россия, Самарский Национальный Исследовательский Университет, anastasiyfadeeva95@gmail.com

В первую очередь необходимо сказать о поставленной задаче, для повышения свойств исследуемых сплавов необходимо обратить внимание на структурные факторы, которые оказывают влияние на механические свойства материала. В данной работе будет рассмотрено влияния размера зерна на эти свойства.

Для исследования применяли листовые заготовки алюминиевых сплавов АМГ6 и АМГ2 толщиной 2,5 мм и 1,3 мм. Каждый лист был разрезан на гильотинных ножницах на 27 образцов размером 55x10 мм. Плоские образцы подвергали отжигу при температуре 410°C в течении 4 часов.

Для получения определённого размера зерна образцы растягивали со степенью деформации 20%. Образцы каждого сплава были разделены на 3 группы по 9 образцов. Каждая группа отжигалась в печи при разной температуре: 250, 350, 450 в течение одного часа.

Для оценки механических свойств проводили испытания на одноосное растяжение согласно ГОСТ 1487. В результате были получены значения предела прочности, предела текучести, относительного удлинения. Способность сплавов к операциям листовой штамповки оценивали с помощью коэффициента по Мартенсу ($= \frac{\sigma_E}{\sigma_{0,2}} \delta$) и числа текучести ($= \frac{\sigma_{0,2}}{\sigma_E}$).

Пригодность к операциям гибки оценивали по результатам испытаний на упругое пружинение в штампе с углом 90° и радиусом скругления 5 мм. Оценку угла пружинения проводили с помощью компьютерного приложения КОМПАС, коэффициент пружинения рассчитывали по формуле: $\gamma = \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} 100\%$. Минимальный радиусгиба определяли путём сжатия угловых образцов до появления трещины. Измерение радиуса проводили также с помощью приложения КОМПАС.

Микроструктуру образцов изучали в плоскости листа. Данные о структуре и строении зерна были взяты из книги Б.А. Колачева, В.И. Елагина, В.А. Ливанова «Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов». Травление проводили составом H₂O 180 мл, HCl 180мл, HNO₃120 мл, HF 30 мл. Продолжительность травления 10 минут при температуре 30...35°С. Поскольку форма зёрен оказалась полиэдрической, размер зерна оценивали следующим образом. На фотографии микроструктуры выделяли прямоугольный участок, определяли его площадь F с учётом увеличения X70 для образцов с температурой отжига 250 °С и 350 °С и X150 при отжиге образцов с температурой 450 °С. Далее внутри выделенной области подсчитывали количество зёрен N. Размер

зерна рассчитывали по следующей формуле: $d = \sqrt{\frac{F}{N}}$, где F – площадь выделенной области, N – количество зерен, находящихся в данной области. Средний размер зерна оценивали по результатам 10 полей наблюдения.

На основании данных механических испытаний и оценки микроструктуры были построены графики зависимости коэффициента штампуемости, показателя по Мартенсу, минимального радиусагиба, коэффициента пружинения от размера зерна. А так же были произведены сравнения размера зерна, полученного экспериментальным путем с данными из диаграмм рекристаллизации, которые были взяты из справочника И.Л.Рогельберга и Е.С.Шпичинецкого «Диаграммы рекристаллизации металлов и сплавов».

Установлено, что с ростом температуры отжига образцов, деформированных со степенью 20%, увеличивается размер зерна от 55 до 140 мкм в сплаве АМг2 и от 100 до 220 мкм в сплаве АМг6. Это увеличение размера зерна приводит к уменьшению коэффициента штампуемости обоих сплавов: на 78% - АМг6 и на 35% - АМг2, а показатель по Мартенсу увеличивается от 8,3 до 15,8 – АМг6 и от 2,7 до 4,7 – АМг2, что свидетельствует о повышении штампуемости.

С увеличением размера зерна коэффициент пружинения уменьшается от 7 до 4,5 для АМг2 и практически не изменяется для АМг6. Минимальный радиусгибки изменяется от 4,2 до 3,8 – АМг6 и от 1,2 до 1,7 – АМг2. Уменьшение данных характеристик указывает на хорошую способность материала к гибочным операциям.

На основании полученных результатов установлено, что сплав АМг2 является более пригодным для вытяжных операций листовой штамповки, так как коэффициент штампуемости у АМг2 меньше чем у АМг6. Лучшие характеристики для сплава АМг2 достигаются и при размере зерна 40 мкм, эти характеристики были достигнуты при отжиге 350°С в течении 1 часа. Для АМг6 наилучшие результаты были достигнуты при размере зерна 130 мкм, данные характеристики были получены при температуре 450°С в течение.

Выражение благодарности: научный руководитель доцент Е.А. Носова

РАСЧЁТНОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

Цыганкова Д.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, *ts_dari@mail.ru*

Теоретически моделировали (методом Thermo-Calc TCW 5.0 с применением базы данных TCFE 6.0) и экспериментально изучали структуру и фазовый состав сталей 01X15H22AG2B4TЮ и 02X18H12AG11MФБ, перспективных для теплоэнергетики в качестве жаропрочных материалов, с рекомендуемой температурой службы 680°C.

Термодинамические расчеты фазового состава при 680°C сталей 01X15H22AG2B4TЮ и 02X18H12AG11MФБ. Варьирование содержания легирующих элементов в этих сталях показало возможность существенно влиять на тип и количество фаз, выделяющихся в них при указанной температуре, в том числе – наноразмерных упрочняющих фаз.

Согласно расчётам, в аустените стали 01X15H22AG2B4TЮ при 680°C могут присутствовать: карбонитриды типа MeX (ГЦК) на основе титана (Ti(C,N)); фаза Лавеса; интерметаллид типа Ni₃Ti; σ-фаза. Повышение содержания Mn свыше 1% приводит к образованию и увеличению количества σ-фазы. При содержании Cr более 15% наблюдается: снижение объемной доли фаз Лавеса с 4 до 1,5%; образование и дальнейшее увеличение объемной доли σ-фазы. В зависимости от содержания W в стали 01X15H22AG2B4TЮ могут присутствовать: нитриды титана, фаза Лавеса, интерметаллид типа Ni₃Ti. Повышение его содержания способствует образованию σ-фазы. Повышение содержания Al приводит к снижению объёмной доли интерметаллидов типа Ni₃Ti с 2% до 0,5%, уменьшению объемной доли σ-фазы с 2% до 0% и увеличению объемной доли фаз Лавеса с 3,2 до 3,8%, количество карбонитридов типа MeX (ГЦК) на основе титана остается неизменным (0,7%). Добавление Ti в оптимальной концентрации приводит к уменьшению объемной доли нитридов алюминия AlN и карбидов типа M₂₃C₆ до 0. Последующее увеличение его содержания не приводит к существенному изменению фазового состава, но если повысить его до 2% это будет способствовать образованию и увеличению объемных долей Ni₃Ti и σ-фазы. Также установлено влияние изменений концентраций углерода и азота в стали 01X15H22AG2B4TЮ на вид и количество избыточных фаз, в том числе их концентрации, при которых не образуется σ-фаза.

В стали 02X18H12AG11MФБ при 680°C в аустените могут присутствовать частицы z-фазы (образующейся преимущественно из карбонитридов типа MeX на основе V и Nb в процессе длительных изотермических выдержек), карбиды типа M₂₃C₆ и нитриды хрома, выделения σ-фазы. Поскольку Ni заметно подавляет образование σ-фазы, а Mn и V, напротив, способствуют её образованию, варьирование содержания в стали 02X18H12AG11MФБ Ni, Mn и V может оказывать существенное влияние на содержание этой фазы. При этом Ni, Mn не оказывают влияния на содержание остальных избыточных фаз. Cr и Mo влияют на увеличение доли σ-фазы в меньшей степени и не влияют на количество других фаз (объемная доля z-фазы – 4,5%, карбидов M₂₃C₆ и нитридов хрома менее 1%). Ванадий в присутствии значительного содержания хрома в стали и азота, способствует образованию z-фазы типа CrVN и увеличению её объемной доли; соответственно при этом происходит уменьшение объемной доли нитридов хрома до 0%. Изменение содержания Nb не приводит к существенному изменению фазового состава. Увеличение содержания углерода в стали 02X18H12AG11MФБ приводит к уменьшению объемной доли σ-фазы и увеличению содержания специальных карбидов типа M₂₃C₆. Увеличение содержания азота приводит к снижению объемной доли σ-фазы, и увеличению объемной доли z-фазы, образованию и росту объемной доли нитридов хрома; объемная доля карбидов M₂₃C₆ весьма незначительна (~0.5%).

Экспериментальное исследование фазового состава сталей 01X15H22AG2B4TЮ и 02X18H12AG11MФБ. Исследовали образцы сталей, испытанных на жаропрочность при температурах 680 и 730°C и напряжениях 220, 260 и 140, 180 МПа соответственно, предварительно подвергнутых перед испытаниями на жаропрочность ковке – ТО-1, либо ковке с последующей закалкой (1150°C, 1 ч, вода) и старением (750°C, 10ч) – ТО-2. Исследование фазового состава сталей, предварительно подвергнутых ТО-2, после испытаний при t=680°C и σ = 220 МПа, производилось с использованием методики дифференциального рентгеноструктурного фазового анализа, на рентгеновском аппарате УРС 2.0 (Ка излучение Cr).

Идентификация типа обнаруженных выделений показала, что фазовый состав головки и рабочей части образцов одинаков. При этом, по данным ранее проведенных металлографических исследований, количество выделений избыточных фаз в аустените рабочей части образцов больше, чем в металле головки образцов. Установлено, что основной (по объемной доле) фазой,

выделяющейся в аустените, является σ -фаза (типа FeCr). Дифракционные линии этой фазы содержали как точечные так и нормальные компоненты, что указывает на большой разброс по размерам частиц σ -фазы.

После удаления частиц σ -фазы из осажденного металла 02X18H12AG11MФБ выявлено присутствие сложной z-фазы (V,Nb)N. Дифракционные линии этой фазы смещены в область меньших параметров кристаллической решетки относительно чистых фаз VN, NbN. Рентгенограмма позволяет выявить две разновидности фазы (V,Nb)N. Первая – с несколько большими параметрами решетки и точечными дифракционными пиками (что указывает на крупный размер частиц); вторая – с меньшими параметрами кристаллической решетки и меньшим размером частиц.

После удаления частиц σ -фазы из осажденного металла 01X15H22AG2B4ТЮ выявлено присутствие нитрида и карбида титана (TiN и TiC). При этом дифракционные линии нитрида титана были точечными, что указывает на большой размер частиц, а в случае карбида титана – имели место диффузные линии, что позволяет сделать вывод о мелкодисперсности этой фазы.

Исследования на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D с применением МРСА позволили установить морфологию выделившихся частиц и их распределение в структуре стали.

В структуре стали 02X18H12AG11MФБ выделения σ -фазы располагаются как по границам, так и в теле зерна аустенита. Эта фаза присутствует в данной стали и после ТО-1 и после ТО-2 и после всех режимов испытаний. После ТО-1 увеличение напряжения с 220 до 260 МПа при 680 °С приводит к росту выделений σ -фазы; увеличение напряжения с 140 до 180 МПа при 730 °С – к уменьшению размера выделений σ -фазы. После ТО-2 увеличение температуры испытания с 680 до 730 °С при напряжении 220 МПа приводит к снижению количества выделений σ -фазы, как по границам, так и внутри тела зерна.

Данный метод подтвердил наличие в структуре стали частиц z-фазы (V,Nb)N, обогащенных ванадием, ниобием и азотом. Независимо от вида предварительной ТО они расположены полосчатыми скоплениями вдоль оси растягивающих напряжений и выделяются на границах σ -фазы. При этом, после ТО-1 эти частицы имеют неправильную, преимущественно вытянутую, форму. Независимо от режимов испытаний частицы (V,Nb)N имеют одинаковый размер $\sim 5 \times 10$ мкм. После ТО-2 и испытаний при 680°С и 220 МПа частицы (V,Nb)N имеют неправильную, немного вытянутую форму; также присутствуют частицы, тяготеющие к размерам $\sim 2,5 \times 2,5$ и $4,3 \times 4,3$ мкм. После испытаний при 730°С и 220 МПа размер частиц достигает $\sim 4,3 \times 4,3$ мкм.

В структуре стали 01X15H22AG2B4ТЮ, после испытаний по всем режимам, кроме 730 °С и 140 МПа, и предварительной ТО-1 в структуре стали данным методом были обнаружены выделения σ -фазы, которые располагаются по границам зерен аустенита. Выделения σ -фазы обогащены Fe, Cr, Ni и W. Размер выделений σ -фазы не превышает $0,2 \times 1$ мкм.

В данной стали, предварительно подвергнутой ТО-1 и ТО-2, указанным методом также подтверждено наличие частиц нитрида титана (TiN) после всех режимов испытаний. Частицы TiN расположены полосчатыми скоплениями вдоль оси растягивающих напряжений. Частицы имеют правильную (квадратную, треугольную, прямоугольную) форму, расположены как внутри зерна, так и на границах. Увеличение температуры испытаний и напряжений не влияет на размер частиц TiN.

После ТО-1 и испытаний при 680°С и напряжениях 220 и 260 МПа в структуре данной стали была обнаружена фаза Лавеса (типа Fe₂W) игольчатой формы, которая преимущественно располагается рядом с границами зерен аустенита. После испытаний при 730°С и 140 и 180 МПа выделения частиц Fe₂W, игольчатой формы, были обнаружены только в стали, испытанной при более высоком напряжении. Эти частицы выделялись вблизи от границ зерен, ориентируясь вдоль определенных кристаллографических плоскостей аустенита.

После ТО-2 и испытаний при 680°С и 220 МПа игольчатых частиц Fe₂W обнаружено не было. Границы зерен окаймляют выделения σ -фазы, размер которой не превышает $1 \times 0,25$ мкм. Увеличение температуры до 730°С приводит к выделению игольчатых частиц Fe₂W и укрупнению выделений σ -фазы до $1,5 \times 1$ мкм.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., доц. М.В. Костиной.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МЕМБРАННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА Pd – 40 мас. % Cu С УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

Чистова Т.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, tatyana_chistova@list.ru

Одним из основных подходов к повышению производительности мембранных элементов для извлечения высокочистого водорода из водородосодержащих газовых смесей является разработка сплавов на основе палладия с повышенной водородопроницаемостью.

Анализ результатов систематических исследований мембранных свойств сплавов палладия показал, что изменение водородопроницаемости при легировании палладия неоднозначно и на прямую не зависит от изменения его параметров решетки. Например добавки Cu замедляют скорость переноса водорода через мембрану, но в области концентраций от 40 до 50 мас.% Cu в системе Pd-Cu наблюдается скачок водородопроницаемости, что дает возможность создания эффективных сплавов в этой области при одновременном снижении их стоимости. [1]

Диаграмма состояния Pd-Cu характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов при кристаллизации. В твердом состоянии при температурах 508 и 598 °С имеет место образование упорядоченных α и β структур [2]. Исследование сплавов системы Pd-Cu показало что наибольшую водородопроницаемость имеет сплав Pd-40 мас.% Cu. [1]

Целью моей работы исследование мембранных свойств сплава Pd-40 мас. % Cu с упорядоченной структурой (CsCl).

Для получения фольги была выплавлена заготовка состава Pd-43 мас.% Cu (по хим. анализу) толщиной 8 мм, прокатана в холодную до 1 мм, и затем прокатана до толщины 150 мкм за 6 прохода с 4 промежуточными вакуумными отжигами при температуре 950 °С. Рентгеновский фазовый анализ показал наличие одной упорядоченной фазы со структурой CsCl с параметром решетки 2,974 Å. V_v данной фазы составила 190 – 200 кг/мм², σ_b – 50 кг/мм², δ – 20% . Температура $\sigma \leftrightarrow \beta$ гидридного перехода находится в районе 230-250 °С. Была измерена водородопроницаемость данного сплава при температурах от 250 до 400 °С. До 250 °С образец нагревали в вакууме, так же можно разогреть данный сплав в CO₂ [3]. С увеличением температуры водородопроницаемость возрастала и при температуре 400 °С составила 1,6 нм³·мм²/(м²·ч·МПа^{0,5}). При 450 °С водородопроницаемость резко упала, что вероятно связано с переходом упорядоченной β -фазы со структурой CsCl в ГЦК структуру.

Коррозионная стойкость сплава была исследована в газовых смесях содержащих от 2 до 5 об. % CO и до 1 об. % H₂S.

Вывод

Сплавы палладий-медь вблизи эквиатомного состава являются перспективными материалами для водородной энергетики, так как практически не проявляют чувствительности к окиси углерода, а также к присутствию сероводорода, свойственную для чистого палладия, при одновременном снижении стоимости за счет большого содержания меди.

Хочу выразить благодарность за помощь в постановке и проведении работы заведующему лабораторией №12, член-корреспонденту РАН Бурханову Г.С., старшим научным сотрудникам лаборатории №12 Рошан Н.Р. и Чистову Е.М.

Литература

1. Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан. Сплавы палладия для водородной энергетики. Российский химический журнал. 2006. Т.1. №4. С. 36.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. ак. Н.П. Лякишева. Москва. Машиностроение. 2001.
3. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кореновский Н.Л., Рошан Н.Р., Чистов Е.М. /Эффективные мембраны из сплавов палладия для извлечения высокочистого водорода из водород – содержащих газовых смесей // Сборник ИМЕТ РАН, Москва Интерконтакт Наука 2013г. стр. 413-417.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

Шихалиева Л.О.

Россия, ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», leili.shikhalieva@gmail.com

Многочисленные исследования по улучшению качества обожженных железорудных окатышей проводятся уже не одно десятилетие [1], но по-прежнему не найден универсальный связующий материал [2], способный заменить дорогостоящий бентонит, или модифицирующая добавка, коренным образом улучшающая металлургические свойства окатышей. Использование отдельных групп веществ ведет к разубоживанию готовой продукции, применение других оказывается экономически не выгодно, третьи не обеспечивают необходимый уровень прочности готовой продукции [3]. Целью данной работы является сравнение эффективности применения различных добавок, ранее не испытываемых, на изменение прочностных характеристик железорудных окатышей.

В данной работе было исследовано влияние четырёх модифицирующих компонентов, которые предположительно должны были обеспечивать повышение ударной прочности окатышей. В качестве добавок использовали углерод-наноструктурированный порошок «НУМ-Д», силикат натрия, доломит и магнезит в различных концентрациях. Сравнение влияния данных добавок проводилось на основе анализа получаемых металлургических характеристик, определяемых по принятым методикам ГОСТ [4]. Результаты характеристик экспериментальных окатышей с упрочняющими добавками сравнивались с результатами базовых окатышей, приготовленных без добавления модифицирующего компонента.

С целью выявления факторов, оказывающих влияние на прочностные характеристики лабораторных окатышей, также был проведен анализ образцов на рентгеновском микротомографе, с возможностью получения изображения их трёхмерной структуры с визуализацией пор, трещин и частиц неусвоенной пустой породы, а также анализ образцов на растровом электронном микроскопе.

По результатам лабораторных исследований было установлено, что все выбранные добавки обеспечивают повышение прочностных характеристик. Лучшей совокупностью металлургических показателей обладали окатыши, приготовленные с добавкой силиката натрия и доломита (рис. 1).

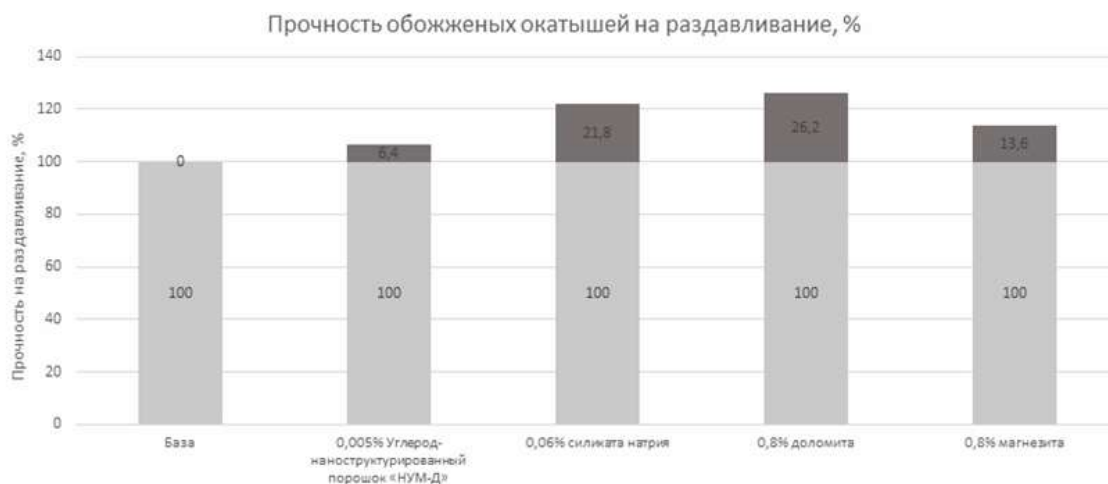


Рис. 1. Распределение прочности обожженных окатышей на сжатие, полученных с различными добавками, кг/окатыш

Томографические исследования (рис. 2) позволили получить внутреннюю структуру окатышей, приготовленных по различным рецептурам. По структуре укрупненных между собой зерен и пустот, а также по локализации трещин, пор, неоднородностей была установлена связь прочностных свойств окатыша с процессом его формирования и термической обработкой. Внутренняя структура окатыша была исследована без разрушения самого образца и без подготовки шлифа.

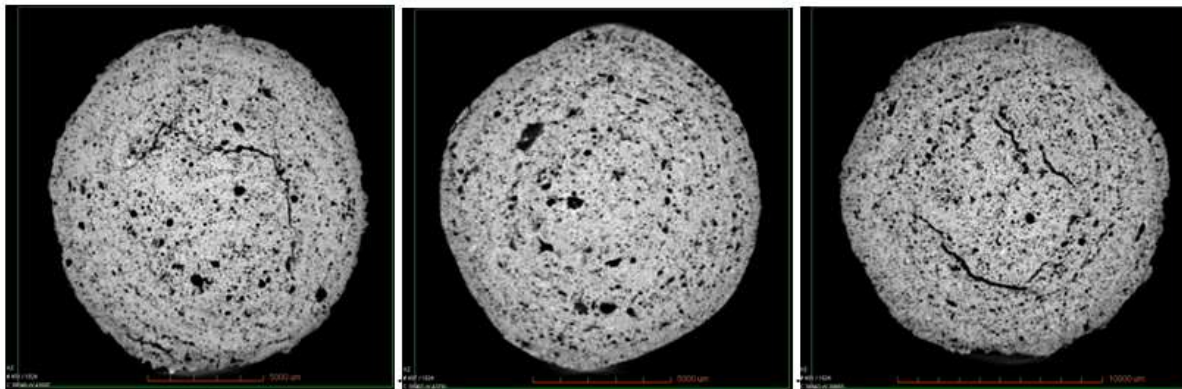


Рис. 2. Сечения обожженных окатышей, полученные с помощью рентгеновского микротомографа: а - известняк; б – известняк с добавкой силиката натрия; в – доломит;

При исследовании образцов на растровом электронном микроскопе, было получено, что окатыши с силикатом натрия и доломитом, в сравнении с окатышами базового спекания, характеризовались повышенным содержанием связки между хорошо укрупненными зернами четкой формы, а также характеризовались областями конгломератов спаянных зерен, пронизанных железосиликатными связками.

Были также определены химические составы различных элементов микроструктуры: зерен концентрата, частиц пустой породы, связок. В процессе этого анализа были выявлены связки разных типов. Установлено, что преобладание высокожелезистых силикатных связок обеспечивает повышение прочностных характеристик железорудных окатышей.

При сравнении связок экспериментальных окатышей было получено, что связки высокожелезистого типа характерны для образцов с добавками 0,06% силиката натрия и 0,8% доломита (рис.3).

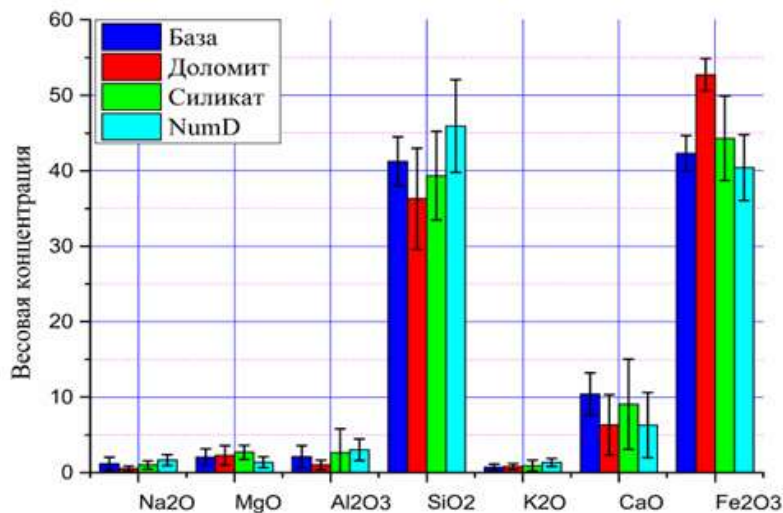


Рис. 3. Весовые концентрации оксидов в железосиликатных связках различных экспериментальных окатышей

Выбор добавки будет определяться технологическими возможностями производства и требованиями потребителя.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н. Марютиной Т.А., а также к.т.н. Никитченко Т.В. за руководство при проведении работы и помощь в обсуждении результатов исследования.

Список литературы.

1. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф., Антоненко Л.К. Интенсификация производства и улучшение качества окатышей. М.: Metallurgy, 1994.- 240 с.
2. Eisele T. C., Kawatra S. K. A review of binders in iron ore pelletization, Mineral Processing & Extractive Metallurgy Rev., 2003, Vol. 24, pp. 1-90.

3. Шаврин А.В. Исследование и разработка технологических решений по улучшению металлургических свойств окатышей на основе оптимизации их структуры: автореф. дис. на соиск. учен. степ. к.т.н., Екатеринбург, 2006. - 24 с.

4. ГОСТ 24765-81 "Окатыши железорудные. Метод определения прочности на сжатие".

Секция 2.

Развитие методов исследования и моделирования структуры и свойств материалов и наноматериалов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМ ЦИРКОНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ АЭС С ИСП.

Андреева Н.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, andreeva150388@mail.ru

Для изучения физико-химических основ извлечения металлов из комплексных руд и проведения работ по теме «Исследование взаимодействия экзогенных тугоплавких наночастиц с капиллярно-активными веществами в легированных расплавах никеля и железа с целью разработки технологических рекомендаций по рафинированию металла» разработана методика отдельного определения количества циркония, растворенного в металле, и циркония, находящегося в виде наночастиц ZrO_2 .

Для исследований использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП). Работу проводили на плазменном спектрометре ULTIMA 2 фирмы «HORIBA JOBIN YVON» (Франция-Япония). Высокое разрешение (5рм) спектрометра обеспечивает лучшее соотношение сигнала к фону, что приводит к низким пределам обнаружения элементов. Выбраны оптимальные аналитические параметры определения циркония: длина волны - 339,198 нм; мощность разряда - 1,2 кВт; охлаждающий поток аргона - 14 л/мин; транспортирующий - 0,80 л/мин; плазмообразующий - 0,5 л/мин; высота наблюдения - 14 мм над верхним витком индукционной катушки; скорость подачи образцов - 1,0 мл/мин. Изучено влияние матричного элемента (никеля) и способы его устранения. На рис. 1 представлены зависимости аналитических сигналов различных концентраций циркония от величины концентрации никеля. Содержание никеля до 10г/л не оказывает влияния на аналитические сигналы растворов, содержащих более 2 ppb циркония. Это делает возможным прямое, без отделения никелевой матрицы определение Zr, начиная от $2 \cdot 10^{-4}\%$. В случае меньших концентраций циркония необходимо проводить предварительное отделение матрицы или использовать методы математического моделирования.

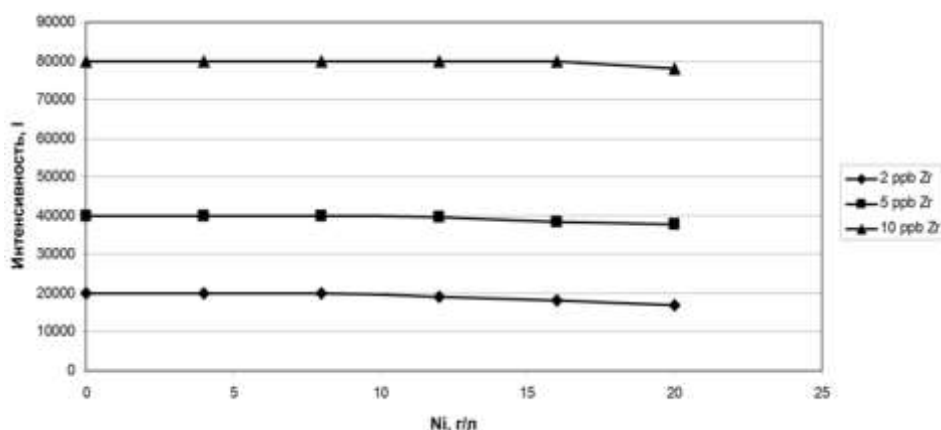


Рис.1 Матричное влияние никеля на АЭС с ИСП определение циркония

Для перевода в раствор Zr растворенного в металле, использовали царскую водку: смесь $HCl_{конц} + HNO_{3конц}$ (3:1). Оксид циркония (ZrO_2) является одним из самых трудно вскрываемых соединений. Растворение ZrO_2 проводили в системе микроволновой пробоподготовки MARS 5 (SEM Corporation, США) при разных режимах (P, T) различными смесями кислот. Результаты представлены в таблице 1. Изучена степень извлечения ZrO_2 в зависимости от природы растворителя и времени обработки. Оксид циркония растворялся в смеси: $HF + HNO_{3конц} + HCl_{конц}$ (4:3:1) в течение 40 минут при температуре $210^{\circ}C$.

Полноту перевода в раствор оксида циркония найденной смесью контролировали классическим методом: переводением ZrO_2 в раствор после сплавления образцов с солями щелочных металлов. Получены достаточно близкие результаты определения циркония. Использование современной автоклавной пробоподготовки для растворения образцов кислотами предпочтительнее классического сплавления, так как уменьшается время проведения анализа, а самое главное, улучшаются метрологические характеристики определения циркония. При использовании сплавления с оксидами и солями щелочных металлов ухудшаются пределы обнаружения элементов по двум причинам: резко возрастает величина холостого опыта и присутствие больших концентраций щелочных металлов в растворе неблагоприятно сказывается на аналитических

сигналах определяемых элементов в спектроскопических методах анализа. В этом случае элементы реально определять, начиная с сотых долей процента.

Разработанные методики позволили определять содержания различных форм циркония, начиная от $n \cdot 10^{-4}\%$ и выше. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышало 0,2.

Раздельное определение содержаний циркония и оксида циркония в модельном расплаве Ni-Sn- ZrO_2 позволило оценить количество наночастиц, участвующих в гетерофазном взаимодействии с оловом, и удалившихся на границу раздела фаз в виде ансамблей и количество наночастиц, присутствующих в расплаве и влияющие на процесс кристаллизации и структуру металла.

Таблица 1.

Результаты АЭС с ИСП определения циркония при использовании различных способов растворения

Метод вскрытия проб	Смеси для растворения	Условия растворения	Содержание Zr, %	S_r
Растворение в открытых сосудах	HCl _{конт}	Нагревание в термостойкой стеклянной посуде	0,0008	0,2
	HNO _{3конт}		0,0009	0,2
	H ₂ SO _{4конт}		0,0008	0,2
	HCl _{конт} +HNO _{3конт} (3:1)		0,0030	0,2
	HCl _{конт} +HNO _{3конт} (3:1) + H ₂ O ₂		0,0029	0,2
	H ₂ SO _{4конт} +HNO _{3конт} (1:1)		0,0030	0,2
Растворение в закрытой системе Mars 5	HCl _{конт} +HNO _{3конт} + HF _{конт} (1:3:4)	210 °C 45 минут	0,29	0,04
	H ₂ SO _{4конт} +HNO _{3конт} (1:1)		0,0030	0,2
	HCl _{конт} +HNO _{3конт} (3:1) + H ₂ O ₂		0,0030	0,2
Сплавление	Na ₂ CO ₃	Pt посуда 1000-1200 °C 10-20 мин.	0,22	0,06
	Na ₂ CO ₃ + Na ₂ BO ₄		0,30	0,05
	LiBO ₂		0,28	0,05

Автор выражает благодарность зав.лаб. №6, д.т.н. Казенасу Е.К., в.н.с., к.х.н. Волченковой В.А. и всем сотрудникам лаборатории №6.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ АУСТЕНИТНЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ X18H10T И X16H15M3B, ОБЛУЧЕННЫХ В РЕАКТОРЕ СМ-3

Г.Н. Бакшутова

Россия, ДИТИ НИЯУ МИФИ, galina.bakshutova.94@mail.ru

Обоснование повышения срока службы внутрикорпусных устройств (ВКУ) и корпуса реактора СМ-3 требует получения новых данных по физико-механическим свойствам и структуре образцов коррозионно-стойких сталей и знания закономерностей изменения физико-механических свойств и структуры сталей, в частности, X18H10T и X16H15M3B при низко-температурном облучении. Таких данных было получено немного, например [1], поэтому есть необходимость в расширении существующей базы данных.

Для получения новых данных по физико-механическим свойствам и структуре образцов аустенитных сталей X18H10T и X16H15M3B проводились металлографические исследования структуры и измерение микротвердости.

Металлографический анализ структуры образцов проводился на серийных металлографических микроскопах УМСД и МИМ-15. Микроскоп МИМ-15 позволяет исследовать структуру при увеличениях 100, 200, 400 и 1000 крат. Примеры исследования микроструктуры сталей приведены на рис. 1 и 2. Во всех исследуемых образцах обнаружена структура, характерная для сталей аустенитного класса – достаточно четкие границы зерен, двойники и включения. Средний размер зерен для образцов стали X16H15M3B равняется 9-11 мкм, а для образцов стали X18H10T – 20-25 мкм. В ходе исследования микроструктуры облученных образцов аустенитных

коррозионно-стойких сталей X18H10T и X16H15M3Б не было обнаружено видимых изменений в структуре с ростом повреждающей дозы.

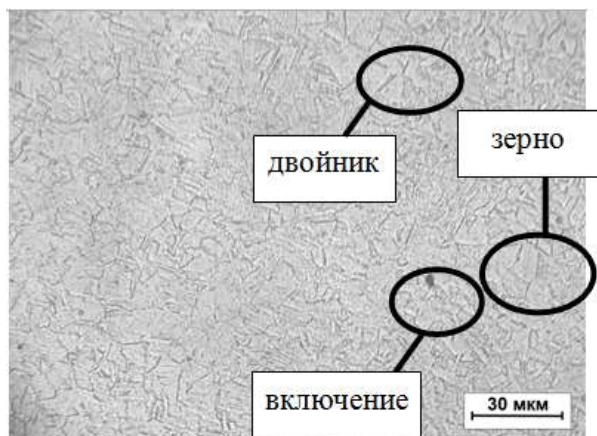


Рис. 1 Микроструктура стали X16H15M3Б, облученной в реакторе СМ-3 при температуре 90°C до повреждающей дозы 46 сна

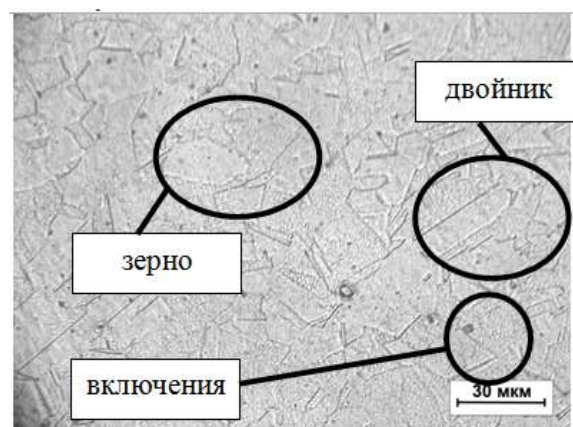


Рис. 2 Микроструктура стали X18H10T, облученной в реакторе СМ-3 при температуре 90°C до повреждающей дозы 46 сна

Испытания образцов на микротвердость выполнялись на дистанционном микротвердомере типа ПМТ-6, расположенном в «горячей» камере отделения реакторного материаловедения АО «ГНЦ НИИАР». Дистанционный микротвердомер ПМТ-6 содержит устройство для закрепления образца и обеспечивает постепенное и плавное воздействие на образец с заданной нагрузкой. В качестве индентора используется пирамидка, имеющая вершину, квадратное основание и углы между гранями $136^{\circ} \pm 30'$. Испытания проводили при нагрузке на пирамидку 100 г. Результаты измерений микротвердости образцов приведены в таблице 2.

Отдельные значения микротвердости для аустенитной стали X18H10T находится в диапазоне от 142 до 181 кгс/мм², а для стали X16H15M3Б в диапазоне от 162 до 220 кгс/мм².

Из таблицы видно, что микротвёрдость стали X18H10T несколько меньше (приблизительно на 15%) микротвёрдости стали X16H15M3Б при одних и тех же условиях облучения, когда образцы располагались в одинаковых этажах облучательного устройства 1Н6985.

Для аустенитной коррозионно-стойкой стали X16H15M3Б не обнаружено возрастающей зависимости микротвердости с ростом повреждающей дозы во всём интервале изученных повреждающих доз.

Таблица 2

Результаты измерения микротвердости кольцевых образцов аустенитных коррозионно-стойких сталей X18H10T и X16H15M3Б

№ этажа	Тип образца	Материал	Доза, сна	H_{μ} , кгс/мм ²							$\langle H_{\mu} \rangle \pm \delta$, кгс/мм ²
I	Трубка Ø6 мм	X16H15M3Б	30 ± 3	220	164	206	188	212	179	195	196±14
II	Трубка Ø6 мм	X16H15M3Б	44 ± 4	179	177	181	181	181	162	190	179±8
	Трубка Ø8 мм	08X18H10T	43 ± 4	160	160	157	151	153	157	142	155±5
III	Трубка Ø6 мм	X16H15M3Б	53 ± 5	193	181	181	193	181	198	203	190±9
IV	Трубка Ø6 мм	X16H15M3Б	46 ± 5	193	181	181	186	181	170	177	181±7
V	Трубка Ø8 мм	08X18H10T	46 ± 5	146	143	160	151	181	160	151	156±12
VI	Трубка Ø6 мм	X16H15M3Б	32 ± 3	193	181	193	179	193	179	181	186±7

Значения микротвердости для стали X16H15M3Б выше, чем для стали X18H10T, что связано со структурными особенностями сталей, например меньшим размером зёрен.

Проведено сравнение микротвердости образцов стали X18H10T, облученных в реакторе СМ-3 с массивом данных, полученных при исследовании микротвердости образцов этой стали, облученных в реакторе БОР-60 и реакторах ВВЭР [2,3].

Полученные данные могут войти в базы данных для обоснования увеличения срока службы внутрикорпусных устройств и корпуса реактора СМ-3.

Выражение благодарности. Выражаю благодарность моим научным руководителям Неустроеву В.С. и Макарову Е.И.

Список литературы:

1. Шамардин В.К., Печерин А.М., Клочков Е.П., Гончаренко Ю.Д., Колесова Т.Н. «Механические свойства облученных аустенитных хромоникелевых сталей применительно к условиям работы корпусов и внутрикорпусных устройств реакторов СМ-2 и БОР-60». Препринт НИИАР – 8 (689), Москва – ЦНИИ Атоминформ. 1986 г.;

2. Неустроев В.С. Экспериментальное исследование упрочнения и его корреляции с микротвердостью в облученных аустенитных нержавеющей сталях. – Сборник статей. Моделирование поведения реакторных материалов под облучением, Ульяновск, УлГУ, 2007. – С. 67-75;

3. Неустроев В.С., Белозёров С.В., Макаров Е.И., Маркелов Д.Е., Обухов А.В. «Радиационные явления в облученных аустенитных сталях после длительного облучения в реакторе БОР-60» // XXI Международный Уральский семинар «Радиационная физика металлов и сплавов»: сборник тезисов докладов – Кыштым, 2015. – С. 50-51.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИЕМ В РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ, В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Бобрева Л.А.

*Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, bobreva@chemy.kolasc.net.ru*

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) находят самое широкое применение в различных областях электроники и акустоэлектроники, медицинской технике, системах связи и автоматики и др. [1]. Благодаря сочетанию сегнето-, пиро- и пьезоэлектрических свойств с высокими значениями электрооптических, акустооптических коэффициентов, а также хорошо регулируемому фоторефрактивному эффекту, нелинейно-оптический монокристалл LiNbO_3 является одним из широко изученных материалов за последнее время. Однако, несмотря на огромный практический и научный интерес к этому кристаллу, существуют некоторые его структурные особенности, которые пока не до конца исследованы и не понятно их воздействие на физические характеристики. К одной из этих особенностей относится наличие гидроксильных ионов (OH^-) в структуре кристалла. Монокристаллы LiNbO_3 , выращенные в воздушной атмосфере, всегда содержат OH^- ионы, включённые в структуру в процессе роста [2]. Присутствие OH^- групп, также как и легирование «нефоторефрактивными» катионами, понижает эффект фоторефракции в кристалле LiNbO_3 . При этом наиболее существенно эффект фоторефракции понижается при превышении концентрации легирующей нефоторефрактивной добавки выше порогового значения [3]. Валентные и деформационные колебания OH^- группы в кристалле ниобата лития хорошо проявляются в спектре комбинационного рассеяния света (КРС) и в инфракрасном (ИК) спектре поглощения. Представляет интерес информация о том, как концентрация легирующих «нефоторефрактивных» добавок влияет на основные параметры колебательного спектра OH^- групп.

В данной работе исследованы спектры ИК-поглощения серии монокристаллов LiNbO_3 , легированных «нефоторефрактивными катионами магния» в широком диапазоне концентраций легирующей добавки (0.19÷5.91 мол. % MgO), захватывающей два концентрационных порога: при ≈ 3.0 и при 5.5 мол. % MgO . Монокристаллы, легированные магнием и цинком, перспективны в качестве нелинейно-оптических материалов с низким эффектом фоторефракции.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19-5.91 мол. %) были выращены методом Чохральского по единой технологии, подробно описанной в работе [3], из расплава конгруэнтного состава (48.6 мол.% Li_2O).

Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \cdot 7 \cdot 6$ мм³), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось

кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.91 \text{ мол. \% MgO})$ в области валентных колебаний OH- групп. В спектре отчетливо проявляются три линии с частотами 3470, 3483, 3486 см^{-1} . В спектре высокопорядоченных стехиометрических кристаллов наблюдается только одна линия с частотой 3465 см^{-1} [2].

Для полученных нами номинально чистых и легированных конгруэнтных кристаллов ($\text{Li/Nb}=0.946$), все полосы поглощения широкие, с полушириной около 30 см^{-1} . При этом повышение концентрации магния до первого концентрационного порога ($\approx 3.0 \text{ мол. \% MgO}$) не приводит к увеличению ширины и интенсивности линий. При достижении второй "пороговой" концентрации магния в LiNbO_3 (5-6 мол. % MgO) наблюдаются заметные изменения интенсивностей и ширины линий с частотами 3470, 3483, 3486 см^{-1} , рис. 2.

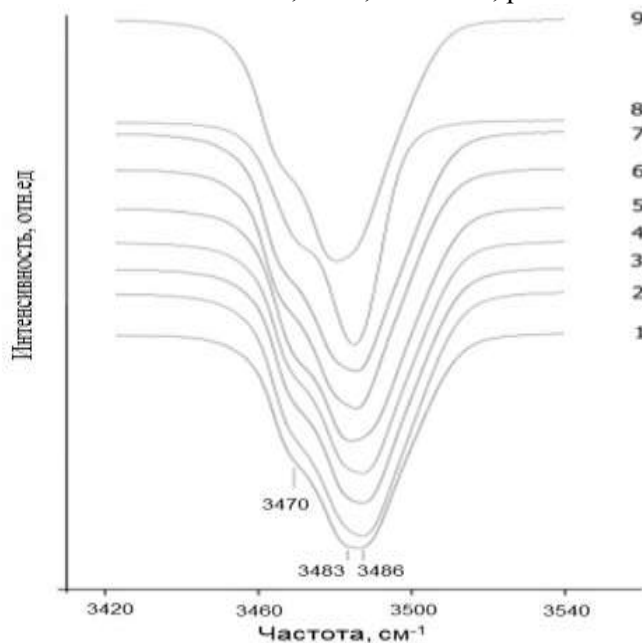


Рис.1. Спектры ИК-поглощения монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.91 \text{ мол. \% MgO})$ в области валентных колебаний OH-групп. (1- конгруэнтный LiNbO_3 , 2- $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19 \text{ мол. \% MgO})$ 3- $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.48)$, 4- $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.53)$, 5- $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.65)$, 6- $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(2.13)$ 7. $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(3.02)$, 8- $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.29)$, 9.- $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.91)$)

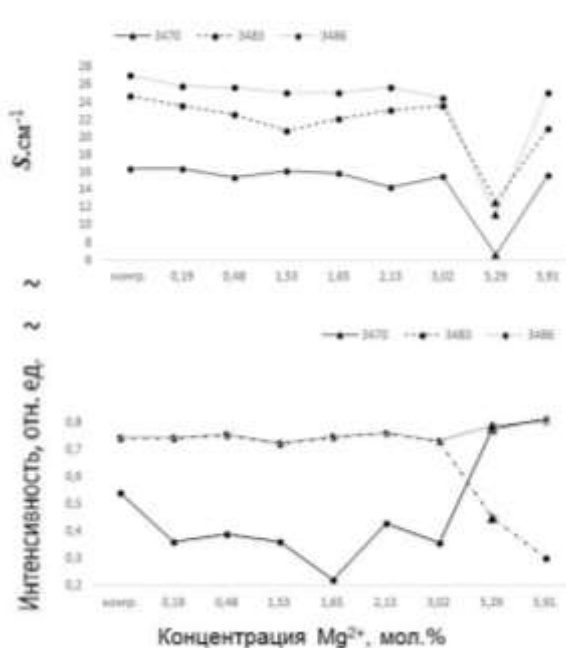


Рис. 2. Зависимость интенсивности и полуширины (S) линий, соответствующих валентным колебаниям OH-групп, в ИК – спектре поглощения кристалла ниобата лития от концентрации магния

Скачкообразное поведение ширины и интенсивности линий в области пороговых концентраций может быть обусловлено тем, что вблизи порогов кардинально изменяется характер вхождения примеси магния в структуру кристалла LiNbO_3 , а также распределение основных и примесных катионов и вакансий по октаэдрам [4].

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Н.В. Сидорову за руководство работой и постоянную поддержку.

Список литературы

1. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L, Hebling J., Unferdorben M., Dravec G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Appl. Phys. Rew. 2015. №2. P.040601-.040628.
3. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинников В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
4. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. J.Crystal Growth. 2006. V.291. P.390-397.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНООСНОГО НАГРУЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ МАГНИЯ

Власова А.М.

Россия, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, alisa@imp.uran.ru

Магний и сплавы на его основе широко применяются в ракетостроении, космостроении, а также авиационной промышленности. Магний анизотропно проявляет температурную аномалию предела текучести. Помимо этого, магний является перспективным материалом для применения в водородной энергетике, из-за способности обратимо накапливать водород. Молекулярно-динамическое моделирование эволюции дислокационной структуры в магнии при различных схемах нагружения обусловлено интересом к выявлению особенностей образования дефектов кристаллической решетки, с целью, в дальнейшем, тем же методом проследить динамику водорода на этих дефектах.

В данной работе при температурах от 0 до 600 К моделируется деформирование магния путем сжатия вдоль ортогональных кристаллографических осей гексагональной кристаллической решетки $\mathbf{x} = \langle \bar{1}100 \rangle$, $\mathbf{y} = \langle 1\bar{1}20 \rangle$, $\mathbf{z} = \langle 0001 \rangle$ и проводится дислокационный анализ. Из-за сильно выраженной анизотропии гексагональных кристаллов в каждом из трех случаев механизмы, а также дефекты, осуществляющие деформацию различны.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось посредством свободно распространяемого программного пакета LAMMPS, с использованием параллельных вычислений. Потенциал частичного взаимодействия получен на основе метода погруженного атома (EAM) [1]. Моделируемый кластер в форме прямоугольного параллелепипеда с ребрами вдоль кристаллографических направлений $\mathbf{x} = \langle \bar{1}100 \rangle$, $\mathbf{y} = \langle 1\bar{1}20 \rangle$, $\mathbf{z} = \langle 0001 \rangle$ содержал порядка 600 000 атомов магния. Граничные условия по направлениям $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ задавались как свободные. После релаксации атомам плоскостей поверхности кластера в направлении оси деформирования и в противоположном направлении задавались скорости порядка 2 м/с.

Было определено, что при 600 К на начальных этапах деформация сжатием вдоль оси \mathbf{x} приводит к образованию двойников. После чего на поверхности кластера зарождаются краевые дислокации с вектором Бюргерса $\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}20 \rangle$, залегающие в плоскости призмы второго рода $(\bar{1}100)$, которые распространяются по всему объему моделируемой ячейки. Помимо известного из классических работ [2] расщепления краевых сегментов \mathbf{a} -дислокаций (рис. 1а)

$$\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}20 \rangle \rightarrow \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0 \rangle + \frac{1}{3}\langle 01\bar{1}0 \rangle, \quad (1)$$

наблюдалось также расщепление по уравнению:

$$\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}20 \rangle \rightarrow \frac{1}{18}\langle 2\bar{2}03 \rangle + \frac{1}{3}\langle 01\bar{1}0 \rangle + \frac{1}{18}\langle 4\bar{2}6\bar{3} \rangle, \quad (2)$$

согласно которому образовывалась неустойчивая дислокационная конфигурация.

При 600 К деформация сжатием вдоль оси \mathbf{y} осуществляется попеременной сменой мод скольжения и двойникования. На начальных этапах наблюдается образование и последующее скольжение частичных дислокаций с вектором Бюргерса $b = \frac{1}{3}\langle \bar{1}100 \rangle$ с образованием дефектов упаковки (ДУ). Следующий этап – двойникование. Длинные сегменты параллельных двойникующих дислокаций (рис.1б), имеющих вектор Бюргерса $b = \frac{1}{18}\langle 04\bar{4}3 \rangle$, под действием приложенных напряжений расщепляются, образуя дислокационные сетки:

$$\frac{1}{18}\langle 04\bar{4}3 \rangle \rightarrow \frac{1}{18}\langle 6\bar{2}43 \rangle + \frac{1}{3}\langle \bar{1}100 \rangle. \quad (3)$$

Двойникующие дислокации $b_1 = \frac{1}{18}\langle 04\bar{4}3 \rangle$ (темно-зеленые линии), частичные дислокации $b_2 = \frac{1}{3}\langle \bar{1}100 \rangle$ (синие линии), расщепленные \mathbf{a} -дислокации $b_3 = \frac{1}{3}\langle 2\bar{1}10 \rangle$ (светло-зеленые линии).

Вследствие скольжения образовывались сетки из сегментов *a*-дислокаций различной ориентировки. Наблюдались полные дислокации с вектором Бюргерса $b = \langle \bar{1}\bar{1}00 \rangle$, которые образуются по реакции:

$$\frac{1}{3}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle + \frac{1}{3}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \rightarrow \langle \bar{1}\bar{1}00 \rangle. \quad (3)$$

Было выяснено, что деформация сжатием вдоль оси *z* осуществляется только посредством движения частичных дислокаций $\frac{1}{3}\langle \bar{1}\bar{1}00 \rangle$, образующих ДУ толщиной в два атомных слоя АВСАВАВСАВС...АВАВС...

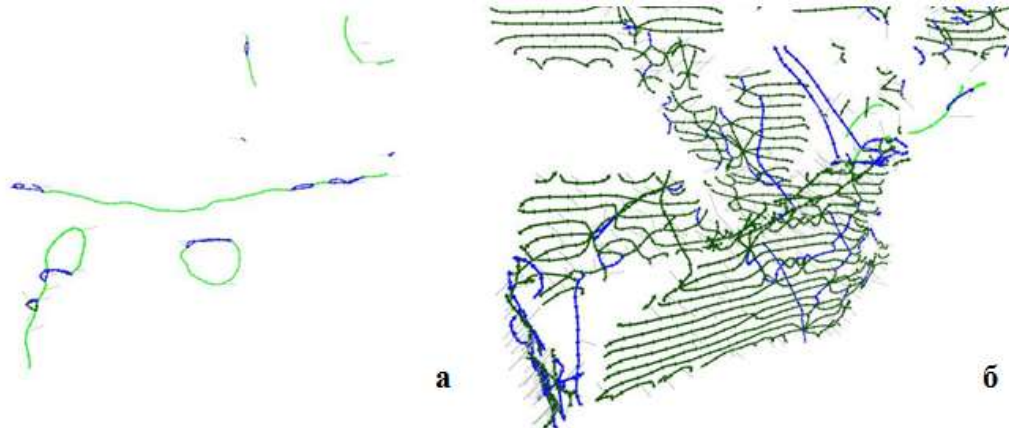


Рис. 1. Линии дислокаций. Напряжение вдоль оси *y*: а) Структура расщепленных *a*-дислокаций кластера, б) Дислокационная структура двойника

1. D. Y. Sun, M. I. Mendeleev, C. A. Becker, K. Kudin, Tomorr Naхhimali, M. Asta, J. J. Hoyt, A. Karma, and D. J. Srolovitz Crystal-melt interfacial free energies in hcp metals: A molecular dynamics study of Mg. Phys. Rev. B 73, 024116

2. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М., Атомиздат, 1972 г. 599 с

Автор благодарит научных сотрудников А.Ю. Никонова за значительный вклад в проведение исследования, А.Р. Кузнецова, А.К. Журавлева, А.Г. Кесарева за ценные замечания, а также заведующего лабораторией физики высоких давлений Института физики металлов УрО РАН В.П. Пилюгина за поддержку.

Расчеты проводились на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН.

Автор благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 16-33-60027 мол_а_дк).

ТОЧНАЯ СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ С ЗАМОРОЖЕННЫМ БЕСПОРЯДКОМ

Вомпе Ф.А.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, vompe@physics.msu.ru

Системы с замороженным беспорядком трудны и интересны для исследования и находят применения в физике конденсированного состояния, биофизике, информатике[3], теории искусственного интеллекта[4]. Вычисление точной средней энергии в таких моделях является сложной задачей, было найдено лишь малое число точных результатов[1,2,3,5] для случайной модели Изинга. Ранее Hamasaki T. и Nishimori H. была получена[5] аналитическая формула средней энергии основного состояния на решетке размера 2 x n в случайном бимодальном поле, принимающем значения h и -h с заданными вероятностями в области значений параметров $h < J$. В работе найдена аналитическая формула средней энергии основного состояния в неисследованных ранее областях значений параметров $2J < h < 3J$ и $h > 3J$.

Рассматривается система с замороженным беспорядком, которая описывается гамильтонианом :

$$H = -J \sum_{i=1}^n (\sigma_{i-1} \sigma_i + \sigma'_{i-1} \sigma'_i + \sigma \sigma'_i) + \sum_{i=1}^n (H_n \sigma_i + H'_n \sigma'_i)$$

$\{\sigma_i\}, \{\sigma'_i\}$ - спиновые переменные модели Изинга. Рассчитывается средняя энергия основного состояния в пределе $n \rightarrow \infty$. Энергия E является самоусредняющейся величиной [7], что означает что $E = \sum_{j=1}^L \left(\frac{E_j}{L}\right)$ для достаточно больших n , где E_j - энергия основного состояния конкретной реализации всех полей $\{H_n\}$ и $\{H'_n\}$, L - суммарное число реализаций различных конфигураций полей $\{H_n\}$ и $\{H'_n\}$ решетки.

Были получены точные формулы для средней энергии рассматриваемой модели в разных областях значений параметров h и J .

Для $2J < h < 3J$:

$$E(p) = \frac{3(4p^8 - 16p^7 + 28p^6 - 28p^5 + 24p^4 - 20p^3 + 7p^2 + p - 1) J}{2(p^2 - p + 1)} - \frac{(2p^8 - 8p^7 + 14p^6 - 14p^5 + 14p^4 - 14p^3 + 9p^2 - 3p + 1) h}{p^2 - p + 1}$$

Для $h > 3J$:

$$E(p) = -\frac{3}{2}(4p^2 - 4p + 1)J - h = -h - \frac{3}{2}J - 6pq$$

Автор выражает благодарность научному руководителю доценту, к.м.ф.н Ковалю Г.В, а также кафедре квантовой статистики и теории поля.

Литература:

1. В. Derrida, J. Vannimenus and Y. Pomeau: J. Phys. C 11 (1978) 4749.
2. E. Farhi and S. Gutmann: Phys. Rev. B 48 (1993) 9508.
3. C. Dress, E. Amic and J. M. Luck: J. Phys. A: Math. Gen. 28 (1995) 135.
4. J. Bricomont and A. Kupiainen, Phys. Rev. Lett. 59, 1829 (1987)
5. Hamasaki T. and Nishimori H. Exact Ground-State Energies of the Random-Field Ising Chain and Ladder // JPSJ 73 (2004) 1490-1495
6. Kadowaki T., Nonomura Y. and Nishimori H. Exact ground-state energy of the Ising spin glass on strips JPSJ 65 (1996) 1609
7. H. Nishimori, Statistical Physics of Spin Glasses and Information Processing: An Introduction, 2001, Oxford Univ. Press

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТЕРМОУЛУЧШЕННОЙ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ОБРАТНО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Воркачев К.Г.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, KGV@imet.ac.ru

Термическое улучшение листовой стали (закалка + высокий отпуск) позволяет повысить прочность и существенно улучшить сопротивление хрупкому разрушению при отрицательных температурах [1]. Из-за малых размеров структурных составляющих, изучение микроструктуры доэвтектоидных сталей после термического улучшения методами оптической микроскопии затруднено, рис.1. Применение методов ориентационной микроскопии позволяет количественно охарактеризовать размер зерен и тип структурных составляющих. Целью настоящей работы

является изучение особенностей микроструктуры низкоуглеродистой низколегированной стали после термического улучшения современными аналитическими методами, доступными на двухлучевых микроскопах. В настоящей работе излагаются результаты экспериментального изучения микроструктуры стали 09Г2С после закалки от температуры 930°C и отпуска при 705°C.

При идентификации структурных составляющих в микроструктуре доэвтектоидной стали за основу была взята классификация ферритных структурных составляющих на основе особенностей морфологии и субструктуры [2]. Микроструктура исследованной доэвтектоидной стали состоит из полигонального феррита, квазиполигонального феррита, игольчатого феррита или бейнита, а также из мелкодисперсных цементитных выделений.

Полигональный феррит (доэвтектоидный феррит), рис. 2, образуется при высоких температурах, превышающих температуру образования эвтектоида. В процессе миграции межфазных границ образуются совершенные зерна феррита полиэдрической морфологии [3]. В изученной стали, на картах качества IQ такие зерна выглядят наиболее светлыми, что свидетельствует об отсутствии дефектов внутри таких зерен, рис. 2 а. На картах в представлении обратной полюсной фигуры, рис. 2 б, все точки, принадлежащие зернам полигонального феррита, имеют одну ориентацию. На картах средних кернеловских разориентаций, рис. 2 в, такие зерна выглядят синими, в них отсутствуют локальные разориентации.

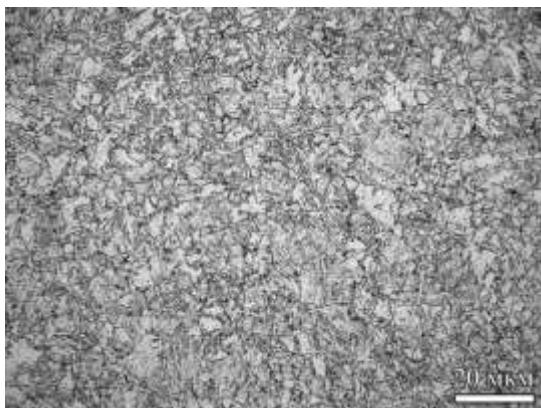


Рис. 1. Микроструктура низкоуглеродистой низколегированной стали после термического улучшения, травление нитал, ОМ.

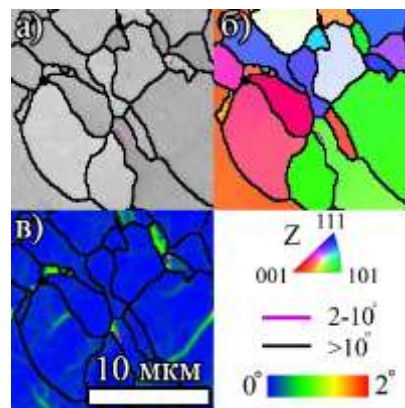


Рис. 2. Полигональный феррит, ДООЭ: а) Карта качества IQ; б) Ориентационная карта в представлении обратной полюсной фигуры; в) ориентационная карта средних кернеловских разориентаций.

Квазиполигональный (массивный) феррит, рис. 3, образуется в низкоуглеродистых сталях при высоких температурах и более высоких скоростях переохлаждения в результате превращения аустенита в феррит практически без изменения химического состава, в результате ближнедействующей диффузии. Характеризуется искаженной полиэдрической формой и наличием небольшого количества субграниц. На картах качества IQ, рис. 3 а, квазиполигональный феррит выглядит как светлые зерна сложной морфологии, проявляющие наличие небольшого количества малоугловых границ. На картах в представлении обратной полюсной фигуры, рис. 3 б, внутри таких зерен могут наблюдаться ориентационные градиенты, что указывает на существование внутри зерен дальнедействующих разориентаций. На картах средних кернеловских разориентаций, рис. 3 в, такие зерна выглядят синими, но в отличие от зерен полигонального феррита, в них наблюдаются локальные разориентации.

Бейнит (игольчатый феррит), рис. 4, образуется в интервале температур промежуточного превращения при высоких скоростях переохлаждения. Зерна игольчатого феррита имеют вытянутую или игольчатую форму, а также характеризуются наличием субструктуры реечного типа. На картах качества IQ, рис. 4 а, такие зерна выглядят наиболее темными, что свидетельствует о повышенной концентрации дефектов, имеют игольчатую морфологию и проявляют реечную форму субграниц. На картах в представлении обратной полюсной фигуры, рис. 4 б, внутри таких зерен наблюдаются ориентационные градиенты. Отдельные фрагменты одного и того же зерна могут иметь существенно отличающуюся ориентацию. На картах средних кернеловских разориентаций, рис. 4 в, такие зерна выглядят практически зелеными, из-за повышенной концентрации локальных разориентаций.

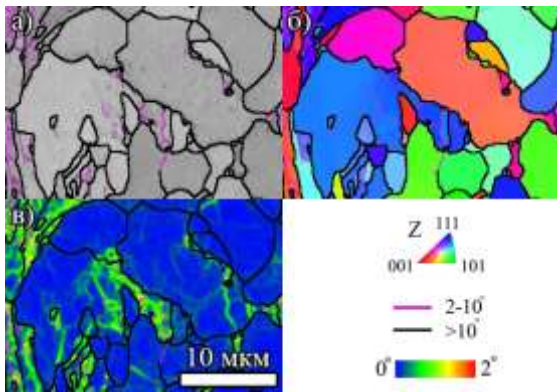


Рис. 3. Квазипolygonальный феррит, ДОЭ:
 а) Карта качества IQ; б) Ориентационная карта в представлении обратной полюсной фигуры;
 в) ориентационная карта средних кернеловских разориентаций.

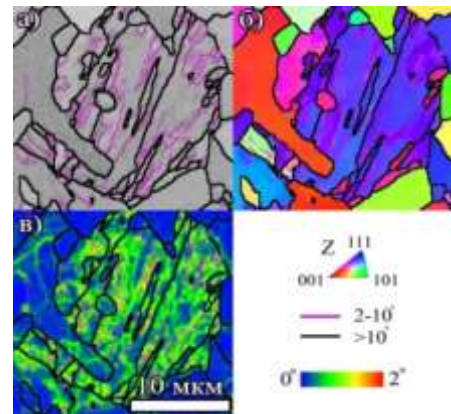


Рис. 4. Игольчатый феррит, ДОЭ:
 а) Карта качества IQ; б) Ориентационная карта в представлении обратной полюсной фигуры;
 в) ориентационная карта средних кернеловских разориентаций.

В процессе высокого отпуска быстрозакаленной микроструктуры мелкодисперсные частицы цементита выделяются как внутри зерен, так и по их границам.

Установлено количественное соотношение между структурными составляющими, оптимальное с точки зрения формирования сочетания механических свойств (прочности, пластичности и вязкости). Отклонение от оптимального соотношения является причиной различий механических свойств, свойственных металлу различных партий термоулучшенной стали одной и той же марки.

Заключение. Используя в качестве признаков структурных составляющих морфологию и субструктуру каждой из них, установлено что микроструктура исследованной стали 09Г2С в состоянии после термического улучшения состоит из polygonального (доэвтектоидного) феррита, продуктов промежуточного превращения – квазипolygonального феррита, бейнита – и из мелкодисперсных выделений цементита.

Установлено количественное соотношение между структурными составляющими, оптимальное с точки зрения сочетания механических свойств.

Причиной разброса механических свойств различных заводских партий термоулучшенной стали 09Г2С являются отклонения от оптимального соотношения структурных составляющих.

Список литературы:

1. Кантор М. М., Боженков В. А. Рассеяние ударной вязкости низколегированной стали в критическом интервале халдноломкости // *Материаловедение*. 2013 г., №11, стр. 3-14.
2. Thompson S. W., Colvin D. J., Krauss G., Continuous Cooling Transformations and Microstructures in a Low-Carbon, High-Strength Low-Alloy Plate Steel // *Metallurgical Transactions A*. 1990, V. 21A, P. 1493–1507
3. Purdy J.R. The dynamics of transformation interfaces in steels I. The ferrite-austenite interface in Fe-C-Mo steel alloys // *Acta Metallurgica*. 1978. V. 26, P. 477-486.

Выражаю благодарность научному руководителю академику д.х.н. Солнцеву К.А. и научному консультанту к.т.н. Кантору М.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}$) ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ «ФЛЮОРИТ-ПИРОХЛОР».

Гайнанов Б.Р.

Россия, НИЯУ МИФИ, brgaynanov@gmail.com

Кристаллическая и локальная структура соединений $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ существенным образом влияет на физико-химические и эксплуатационные свойства материалов, полученных на их основе. Порошки $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (где $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}$) были синтезированы методом обратного соосаждения с последующим их прокаливанием на воздухе в широком диапазоне температур (600 - 1500°C) до

получения соответствующих сложных оксидов. Синтезированные образцы были исследованы на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения методом рентгеновской дифракции ($\lambda=0,68886 \text{ \AA}$). Спектры рентгеновского поглощения были измерены выше края поглощения $L3\text{-La, Pr, Sm, Tb}$ и $K\text{-Zr}$, на станции i811 накопительного кольца МАХ-III (МАХ-Lab, Лунд, Швеция).

Дифракционное исследование показало, что для образцов из начала лантаноидного ряда (La, Pr), отожженных при 600-700 °С, характерно рентгеноаморфное состояние структуры. Однако их структуру нельзя считать полностью разупорядоченной, поскольку на рентгенограммах наблюдалось от одного до нескольких широких максимумов в области двойных брэгговских углов. При отжиге в температурном диапазоне 700-800 °С начинается кристаллизация и при температуре отжига 900 °С все образцы являются полностью нанокристаллическими без аморфной фазы, на дифрактограммах наблюдается около 10 рефлексов, соответствующих рефлексам флюоритной структуры. При этом с увеличением порядкового номера лантаноида в ряду La–Tb уменьшается температура протекания указанных выше процессов, так в соединении $\text{Tb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ кристаллизация начинается уже при 600 °С.

Анализ дифрактограмм температурой отжига 1000 °С и выше показал постепенное сужение дифракционных рефлексов и появлению сверхструктурных пиков (111), (311) и (511) (рис. 1а), что говорит о повышении степени упорядочения структуры. Это проявляется также в увеличении размера кристаллитов и уменьшении величин микронапряжений, полученных из анализа дифрактограмм (рис. 1б). При этом сверхструктурные рефлексы остаются существенно шире основных пиков, характерных для флюорита. Это позволяет предположить, что в ходе отжига процесс катионного упорядочения с образованием пироклорной фазы, по-видимому, протекает в отдельных областях (нанодоменах), распределенных в матрице флюоритной фазы. Так же происходит смещение точки появления сверхструктурных пиков в более высокие температуры отжига с увеличением порядкового номера лантаноидного катиона в соединениях ($T(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)=1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $T(\text{Tb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)=1400\div 1500 \text{ }^\circ\text{C}$).

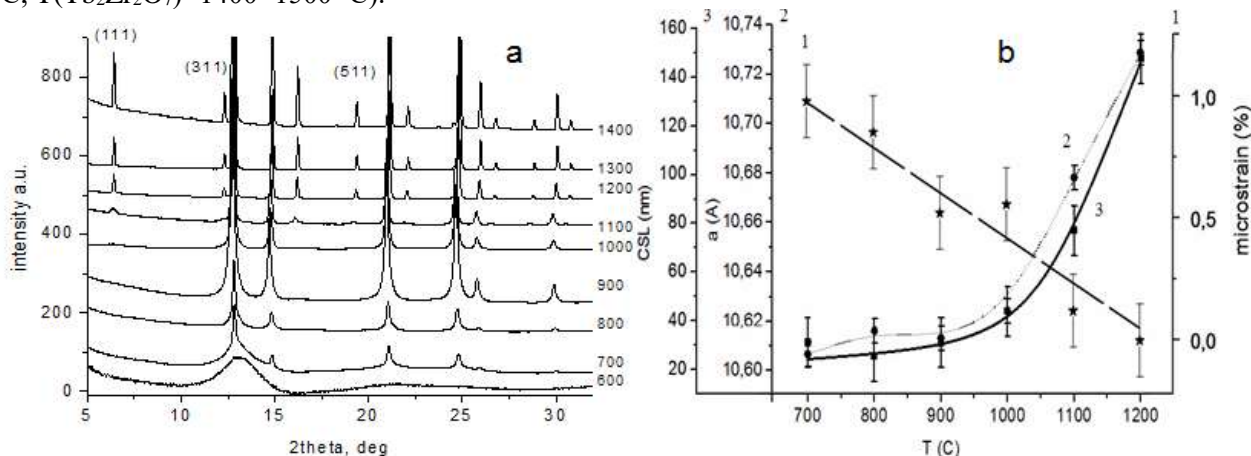


Рис. 1. (а) Рентгенограммы порошковых образцов $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ отожжённых из прекурсоров при различных температурах на воздухе в течении 3 часов, (б) зависимость параметра кристаллической ячейки, микронапряжений и размера кристаллитов (CSL) соединений $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Далее был проведен анализ спектров EXAFS. Первый крупный максимум на модуле фурье-преобразования осциллирующей части (рис.2а) отвечает кислородному окружению $8*\text{Pr-O}$. Для аморфного образца при 600 °С плечо справа от пика в районе 2,5 Å достаточно мало, но с ростом температуры отжига расщепление кислородной координационной сферы на два вклада становится всё заметнее и при температуре 1100-1200 °С два пика сравниваются. При этом амплитуда соответствующего пика практически не меняет своего значения. Эти вклады соответствуют двум коротким связям $2*\text{Pr-O}$ и шести длинным связям $6*\text{Pr-O}$. Таким образом, при температурах отжига до 900 °С спектры хорошо воспроизводятся в рамках модели флюоритной структуры (для соединения $\text{Tb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ до температуры $\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$). Однако при более высоких температурах отжига флюоритная структура не может далее обеспечивать адекватное моделирование EXAFS-спектров и анализ проводится в рамках модели структуры пироклора. При этом, обчитывая спектры, мы получаем расщепление связи R-O (рис. 2б), примерно при той же температуре отжига, при котором это наблюдалось на модуле фурье-преобразования осциллирующей части (рис.2а). Это непосредственно указывает на перестройку локального кислородного окружения редкоземельных ионов вследствие

фазового перехода флюорит-пирохлор. Значения фактора Дебая-Валлера межатомных связей уменьшаются с увеличением температуры отжига, дополнительно указывая на рост степени упорядочения в процессе перехода от разупорядоченной структуры флюорита к упорядоченной структуре пирохлора.

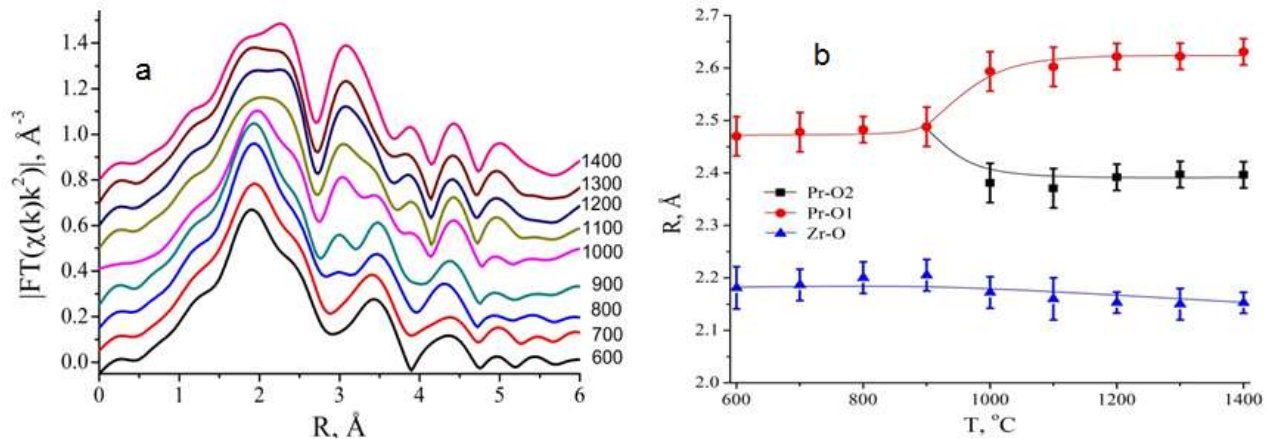


Рис. 2. Модуль Фурье-преобразования спектров EXAFS, снятых на крае L_3 -Pr (a) соединения $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а так же зависимости длин связей кислородной координационной сферы вокруг Zr и Pr от температуры отжига (b).

Дополнительно были исследованы XANES-спектры на крае поглощения K -Zr и L_3 -Ln. На всех спектрах K края Zr наблюдалось наличие мультиплета, причем с увеличением температуры отжига аморфного прекурсора расстояние между пиками немного увеличивается. Так же обнаружилось при исследовании области XANES для L_3 -Tb наличие небольшого плеча справа от пика XANES, которое увеличивается с ростом температуры отжига. Это плечо, вероятней всего, обусловлено вкладом от иона Tb^{4+} .

Выражение благодарности. Данная работа выполнена в НИЯУ МИФИ при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-22-00098). Автор выражает благодарность своему научному руководителю А.П. Менушкову (НИЯУ МИФИ), научному консультанту В.В. Попову (НИЯУ МИФИ) за поставленную задачу и помощь в ее решении, К.Клементьеву и S. Carlson (MAX IV lab.), А. Ярославцеву (European XFEL), Р. Черникову (DESY Photon Science), А. Иванову (НИЯУ МИФИ) за помощь в проведении эксперимента.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МАРГАНЦА

Годунов Е.Б.

Россия, ФГБОУ ВО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)»,
gen225@mail.ru

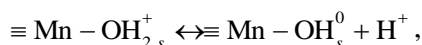
Возросший интерес исследователей к оксидным материалам связан с обнаружением у них уникальных физических и химических свойств. Так оксидно-марганцевые материалы благодаря своим разнообразным свойствам находят широкое применение в электронной технике, активных масс щелочных аккумуляторов, селективных катализаторов, в производстве эффективных сорбентов и т.д.

Нами экспериментально исследованы кислотно-основные характеристики полученных оксидов марганца разного состава по кривым потенциометрического титрования суспензии оксида, HCl и фонового электролита KNO_3 раствором KOH по методике, описанной в книге [1]. При расчете использовали уравнения кривых титрования фонового электролита и суспензии оксидов марганца [2]. Из полученных даны, используя зависимость заряда поверхности оксида от величины pH раствора, рассчитаны константы кислотно-основных равновесий pK_1^0 — pK_4^0 и величины точки нулевого заряда $pH_{\text{тнз}}$.

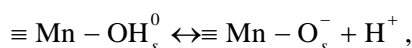
Значения констант кислотно-основных равновесий для оксидов марганца

Оксид	$pK^0_1 \pm 0.2$	$pK^0_2 \pm 0.2$	$pK^0_3 \pm 0.2$	$pK^0_4 \pm 0.2$	$pH_{\text{тнз}} \pm 0.2$
MnO	9.0	13.0	10.5	11.0	10.50
Mn ₃ O ₄	7.5	12.0	9.0	10.5	9.75
Mn ₂ O ₃	6.4	10.8	7.7	9.5	8.60
MnO ₂	0.6	4.3	1.6	3.3	2.45

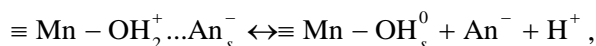
Из полученных нами экспериментальных данных и их анализом доказано существование на границе оксид/электролит существование 4 кислотно-основных равновесий, описываемые следующими уравнениями [2]:



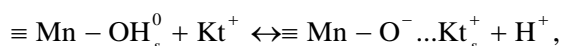
$$K_1 = K_1^0 \exp \left[\frac{\phi_0 F}{RT} \right] = \frac{[\equiv \text{Mn} - \text{OH}_s^0][\text{H}^+]}{[\equiv \text{Mn} - \text{OH}_{2,s}^+]};$$



$$K_2 = K_2^0 \exp \left[\frac{\phi_0 F}{RT} \right] = \frac{[\equiv \text{Mn} - \text{O}_s^-][\text{H}^+]}{[\equiv \text{Mn} - \text{OH}_s^0]};$$



$$K_3 = K_3^0 \exp \left[\frac{q_0 F}{K_{01} RT} \right] = \frac{[\equiv \text{Mn} - \text{OH}_s^0][\text{H}^+][\text{An}_s^-]}{[\equiv \text{Mn} - \text{OH}_2^+ \dots \text{An}_s^-]};$$



$$K_4 = K_4^0 \exp \left[\frac{q_0 F}{K_{01} RT} \right] = \frac{[\equiv \text{Mn} - \text{O}^- \dots \text{Kt}_s^+][\text{H}^+]}{[\equiv \text{Mn} - \text{OH}_s^0][\text{Kt}^+]};$$

$$N_s = [\equiv \text{Mn} - \text{OH}_s^0] + [\equiv \text{Mn} - \text{OH}_{2,s}^+] + [\equiv \text{Mn} - \text{OH}_2^+ \dots \text{An}_s^-] + [\equiv \text{Mn} - \text{O}^- \dots \text{Kt}_s^+] + [\equiv \text{Mn} - \text{O}_s^-].$$

Экспериментальные зависимости заряда поверхности оксида марганца разного состава от величины $pH_{\text{тнз}}$ раствора показали, что при $pH < pH_{\text{тнз}}$ — поверхность положительно заряжена (за счет адсорбции ионов H^+), при $pH > pH_{\text{тнз}}$ — отрицательно (из-за преобладания адсорбции OH^-). Полученные значения констант кислотно-основных равновесий позволяют рассчитать распределение поверхностных частиц на поверхности оксидов марганца разного состава ($\text{MnOH}_{2,s}^+$,

MnOH_s^0 , MnO_s^- , $\text{MnO}^- \dots \text{Kt}_s^+$, $\text{MnOH}_2^+ \dots \text{An}_s^-$) при взаимодействии с растворами электролитов [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00265_a, 14-03-31347_мол_a.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность за оказанное содействие, ценные советы, помощь в проведении, поддержке и обсуждении полученных результатов научному руководителю доктору химических наук профессору Горичеву И.Г.; член-корреспонденту РАН, доктору химических наук Изотову А.Д. и заведующему кафедрой «Химия» Артамоновой И.В. в проведении исследований и ценные замечания.

Список литературы:

1. Соколов И.В., Горичев И.Г., Изотов А.Д., Дремина Ю.А. Использование MathCad для моделирования и расчета кислотно-основных равновесий. М.: Прометей, 2007. 93 с.

2. Godunova E. B., Artamonova I. V., Goricheva I. G., Lainerb Yu. A. Influence of Oxalic Acid on the Dissolution Kinetics of Manganese Oxide // Russian Metallurgy (Metally). 2012. Vol. 2012. No. 11. pp. 935–941.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (EBSD) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА КМ СИСТЕМЫ Nb-Si-Ti.

Дворецков Р.М.

Россия, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
admin@viam.ru

Наиболее сложными для исследования структуры, идентификации фаз и определения количественного фазового состава являются поликристаллические наноструктурированные (размер зерна порядка 100 нм и меньше) и ультрамелкозернистые (размер зерна порядка 0,1-10,0 мкм) материалы.

Метод дифракции отраженных электронов (ДОЭ, англ. - EBSD) имеет широкий диапазон возможностей получения кристаллографической информации о микроструктуре материалов. ДОЭ может использоваться для индексирования и определения кристаллических систем, идентификации и картирования фаз, для определения кристаллических ориентаций отдельных зерен, картирования кристаллических ориентаций и разориентаций, изучения межзёренных границ, фазовых превращений и т. д.

Целью данной работы было определение количественного фазового состава образца металлического композиционного материала на основе ниобия методом ДОЭ и оценка правильности полученных результатов путём сопоставления с данными, полученными другими методами (микрорентгеноспектральным анализом - EDS, рентгенофазовым анализом). Объект исследования – макетный металлический композиционный материал, изготовленный с помощью горячего прессования порошка состава Nb-16Si-33Ti (ат. %). Перед прессованием порошок был подвержен механическому легированию в атриторе. Кроме этого данный образец содержал технологическую примесь - около 9 ат.% железа в результате намола с шаров атритора.

В данной работе было использовано два способа пробоподготовки: шлифование и излом, оба с последующей ионной полировкой для удаления поверхностного загрязненного слоя, и оказалось, что выбор достаточно большого и ровного участка излома даёт лучшее качество картин дифракции, чем на шлифе.

В отсутствие образцов сравнения с известным фазовым составом для любого материала можно оценить правильность определения количественного фазового состава путем сравнения общего химического состава и химического состава рассчитанного по результатам анализа ДОЭ. Однако для этого необходимо удостовериться, что исследуемый образец однороден по химическому составу. А также как можно точнее идентифицировать все фазовые составляющие материала.

На основании данных полученных при EBSD и EDS исследовании композиционного материала системы Nb-Si-Ti с технологической примесью Fe можно сделать вывод, что на фотографиях микроструктуры исследуемого образца в z-контрасте (рис. 1): черная составляющая - это по большей части оксиды титана, титан и силициды титана; серая составляющая - это по большей части фаза FeNb₄Si; яркая белая составляющая - это по большей части твердый раствор ниобия, силициды и оксиды ниобия.

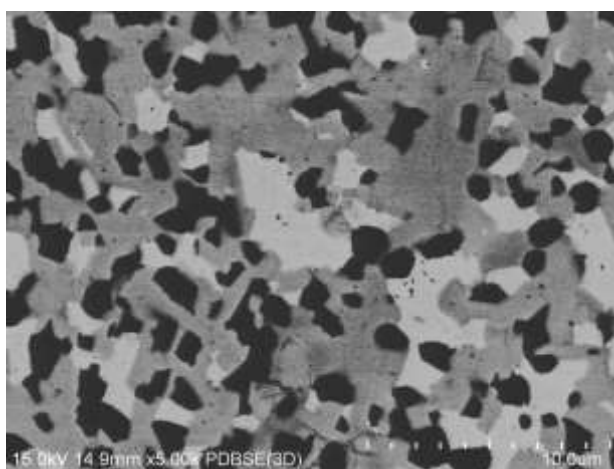


Рис. 1 Микроструктура макетного КМ системы Nb-Si-Ti с примесью Fe после горячего прессования (увеличение x5000)

Выражение благодарности: сотрудникам ФГУП «ВИАМ» д.т.н. Щетанову Б.В., к.х.н. Карачевцеву Ф.Н., Щегловой Т.М., Паэгле С.В.

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРУБНОЙ СТАЛИ

Демина Ю.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, deminayulia@mail.ru

Обеспечение безопасности конструкций предполагает сохранение механических свойств материала в течение всего периода эксплуатации. Однако, коррозионная среда, циклические нагрузки, остаточные напряжения, дефекты, возникшие в процессе изготовления и эксплуатации, приводят к изменению, как стандартных механических свойств, так и нестандартных, оцениваемых по специальным методикам.

Некоторые исследователи [А.Я. Красовский, Н.А. Махутов, Л.А. Сосновский и др.] считают, что длительная эксплуатация сталей и сплавов приводит к заметному повышению их прочностных характеристик и понижению параметров пластичности, в то же время, результаты других исследователей [Г.А., Филиппова, Г.Н. Никифорчина, Н.П. Мочернюка, Л.Р. Ботвиной и др.] не подтверждают этого факта. Поэтому для оценки деградации свойств конструкционных материалов исследователи выбирают показатели, обеспечивающие наибольшую чувствительность к эксплуатационному изменению состояния материала. Так, в работах [Г.Н. Никифорчин, 2013; Л.Р. Гумерова, 2012] показано, что наиболее чувствительными к деградации трубных сталей являются характеристики хрупкого разрушения, а именно, ударная вязкость и трещиностойкость. Заметное снижение указанных выше характеристик отмечают и авторы работ [G.A. Filippov et al, 2013; В.Г. Плешивцев, Ю.А. Пак и др., 2007]. Другие детальные исследования, проведенные авторами работ [Krasowsky et al., 2001; Kotrechko et al. 2003], показали, что длительная эксплуатация углеродистой трубной стали 17Г1С в течение 30-лет вызывает повышение пределов прочности и текучести, снижение трещиностойкости, сдвиг критической температуры хрупкости в сторону повышенных температур, но не влияет на характеристики усталостного разрушения. В то же время в работе [В.Н. Басова, Г.И. Нестеренко и др., 2006] обнаружено увеличение скорости роста усталостных трещин в алюминиевых сплавах, используемых для обшивки крыла и фюзеляжа самолетов различных фирм и имеющих наработку в эксплуатации от 8 до 38 лет.

Кроме разрушающих методов контроля, для диагностики состояния материала в процессе эксплуатации широко используются и неразрушающие методы, такие как индентирование [В.А. Ломанцов, 2013, Е.Е. Зорин, 2009; В.М. Матюнин, 2006], расчеты на прочность и остаточный ресурс [В. G. Lenkey, 2002], акустико-эмиссионный, ультразвуковой [В.В. Кошевой, И.М. Романишин, 2009] и вихретоковый методы и другие методы. Так В.А. Ломанцов [В.А. Ломанцов, 2013] установил экспериментальную зависимость между значениями твердости и ударной вязкости для обечайки теплообменника газохимического комплекса. Н.А. Махутовым [Н.А. Махутов, Л.А. Сосновский и др., 2003] получена корреляционная зависимость между твердостью и пределом выносливости материала после его длительной эксплуатации. Не менее важна установленная авторами [Г.Н. Никифорчин и др., 2013] корреляционная зависимость между относительными изменениями ударной вязкости и поляризационным сопротивлением, оцененным для сталей магистральных газопроводов после их длительной эксплуатации в течение 28-40 лет.

Таким образом, анализ литературных данных показывает все возрастающий интерес исследователей к изучению деградационных процессов, протекающих в конструкционных материалах в процессе их службы. Однако требуется проведение дальнейших междисциплинарных исследований, сочетающих в себе как оценку механических, так и физических характеристик материала.

Цель работы состояла в комплексном исследовании механических и физических свойств основного металла (сталь класса прочности Х70) трубопровода после его длительной эксплуатации.

Образцы на растяжение (рис. 1, в) и ударный изгиб (рис. 1, б, г) изготавливали из участков трубопровода (рис.1, а), который в течение 31 года использовался для транспортировки газа. Трубопровод диаметром 1020 мм и толщиной стенки 12,9 мм введен в эксплуатацию в 1983 году; его рабочее давление составляло 7,5 МПа, среднегодовая рабочая температура - плюс 4⁰С

Химический состав исходного материала, масс. %: 0,09 С; 0,31 Si; 1,61 Mn; 0,06 Ti; 0,016 P; 0,003 S
 Механические свойства до эксплуатации: $\sigma_B=690$ МПа; $\sigma_T=623$ МПа; $\delta=20,6$ %.

Для контроля развития повреждений в материале в процессе растяжения была проведена регистрация сигналов акустической эмиссии с помощью прибора InterUnis A-Line 32D в диапазоне частот 50 - 500 кГц с использованием пьезоэлектрических приемников GT-200, имеющих резонанс на частоте 150 кГц. Амплитудный порог регистрации устанавливали равным 32 дБ. После проведения испытаний строили временные зависимости скорости накопления ($dN_{AЭ}/dt$) и суммарного числа ($\Sigma N_{AЭ}$) сигналов акустической эмиссии, а также кумулятивные амплитудные распределения числа сигналов в координатах «накопленное число сигналов акустической эмиссии $\Sigma N_{AЭ}$ с амплитудой $\alpha_{AЭ}$, превышающей заданную амплитуду $A_{AЭ}$ »: $F_{AЭ} = \Sigma N_{AЭ} \{ \alpha_{AЭ} > A_{AЭ} \}$. По угловому коэффициенту амплитудных распределений оценивали $b_{AЭ}$ – параметр, как модуль тангенса угла наклона прямой, полученной путем линейной аппроксимации методом наименьших квадратов амплитудного распределения сигналов АЭ. Затем с помощью специализированного программного обеспечения строили временные зависимости $b_{AЭ}$ -параметра, связывающего суммарное число сигналов с амплитудой в соответствии с соотношением $20 \lg \Sigma N_{AЭ} = const - b_{AЭ} \cdot A_{AЭ}$.

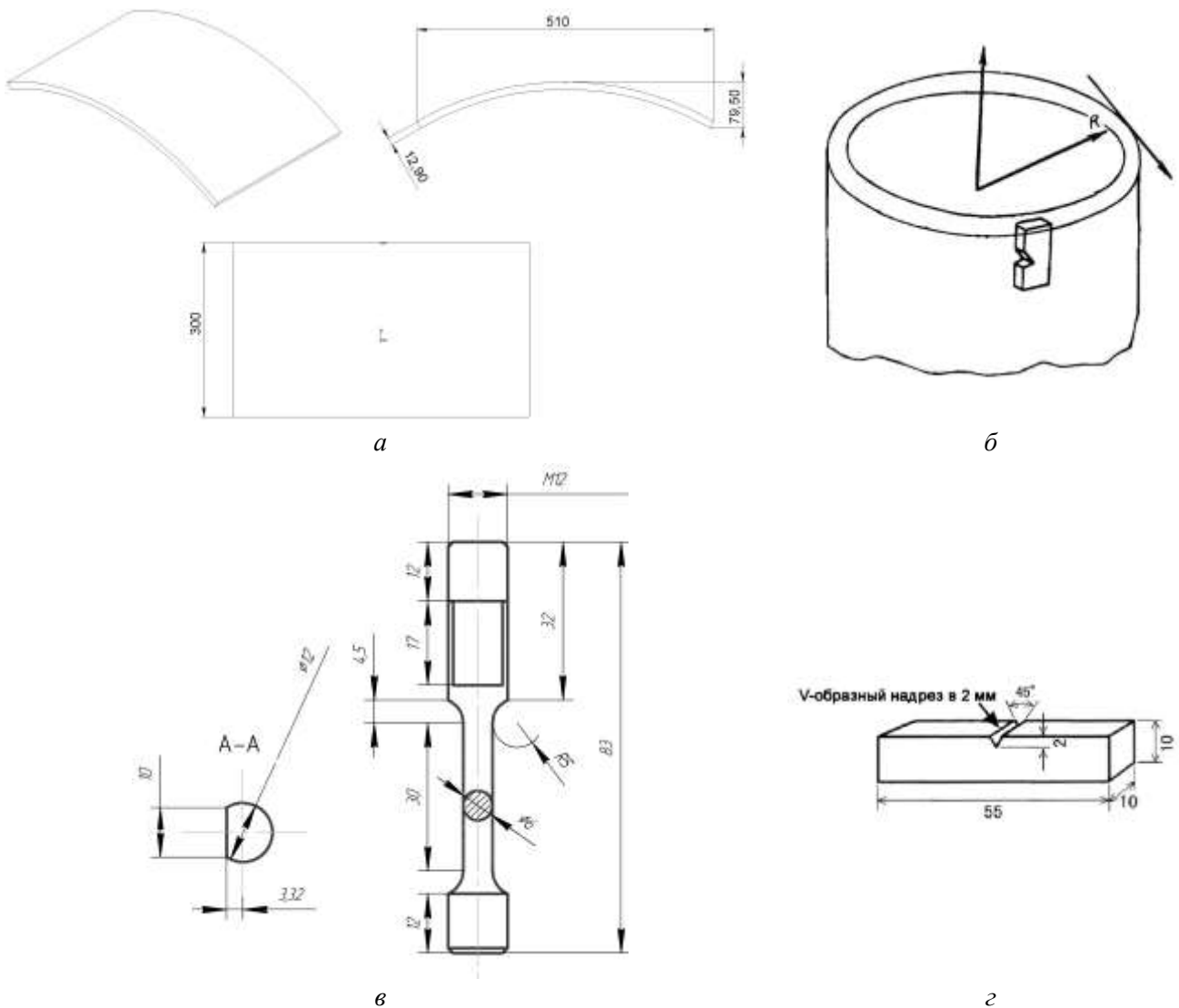


Рис.1. (а) участок трубопровода; (б) схема вырезки ударных образцов и ориентация надреза; геометрия образцов на растяжение (в) и ударный изгиб (г)

Установлено влияние длительной эксплуатации на комплекс механических и физических свойств трубной стали класса прочности X70. Проведенное исследование обеспечит научную основу для прогнозирования работоспособности конструкционных материалов при длительных сроках службы.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н. Л.Р. Ботвиной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-38-00677 «Анализ влияния длительной эксплуатации трубных сталей на их физико-механические характеристики, оцененные в условиях статического, циклического и ударного нагружения», руководитель Ю.А. Демина.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ НИХРОМА X20H80

Дин Кай Цзянь

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана, kjding222@163.com

Разработана математическая модель насыщения азотом сплава на базе никеля, содержащего 20 % (по массе) хрома. Получены концентрационные кривые азота, а также прогнозируемые механические свойства при комнатной температуре. Данная модель может использоваться при разработке более сложных моделей азотирования легированных хромом сплавов на базе никеля, содержащих другие карбидообразующие элементы.

Ключевые слова: нихром, азотирование, математическая модель, упрочнение.

Сплавы на базе никеля используются, в частности, в биметаллических выпускных клапанах высокопроизводительных двигателей внутреннего сгорания, в которых шток изготавливается из стали типа 40X9C2, а тарелка, которая соединяется со штоком методом сварки трением - из жаропрочного сплава на базе никеля Nimonic 80A [1] (рис. 1). В настоящее время шток клапана, как правило, азотируется или подвергается диффузионному хромированию в целях повышения сопротивления изнашиванию и газовой коррозии, а тарелка закаливается при температуре 1200 °С в воздушной атмосфере с последующим отпуском при температуре 520 °С. Результирующая твердость тарелки составляет более 60 HRC. Рабочая температура выпускного клапана может превосходить 850 °С [2]. Химический состав материала представлен в табл. 1.



Рис. 1. Конструкция биметаллического выпускного клапана ДВС [1]

Таблица 1.

Химический состав сплава Nimonic 80A [3]

Химический элемент	Ni	C	Cr	Fe	Mn	Ti	Al	Co	B	Zr
Содержание, % масс.	Основа	<0,10	20,0	<3,0	<1,0	2,5	1,5	<2,0	0,008	<0,15

При моделировании учитывали, что в сплаве на основе никеля, содержащем 20 % хрома, существенно расширяется γ -фаза с ГЦК решеткой. При этом коэффициент диффузии хрома в никеле на несколько порядков уступает коэффициенту диффузии азота. Влияние азота оценивали через коэффициент активности γ . В этой связи использовали выражение второго закона Фика приняли в виде:

$$\frac{\partial C_N}{\partial \tau} = \gamma D_N \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2},$$

где C_N - концентрация азота, D_N - коэффициент диффузии азота в γ -Ni ($D_N=1,9\exp(-126000/RT)$ по [4]), где R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура; τ - время; x - расстояние от поверхности. Коэффициент активности определяли по формуле [5]:

$$\gamma = \exp(eC_{Cr}),$$

где $e \approx -0,10$ - параметр взаимодействия; C_{Cr} - содержание хрома в сплаве. Начальные условия формировали известным путем.

При разработке начальных условий принимали во внимание следующие обстоятельства. При вакуумном азотировании необходимо порядка 15 мин для выравнивания концентрации на поверхности и азотного потенциала среды. Вместе с тем, при ионном азотировании отсчет времени допустимо отсчитывать с момента достижения установкой заданной температуры и считать концентрацию азота на поверхности постоянной. На глубине концентрация азота равна постоянно нулю.

Данную модель реализовали на языке Object Pascal в интегрированной среде Delphi. Пример решения диффузионной задачи, соответствующий насыщению нихрома представлен на рис. 2.

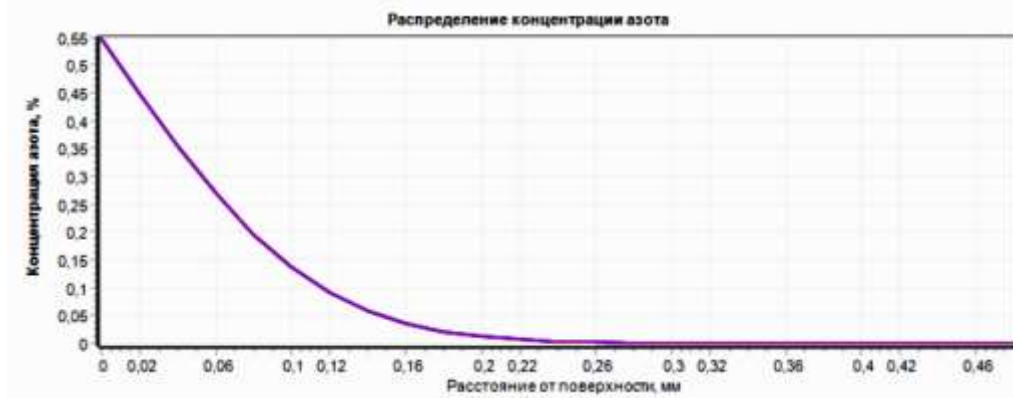


Рис. 2. Расчетная концентрационная кривая азота в нихrome после ионного азотирования (потенциал среды равен 50 %) при температуре 920 °С в течение 50 ч

Одновременно модель рассчитывает послойно изменение предела прочности нихрома после азотирования по двум альтернативным схемам: 1) непосредственно после азотирования, когда образовавшиеся частицы нитридов CrN, коалесценция которых проходит по модели Вагнера-Лифшица-Слезова достигают 20 нм в диаметре, по трем альтернативным схемам: когерентной (по модели Мотта-Набарро), по схеме среза (Келли-Николсона), по модели Орована-Эшли (огибания дислокаций); 2) после высокотемпературного отжига, когда происходит распад нитридов хрома CrN и Cr₂N, и упрочнение происходит по твердорастворной схеме за счет насыщения никеля хромом и азотом [4].

Показано, что при азотировании при 920 °С (азотный потенциал 50 %) нитридное упрочнение превосходит твердорастворное: пределы прочности соотносятся, как 1470 и 1350 МПа, соответственно. При повышении азотного потенциала среды до 90 % твердорастворное упрочнение несущественно превосходит нитридное: 1570 и 1400 МПа. В любом случае сплав претерпевает существенно упрочнение по сравнению с пределом прочности, равным 700 МПа, после термической обработки.

Как показано в работе [5], упрочнение поверхности приводит к повышению длительной прочности при рабочих температурах жаропрочных сплавов.

Данная модель требует детальной экспериментальной проверки на адекватность. После чего возможно уточнение заложенных в нее параметров.

Разработка модели азотирования нихромов открывает к возможность после ее уточнения к разработке моделей азотирования более сложных никелевых сплавов, легированных Mo, Ti, Al.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность научному руководителю д.т.н. М.Ю. Семенову, доценту кафедры "Материаловедение" МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Список литературы:

1. Mollenhauer K., Tschöcke H. Handbook of Diesel Engines. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. – 634 p.
2. Тарасенко Л.В., Унчикова М.В. Материалы для поршневых двигателей: уч. пособие. –М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. – 104 с.

3. Nimonic 80A // Официальный сайт Special Metals [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.specialmetals.com/documents/Nimonic alloy 80A.pdf](http://www.specialmetals.com/documents/Nimonic%20alloy%2080A.pdf) (дата обращения 06.05.2016).

4. Петрова Л.Г. Моделирование процессов внутреннего азотирования жаропрочных сталей и сплавов. Дисс. на соискание уч. степени докт. техн. наук. М., МАДИ, 2001, 402 с.

5. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов/ Достижения отечественного материаловедения. – М.: Металлургия, 1982. –176 с.

ВЛИЯНИЕ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ОРИЕНТИРОВОК НА КОНТУР ТЕКУЧЕСТИ ЛИСТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ерисов Я.А.

*Россия, Самарский национальный исследовательский университет им. ак. С.П. Королева,
yaroslav.erisov@mail.ru*

Одной из специфических характеристик, присущей большинству реальных материалов, является анизотропия их свойств, обусловленная кристаллическим строением вещества и последующим его текстурообразованием при больших пластических деформациях [1]. Для листовых материалов характерны определенные преимущественные кристаллографические ориентировки [2]. Так после прокатки сплавов с кубической решеткой преобладают следующие ориентировки деформационного типа: {112}<111> (медь), {110}<112> (латунь), {123}<634> (S) and {100}<011> («куб на ребре»). В отожженных листах преимущественными являются ориентировки рекристаллизационного типа: {100}<001> (кубическая) and {110}<001> (Госса). При этом доля конкретных ориентировок определяется режимами прокатки и термической обработки. В данной работе показано влияния указанных идеальных кристаллографических ориентировок на контур текучести листовых материалов.

Для построения контура текучести воспользуемся критерием пластичности, учитывающем в явном виде константы кристаллической решетки и параметры кристаллографической ориентации структуры [3]. Для случая плоского напряженного состояния в главных осях анизотропии критерий пластичности запишется следующим образом:

$$(\eta_{12} + \eta_{31}) \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_{eq}} \right)^2 - 2\eta_{12} \frac{\sigma_1}{\sigma_{eq}} \frac{\sigma_2}{\sigma_{eq}} + (\eta_{12} + \eta_{23}) \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_{eq}} \right)^2 - 2 = 0, \quad (1)$$

где σ_{eq} – интенсивность напряжений; σ_1 и σ_2 – главные нормальные напряжения вдоль направления прокатки и поперечного направления соответственно; η_{ij} – обобщенные показатели анизотропии:

$$\eta_{ij} = 1 - \frac{15(A' - 1)}{3 + 2A'} \left(\Delta_i + \Delta_j - \Delta_k - \frac{1}{5} \right); \quad (2)$$

A' – параметр анизотропии кристаллической решетки:

$$A' = \frac{S'_{1111} - S'_{1122}}{2S'_{2323}}; \quad (3)$$

S'_{ijkl} – константы кристаллической решетки; Δ_i – ориентационные факторы кристаллографической ориентировки:

$$\Delta_i = \frac{h_i^2 k_i^2 + k_i^2 l_i^2 + l_i^2 h_i^2}{(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)^2}; \quad (4)$$

h_i, k_i, l_i – индексы Миллера, определяющие i -е направление в кристалле относительно системы координат, связанной с листом.

Геометрически уравнение (1) представляет собой сечение поверхности текучести плоскостью $\sigma_1 - \sigma_2$ ($\sigma_3 = 0$), т.е. является уравнением контура текучести. Из уравнения (1) очевидно, что форма контура текучести обусловлена анизотропией монокристалла A' (маркой сплава) и кристаллографической текстурой Δ_i (режимами его обработки). При этом в зависимости от

параметра A' текстурированного материала его свойства отличаются от свойств изотропных тел даже при одинаковом характере текстуры, а упругоизотропный материал ($A' = 1$ или $\Delta_i = 1/5$ [4]) будет изотропный и в пластической области.

Рассмотрим лист из меди, для которого компоненты тензора податливости S'_{ijkl} равны: $S'_{1111} = 15.0$ ТПа⁻¹; $S'_{1122} = -6.30$ ТПа⁻¹ and $S'_{2323} = 3.33$ ТПа⁻¹ [5], тогда по формуле (3) имеем $A' = 3.203$. Используя зависимости (4) и (2), для указанных идеальных кристаллографических ориентировок рассчитаем ориентационные факторы и обобщенные показатели анизотропии (табл. 1). Влияние кристаллографических ориентировок на контур текучести изображено на рис. 1.

Табл. 1.

Ориентационные факторы и обобщенные показатели анизотропии идеальных кристаллографических ориентировок

Кристаллографическая ориентировка		Ориентационные факторы			Обобщенные показатели анизотропии		
Наименование	{hkl}<uvw>	Δ_1	Δ_2	Δ_3	η_{12}	η_{23}	η_{31}
Медь	{112}<111>	0.333	0.250	0.250	0.533	1.116	0.533
Латунь	{110}<112>	0.250	0.333	0.250	0.533	0.533	1.116
S	{123}<634>	0.281	0.278	0.250	0.617	0.835	0.814
«Куб на ребре»	{100}<011>	0.250	0.250	0.0	-0.054	1.703	1.703
Кубическая	{100}<001>	0.0	0.0	0.0	1.703	1.703	1.703
Госса	{110}<001>	0.0	0.250	0.250	1.703	-0.054	1.703
Изотропный случай		0.20	0.20	0.20	1.000	1.000	1.000

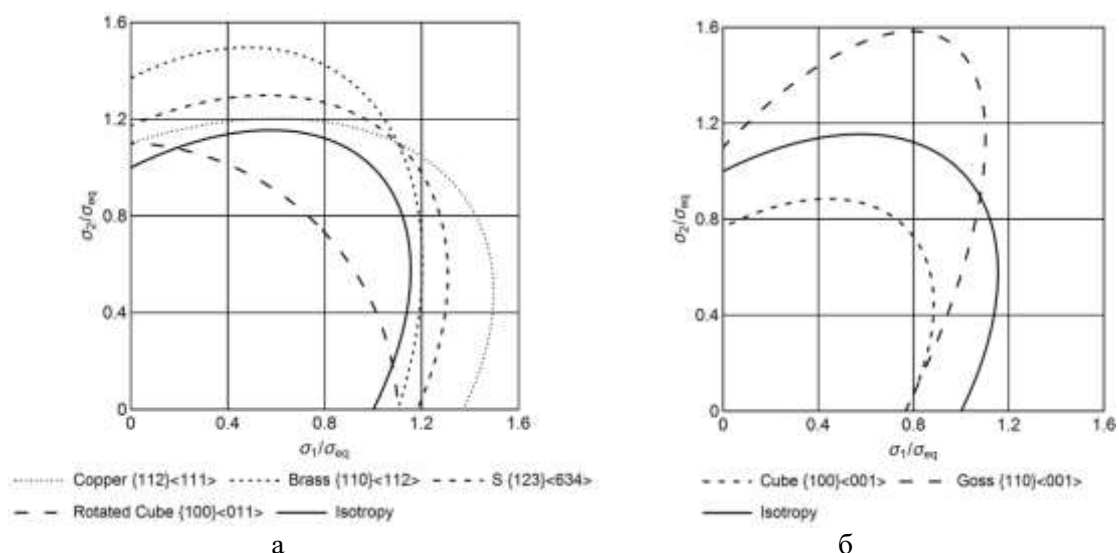


Рис. 1. Контур текучести для идеальных кристаллографических ориентировок деформационного (а) и рекристаллизационного (б) типов

Из рис. 1 видно, что кристаллографическая текстура оказывает значительное влияние на форму контура текучести. При этом пластическое течение текстурированных материалов может начинаться раньше ({112}<111>, {110}<112>, {123}<634>) или позже ({100}<011>, {100}<001>) в сравнении с изотропных случаем.

Достоверность рассчитанных контуров текучести подтверждается совпадением с данными, полученными на основе физической (кристаллографической) теории пластичности [2, 6-7].

Автор выражает благодарность научному руководителю чл.-корр. РАН Гречникову Ф.В.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-38-00495.

Список литературы:

1. Гречников Ф.В. Деформирование анизотропных материалов (резервы интенсификации). – М.: Машиностроение, 1998. – 448 с.
2. Choi S.H., Cho J.H., Barlat F., Chung K., Kwon J.W., Oh K.H. Prediction of yield surfaces of textured sheet metals // Metallurgical and materials transactions, 1999, Vol. 30(A), pp. 377-386.

3. Erisov Y., Grechnikov F., Surudin S. Yield function of the orthotropic material considering the crystallographic texture // Structural Engineering and Mechanics, 2016, Vol. 58, No. 4, pp. 677-687.
4. Адамеску Р.А., Гельд П.В., Митюшин Е.А. Анизотропия физических свойств металлов. – М: Металлургия, 1985. – 136 с.
5. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. Group III: Crystal and solid state physics. Volume 1: Elastic, piezoelectric, piezooptic and electrooptic constants of crystals. – Berlin: Springer, 1966.
6. Piehler H.R. Crystal-Plasticity Fundamentals // ASM Handbook, 2009, Vol. 22A(#05215G), pp. 232-238.
7. Бэкоффен В. Процессы деформации. – М.: Металлургия, 1972. – 288 с.

3D МОДЕЛИРОВАНИЕ ШАТУНА С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММОЙ AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2015

Жумадилова Ж.О.

Республика Казахстан, Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, г.Алматы, zhanar_85@mail.ru

В работе проводили 3D моделирование шатуна из экспериментальной стали Э4. Шатун из стали Э4 содержит С – 0,22%; Cr – 0,5%; Si – 0,19%; Mo – 0,2%; V – 0,18%; Fe – ост. Сталь Э4 разработана для снижения уровня шума машин и механизмов. Для эксперимента выбрали современную программу Autodesk Inventor Professional 2015.

Autodesk Inventor Professional - это самый полный по функционалу Inventor из всей линейки. Autodesk Inventor Professional - система трехмерного твердотельного проектирования, предназначенная для разработки сложных машиностроительных изделий и сборок. В работе для шатуна произвели анализ перемещений, скоростей, ускорений и нагрузки. Проводили прочностные и деформационные расчеты, проводили анализ эквивалентных напряжений, определяя минимальное и максимальное напряжение, деформацию детали и запас прочности. Autodesk Inventor Professional является наилучшим решением среди САПР среднего уровня. Шатун, подготовленный в Autodesk Inventor является точным цифровым 3D-прототипом изделия. Благодаря этому снижается потребность в изготовлении физических опытных образцов.

В таблицах 1, 2, 3 представлены физические параметры, материалы и сила и момент реакции в зависимостях шатуна.

Таблица 1

Физические параметры шатуна

Материал	Плотность	Масса	Площадь	Объем	Центр масс
Сталь, ковкая	1 г/см ³	0,0491259 кг	22394,4 мм ²	49125,9 мм ³	x=7,50001 мм y=0,0000105667 мм z=-49,3203 мм

Таблица 2

Назначенный материал для шатуна

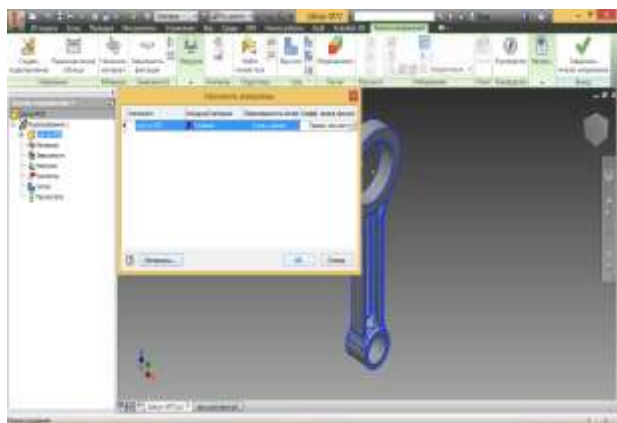
Имя	Сталь, ковкая	
Общие	Массовая плотность	7,85 г/см ³
	Предел текучести	250 МПа
	Окончательный предел прочности растяжения	300 МПа
Напряжение	Модуль Юнга	210 ГПа
	Коэффициент Пуассона	0,3 бр
	Модуль упругости при сдвиге	80,7692 ГПа
Имена деталей	Шатун M72	

Таблица 3

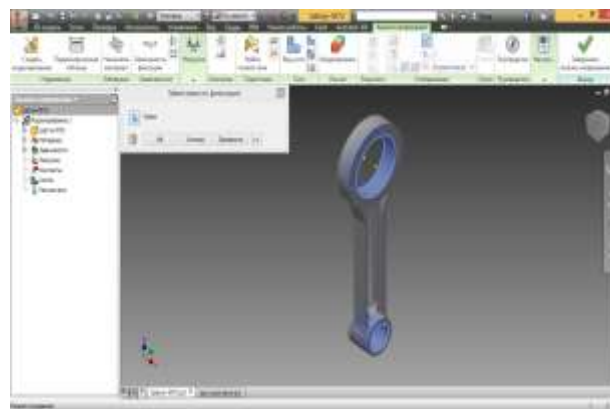
Сила и момент реакции в зависимостях

Имя зависимости	Сила реакции		Реактивный момент	
	Величина	Компонент (X,Y,Z)	Величина	Компонент (X,Y,Z)
Зависимость фиксации:1	832,247 Н	0 Н	4,80235 Н·м	0 Н·м
		0 Н		4,80235 Н·м
		-832,247 Н		0 Н·м
Зависимость фиксации:2	832,247 Н	0 Н	4,80235 Н·м	0 Н·м
		0 Н		4,80235 Н·м
		-832,247 Н		0 Н·м
Зависимость фиксации:3	832,247 Н	0 Н	4,80235 Н·м	0 Н·м
		0 Н		4,80235 Н·м
		-832,247 Н		0 Н·м
Опора:1	2613,66 Н	0 Н	6,1449 Н·м	0 Н·м
		0 Н		0 Н·м
		2613,66 Н		-6,1449 Н·м

На рис. 1 представлено моделирование шатуна. Выбираем начерченную деталь (рис.1а) в Autodesk Inventor Professional 3D, затем начинаем моделировать. Назначаем материал для шатуна (рис. 1б) и дальше идет зависимость фиксации (рис.1в). После фиксации назначим давление (рис.1д), силу (рис. 1в) и момент (рис. 1г) для данной детали. Нажимаем вид сети, чтобы было удобно посмотреть результат данной моделирования (рис.1е).



а



б



в



г

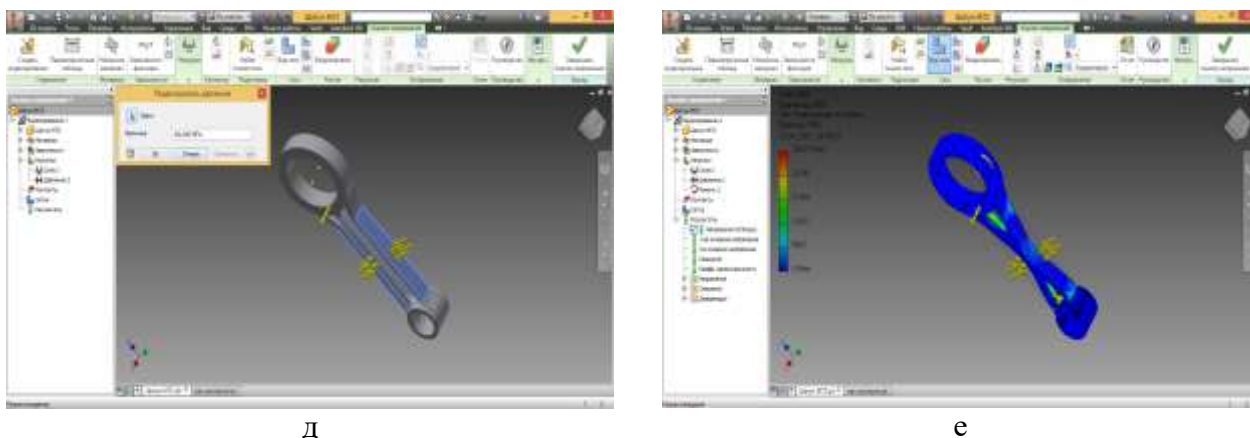


Рис. 1 3D моделирование шатуна

Адаптивная технология программы Autodesk Inventor решает проблемы с параметрическими связями в сборке. С помощью простого интерфейса мы можем определять детали в контексте сборки, назначая им форму, размер и позицию. Адаптивная технология позволяет свободно проектировать и редактировать детали непосредственно в условиях сборки.

Выражение благодарности. Благодарю своим научным консультантам д.т.н., проф. Сулеву Д.К. и д.т.н., проф. Утепову Е.Б.

ИНТЕГРАЦИЯ ПРЕДМЕТНОЙ И МЕТОДИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ, ПРИ ИЗУЧЕНИИ ДИСЦИПЛИНЫ «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

Зайцев И.Д.

*Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
tatochka15@list.ru*

Для успешного изучения и усвоения дисциплины «Материаловедение» необходимо формирование устойчивого интереса и потребности студентов к изучению данного предмета. Активизация этого интереса - необходимая составляющая в методике преподавания дисциплины. Это возможно при интеграции предметной и методической подготовки студентов, изучающих «Материаловедение». «Материаловедение» является дисциплиной, изучающей состав, строение, свойства материалов и их применение в различных изделиях машиностроения. Несмотря на все более широкое использование неметаллических материалов, металлы и сплавы остаются основным конструкционным и инструментальным материалом. В этой связи целесообразным видится построение содержания дисциплины на таком материале, который студенты могли бы полностью либо частично использовать в будущей профессиональной деятельности, т. е. они изначально должны видеть практическую значимость и перспективу использования получаемых знаний.

Более того, при изучении дисциплины «Материаловедение» студентов необходимо обучить, методически грамотно, преобразовывать материал, переводить его на школьный уровень.

Предлагается также стимулировать познавательный интерес будущих учителей технологии путем включения в содержание учебного материала системы комплексных творческих заданий, базирующихся на взаимосвязи теоретического и практического профессионально-педагогического обучения. А для этого необходимо организовать продуктивное творческое общение студентов, создать условия для осуществления их "внутреннего" общения, внедрения на практических занятиях по дисциплине «Материаловедение» элементов поисковой, конструкторской, рационализаторской деятельности.

На лекционных и особенно практических, лабораторных занятиях перед преподавателем ставится задача развивать такие личностные качества студентов, как оригинальность технологического мышления, воля, предприимчивость, гибкость реагирования, способность принимать нестандартные решения.

Методика преподавания дисциплины «Материаловедение» должна быть направлена на привитие навыков самостоятельной работы с тематической литературой по предмету, формирование опыта проведения информационного поиска.

Немаловажное значение, в рамках усвоения вышеупомянутой дисциплины, имеет обучение студентов методам коллективного взаимодействия. Умение слушать и быть услышанным очень важно для будущего учителя и особенно учителя технологии, т.к. ему в будущем придется работать и выстраивать свою работу в различных коллективах.

Подготовка компетентного учителя технологии является особенно актуальным в современных условиях, когда наблюдается потеря интереса школьников к учению. Причины этого явления различны. И перегрузка учебным материалом, и несовершенство применяемых методов, приемов и форм организации учебного процесса, иногда не сложившиеся межличностные отношения, неорганизованность учебного процесса. Многое в этой ситуации зависит от личности учителя, его всесторонней подготовки.

В этой ситуации большое значения имеет методика подготовки будущих учителей технологии в рамках изучения различных дисциплин, в том числе и «Материаловедения».

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке данного материала А. Н. Сергееву, Н. Н. Сергееву, Ю. С. Дорохину.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОЧНОСТНЫХ ИСПЫТАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И ОБЪЕДИНЕННЫХ КРИТЕРИЕВ ИХ ПРОЧНОСТИ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ

Зеньков Е.В.

Россия, Иркутский государственный университет путей сообщения, jovanny1@yandex.ru

Повышение точности проектных расчётов на прочность высоконагруженных конструкций и уникальных сооружений требует учёта вида напряжённо-деформированном состоянии (НДС) в возможном очаге разрушения [1, 2]. Связано это с тем, что характеристики НДС конструкционных материалов в момент их разрушения (предельные значения интенсивности напряжений, первого главного напряжения в очаге разрушения и т.п.), определяемые при разрушении стандартизованных лабораторных образцов этих материалов в условиях одноосного и двухосного растяжений, могут существенно различаться. Учёт влияния двухосности важен, например, при оценке прочности элементов конструкций в виде пластин и оболочек, изгибаемых в разных направлениях, при действии на них температурных перепадов или системы разнонаправленных внешних сил. Более достоверны в таких ситуациях критерии прочности, учитывающие не только уровень, но и вид НДС [3]. Соответствующие критерии – Писаренко-Лебедева, Ягна-Бужинского, Друккера-Прагера и др. – требуют, как правило, предварительного определения ряда прочностных характеристик материала конструкций, определяемых путём разрушения лабораторных образцов в условиях одноосного растяжения, сжатия и сдвига (определения значений σ_v , $\sigma_{сж}$ и τ_k соответственно). Требуют указанные критерии и предварительного определения характеристик вида НДС, возникающего в возможном очаге разрушения конструкции. Соответствующее условие (уравнение предельного состояния), при котором наступает их квазистатическое разрушение, сопровождаемое появлением трещин, имеет вид

$$\alpha \sigma_i^{nped} + (1 - \alpha) \sigma_1^{nped} A^{1-\Pi} = \sigma_v, \quad (1)$$

где α и A – параметры, характеризующие свойства материала элемента конструкции, вычисляемые по формулам

$$\alpha = \frac{\sigma_v}{\sigma_{сж}}, \quad A = \frac{\varphi - \sqrt{3}\alpha}{1 - \alpha}, \quad \varphi = \frac{\sigma_v}{\tau_k}. \quad (4)$$

Критерий (1) относится к так называемым объединённым критериям прочности, его точность в ряде случаев недостаточна для инженерной практики. Вызвано это различием вида НДС оцениваемого элемента конструкции и вида НДС образцов, испытываемых до разрушения при определении величин σ_v , $\sigma_{сж}$ и τ_k . Кроме того, необходимость предварительного определения указанных величин и соответствующее разнообразие лабораторной испытательной техники существенно усложняет применение критериев указанного типа.

Предлагается разработка технологии прочностных испытаний для оценки прочности элемента реальной конструкции, включающая в себя два этапа: на первом осуществляется расчёт значения P для очага возможного разрушения и выбор соответствующих лабораторных образцов (значение величины P рассматривается при этом как критерий подобия НДС элемента конструкции и выбранного образца), на втором – испытание до разрушения выбранных образцов на типовой одноприводной машине. Уточнение расчёта достигается за счёт использования экспериментальных данных о разрушении лабораторного образца, НДС которого в момент разрушения моделирует в своей рабочей зоне НДС рассматриваемого элемента реальной конструкции. При этом необходимые разнонаправленные испытательные усилия, действующие на образец, создаются с помощью оригинальной формы образца, защищенного авторским правом в виде патента на изобретение [4].

Автор выражает благодарность д.т.н. профессору Л. Б. Цвику за научные консультации и неоценимый вклад при выполнении работы.

1. Махутов Н.А. Деформационные критерии разрушения и расчет элементов конструкций на прочность. М.: Машиностроение, 1981. 272 с.

2. Когаев В. П., Махутов Н. А., Гусенков А. П. Расчеты деталей машин и конструкций на прочность и долговечность: Справочник М.: Машиностроение, 1985. 224 с. (Основы проектирования машин).

3. Писаренко Г. С., Лебедев А. А. Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии. Киев: Наукова думка, 1976. 416 с.

4. Зеньков Е.В., Цвик Л.Б., Пыхалов А.А., Запольский Д.В. Призматический образец для оценки прочности материала: патент 2516599. Рос. Федерация №2012140619/28; заявл. 21.09.2012; опубл. 27.03.2014 г. Бюл. № 9.

**КРИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ФУНКЦИИ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ БИС-АДДУКТ ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И
ЛИЗИНА ($C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$) – H_2O ПРИ $0^\circ C$
Калачева С.С.**

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), dftn2013@yandex.ru

Криометрические исследования в бинарной системе $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 - H_2O$ состояли в определении концентрационных зависимостей температур начала кристаллизации льда из водных растворов. Концентрации растворов при этом изменялись в широких пределах $C=0.303 \div 19.40$ г/л, что с учетом плотности составляли мольную долю бис-аддукта $x_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2}=5.39 \cdot 10^{-6} \div 3.50 \cdot 10^{-4}$ отн.ед. Более высокие значения концентраций бис-аддукта недоступны из-за ограничения по растворимости последнего [1,2]. Температуры начала кристаллизации определялись с помощью термометра Бекмана с линейной разрешающей способностью шкалы прибора $\Delta T/\Delta h \approx 0.01$ К/1 мм (h – высота понятия ртути в капилляре термометра). Данные по изменению температур начала кристаллизации льда из водных растворов $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 - \Delta T(x_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2})$ представлены на рис.1. Как видно из рисунка, зависимость $\Delta T(x_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2})$ – резко нелинейная (кривая – вогнутая), что свидетельствует о существенной неидеальности раствора, причем для всех растворов – даже очень разбавленных.

На рис.1 для сравнения стрелкой представлено ΔT для идеального водного раствора неэлектролита. Хорошо видно, что экспериментально определенное ΔT на 1 (для концентрированных растворов) \div 2 (для разбавленных растворов) порядка превышает ΔT (для идеального неэлектролитного раствора). Так что, естественно ожидать существенных положительных отклонений бинарного раствора от идеальности.

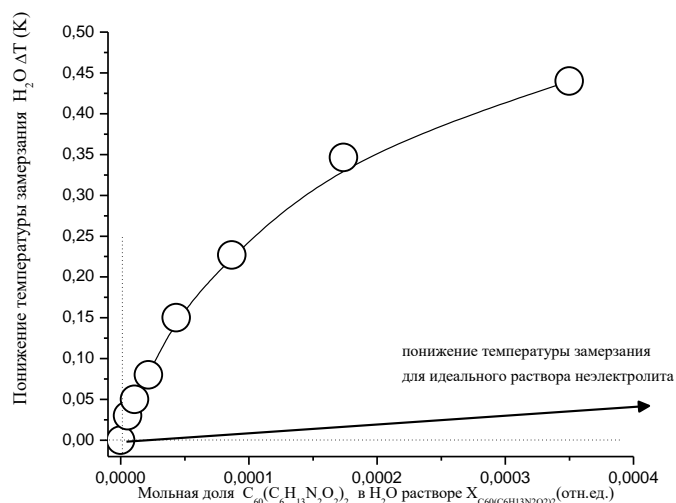


Рис.1 Понижение температуры заморзания ΔT в бинарной системе $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 - H_2O$ при 273.15 К (стрелкой представлено ΔT для идеального водного раствора неэлектролита)

Соавтор работы: Семенов К.Н.^a, Иванова Н.М.^a, Чарыков Н.А.^b, Черепкова И.А.^b, Кескинов В.А.^b, Дурягина Н.Н.^b, Гарамова П.В.^b, Матузенко М.Ю.^b

^aСанкт-Петербургский государственный университет, 7–9, Санкт-Петербург, Россия, 199034,

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, Россия, 190013

Литература:

1. K.N.Semenov, N.A.Charykov, V.N.Postnov, V.V.Sharoyko, I.V.Murin. Uspechi Khimii (Russian Chemical Reviews). 2016. V.85. N1. P.38-59.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ СТЕКЛОВАНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Кирова Е.М.

Россия, ОИВТ РАН, kirova@phystech.edu

В работе проведено исследование поведения коэффициента кинематической вязкости в процессе стеклования методом молекулярной динамики [1,2].

Основной мотивацией для этой работы послужило различие в температурах стеклования, полученных при помощи критерия, основанного на изменении теплоемкости, и других трех критериев (расщепление второго пика парной корреляционной функции, образование кластеров, рост энергии активации самодиффузии) [3,4]. Главный вопрос нашей работы состоял в том, чтобы определить, как соотносятся эти две температуры, и какую температуру даст вязкостный критерий.

При моделировании процесса изобарного охлаждения расплава был использован потенциал погруженного атома [5]. При моделировании процесса атомы располагались в половине объема расчетной ячейки в виде пленки, параллельной плоскости XY, с использованием периодических граничных условий. Затем проводилось плавление кристалла при температуре 2000 К в течение 900 пс, и при температуре 1500 К проводилась дополнительная термализация. Так как в расчетной ячейке атомы занимают лишь половину объема, то пленка может менять свою толщину в процессе охлаждения. Таким образом, давление в пленке остается постоянным. Далее начиная от 1500 К до 300 К проводилось изобарное охлаждение.

Для расчета сдвиговой вязкости η использовалась формула Грина-Кубо.

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle P_{xy}(0) \cdot P_{xy}(t) \rangle$$

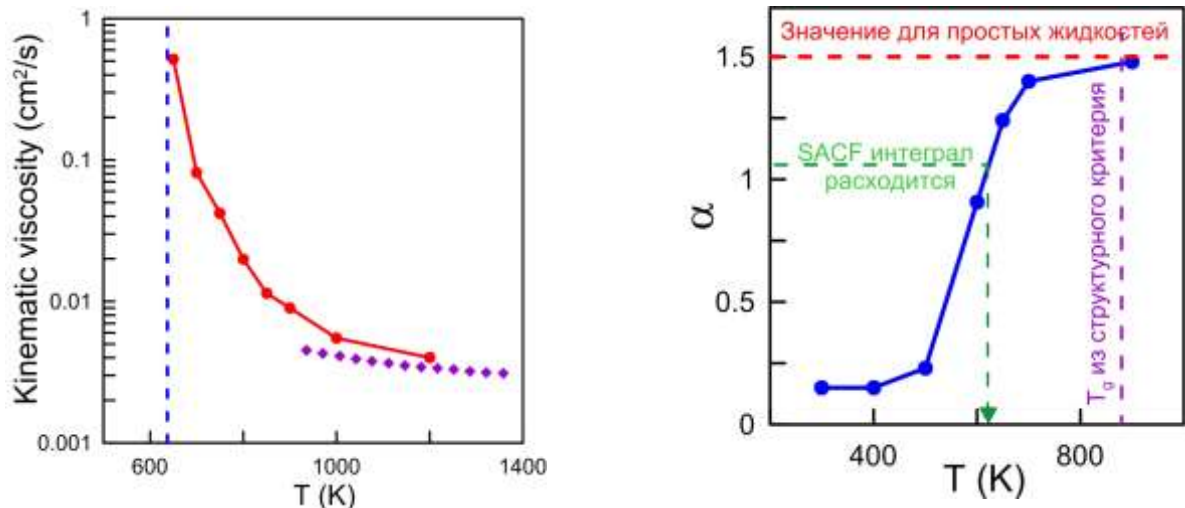
Здесь V – объем системы, T – температура, k_B – константа Больцмана, угловые скобки означают усреднение по ансамблю, $\langle \dots \rangle$ – усреднение по ансамблю, P_{xy} – недиагональный элемент тензора напряжения

Были получены автокорреляционные функции сдвигового напряжения в плоскости пленки и вдоль направления, перпендикулярного пленке, в диапазоне температур 1200 - 300 К. Была напрямую получена зависимость коэффициента кинематической вязкости от температуры при изобарном охлаждении. Для температур выше температуры стеклования было проведено сравнение с экспериментом [6].

Также в работе была найдена температура, после которой система перестает быть эргодичной, которая согласуется с температурой, полученной при помощи калориметрического критерия.

При более подробном исследовании поведения автокорреляционных функций, во всем диапазоне температур на малых временах были обнаружены две экспоненциальные асимптотики, т.е. два различных режима релаксации. А на больших временах при всех рассмотренных температурах наблюдалась степенная зависимость. Таким образом, была получена зависимость показателя степени от температуры.

При больших температурах график выходит на константу, примерно равную 1.5, что согласуется с теоретическими предсказаниями. Также на графике показана температура стеклования, полученная при помощи структурных критериев. Примерно при такой температуре график начинает отклоняться от константы. С понижением температуры значение показателя степени становится меньше единицы, т.е. интеграл становится расходящимся при температуре примерно 640 К, что согласуется с калориметрическим критерием. Таким образом, при помощи одного параметра- показателя степени спада автокорреляционной функции были объяснены две температуры стеклования полученные ранее.



Выражение благодарности. Выражаю благодарность Писареву В.В. за помощь в исследовании, Норману Г.Э. за предоставленную тему. Также хотелось бы поблагодарить Колотову Л.Н. за предоставленные результаты по другим критериям, а также Бельтюкова А.Л. за предоставленные экспериментальные данные.

Литература:

1. Rapaport D C 2005 *The Art of Molecular Dynamics Simulations* (Cambridge: Cambridge University Press)
2. Norman G E and Stegailov V V 2013 *Mathematical Models and Computer Simulations*. 5 305
3. Kolotova L N, Norman G E and Pisarev V V 2015 *J. Non-Cryst. Solids*. 429 98
4. Pisarev V V 2014 *Russ J Phys Chem A* 88 1382
5. Murray S D and Baskes M 1984 *Phys. Rev. B* 29 6443
6. Ladyanov V I, Bel'tyukov A L, Menshikova S G and Korepanov A U 2014 *Phys. and Chem. of Liquids* 52 46

СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕНОСА ИОНОВ КИСЛОРОДА В НЕКОТОРЫХ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Климашин А.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, klim@imet.ac.ru

Формирование оксидного расплава на поверхности многих металлов и сплавов при повышенных температурах приводит к ускоренному разрушению материала в окислительной атмосфере (т.н. катастрофическому окислению). Было показано, что ключевую роль в данном процессе играют поперечные жидкие каналы, формирующиеся в оксидном слое и обладающие высокой кислород-ионной проводимостью. Такие расплавы образуются, например, на основе оксидов ванадия, молибдена, вольфрама, висмута. Известно, что расплавленные шлаки, содержащие данные оксиды, обладают повышенной проводимостью ионов кислорода. Также были созданы имеющие высокие показатели проводимости ионов кислорода прототипы ионно-транспортных мембран с жидкоканальной зернограничной структурой на основе таких оксидов. Так как шлаки и катастрофическое окисление металлов играют важную роль в металлургии, а ионно-транспортные мембраны в электрохимической энергетике и химической промышленности, развитие механизмов переноса ионов кислорода в оксидных расплавах является актуальной задачей физической химии.

В данной работе приводится сравнительный анализ структуры расплавов на основе V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 и Bi_2O_3 . Известно, что при плавлении таких оксидов могут формироваться полимерные цепи из тетраэдров MeO_4 или из октаэдров MeO_6 , которые могут быть связаны между собой ребрами, вершинами или гранями в зависимости от температуры, размеров катионов и примесей. Длина таких цепей при постоянном составе расплава зависит, в первую очередь, от температуры. На основании полимерной структуры предложены модели переноса кислорода в соответствующих расплавах. Ключевые положения представленных моделей:

1. Расплавы имеют полимерную структуру.
2. Средняя длина полимерной цепи зависит от температуры.
3. В расплаве стохастически происходит «разрыв-объединение» полимерных цепей таким образом, что энтропия системы не меняется.
4. При разрыве, в одной из двух отделившихся цепей образуется концевая псевдовакансия кислорода.
5. При объединении цепей, один из двух концевых ионов кислорода высвобождается.
6. Этот свободный ион кислорода захватывается ближайшей псевдовакансией.
7. Градиент электрохимического потенциала кислорода обеспечивает направленный перенос как ионов кислорода, так и электронов через расплав.
8. В соответствии с принципом электронейтральности суммарный заряд, переносимый через расплав, равен нулю.

В работе проанализированы сходства и различия процесса переноса ионов кислорода в расплавах на основе оксидов висмута, меди, молибдена и вольфрама.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. В.В. Белоусову.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №14-08-00563-а.

ВЫСОКОАПЕРТУРНЫЕ АХРОМАТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ СТРУКТУР: ПОДЛОЖКА/ Al_2O_3 /AL/ Al_2O_3

Ковалёв В. В.

Россия, Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова
Российской академии наук, ellipsometry@yandex.ru

Ключевые слова: ахроматический четырехзеркальный компенсатор, спектральный эллипсометр с переключением поляризации, фазовый сдвиг, фазовое устройство.

Ахроматические четвертьволновые фазосдвигающие устройства – компенсаторы обеспечивают высокие воспроизводимость и точность спектральных эллипсометров (СЭ), широко используемых в исследованиях свойств материалов и структур нанотехнологии. Оригинальные СЭ с переключением ортогональных состояний поляризации со светодиодными источниками излучения не используют движущихся поляризационных элементов и отличаются высокой

воспроизводимостью и стабильностью измерений Ψ и Δ [1]. Воспроизводимость измерений Ψ и Δ достигает значений 0,0003 и 0,001 градуса, соответственно. Очевидна необходимость разработки стабильных ахроматических фазовых устройств. В работе [2] приведен краткий обзор положения в области разработок ахроматических компенсаторов для СЭ и обсуждаются новые варианты стабильных недорогих ахроматических компенсаторов. Один из вариантов - соосная несимметричная конструкция из двух последовательно расположенных пар параллельных металлических зеркал, расположенных под углами θ_1 и θ_2 к падающему на них излучению. В [2] представлены результаты спектральных измерений фазового сдвига четырехзеркального компенсатора (ЧЗК), когда все Al зеркала имеют лишь собственный оксид Al_2O_3 ($d=5.5$ нм) и показано удовлетворительное соответствие с расчетом. Ниже представлены результаты измерений и расчеты, подтверждающие возможность создания ахроматических ЧЗК для спектрального диапазона 200-2000 нм, широко используемого современными спектральными эллипсометрами.

Измерения и расчеты по стандартным эллипсометрическим программам выполнены на светодиодном широкодиапазонном спектральном эллипсометре с переключением ортогональных состояний поляризации [1]. Зеркала со структурой подложка из стекла/слой Al_2O_3 толщиной 20-30 нм/слой Al толщиной 150 нм/ верхний слой Al_2O_3 заданной толщины d изготовлены методом термического испарения в вакууме. Для расчетов использованы данные по оптическим константам Al и Al_2O_3 [3]. На Рис.1 показана высокая точность определения толщин оксида Al_2O_3 на Al по эллипсометрическим измерениям при угле падения излучения 70 градусов.

Измерения $\Delta(\lambda)$ ЧЗК выполнены в геометрии “ на просвет “. Спектры фазового сдвига ЧЗК, в котором два зеркала имеют оксид толщиной 5.5 нм, а два-оксид толщиной 36 нм представлены на Рис.2. Наблюдается удовлетворительное соответствие измерений и расчета. Следует отметить существенное уменьшение отклонений фазового сдвига ЧЗК от 90 градусов в измеренном спектральном диапазоне от 270 до 800 нм по сравнению с расчетной спектральной зависимостью фазового сдвига для варианта, когда все зеркала имеют только собственный оксид.

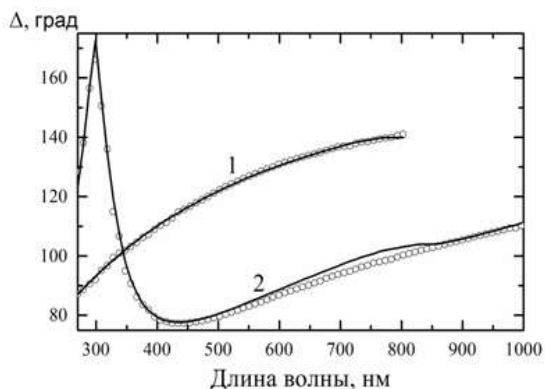


Рис.1. Спектральные зависимости эллипсометрического параметра Δ для слоев Al_2O_3 на Al : 1 - $d=5.5$ нм ; 2 - $d=36$. Точки – измеренные значения, линии – расчет по указанной модели.

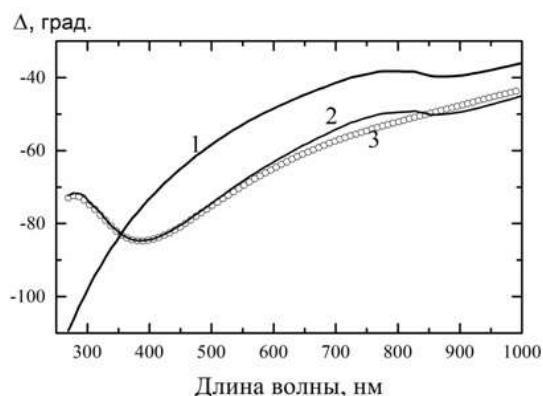


Рис.2. Спектральные зависимости фазового сдвига четырехзеркального несимметричного компенсатора с углами падения 51 и 30 градусов. 1- Расчет для случая, когда 4 зеркала имеют собственный оксид толщиной 5.5 нм. 2- два зеркала с собственным оксидом (51градус) и два с толщиной оксида 36 нм (30градусов), 3 – измеренные значения.

В [4] показаны преимущества применения трехзеркальных ФУ в спектральной *in situ* эллипсометрии. Однако использование зеркал с собственным оксидом приводит к изменению фазового сдвига ФУ на 55° в спектральном диапазоне 1.5-5.5 эВ, что, вместе с инверсией пучка снижает точность эллипсометрических измерений, особенно в коротковолновой области.

Результаты расчета спектров фазового сдвига ЧЗК с 6 варьируемыми параметрами, углами падения излучения на зеркала и толщинами оксида на 4 зеркалах, приведены на Рис.3. Для определенных наборов параметров достигнута ахроматизация высокого качества в широком спектральном диапазоне. Кривая 1 на Рис.3 соответствует ЧЗК, в котором все зеркала имеют собственный оксид толщиной 5.5 нм. Блоки параллельных зеркал наклонены к пучку излучения под углами 49 и 41 градус, соответственно. В коротковолновой области наблюдается резкое изменение Δ , приводящее к увеличению ошибок эллипсометрических измерений. Кривая 2 соответствует случаю, когда пучок излучения падает под углом $\theta_1=49^\circ$ на блок зеркал с толщинами оксида $d_1=d_2=5.5$ нм, а затем под углом $\theta_2=41^\circ$ на блок зеркал с оксидом $d_3=5.5$ нм и $d_4=36$ нм. Остается спад

в области длин волн 200-250 нм. Кривая 3 соответствует набору параметров: $\theta_1=49^\circ$, $\theta_2=41^\circ$, $d_1=14$ нм, $d_2=21$ нм, $d_3=36$ нм, $d_4=70$ нм. Отклонения от -90° не превышают 4° в спектральном диапазоне 200-900 нм.

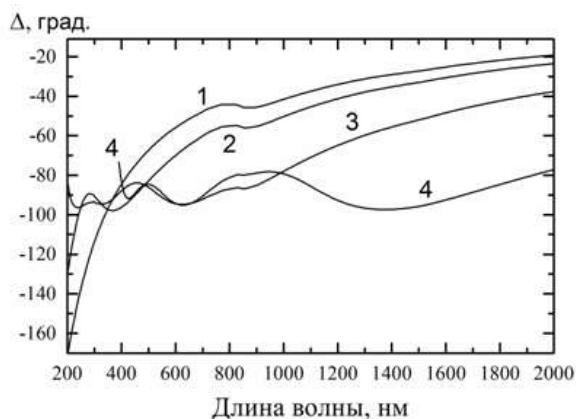


Рис.3. Расчетные спектральные зависимости фазового сдвига Δ четырехзеркального несимметричного компенсатора для различных толщин d слоев Al_2O_3 на Al и углов падения θ_1 и θ_2 излучения на зеркала:
 Кривая 1: $\theta_1=49^\circ$, $\theta_2=41^\circ$, $d_1=5.5$ нм, $d_2=5.5$ нм, $d_3=5.5$ нм, $d_4=5.5$ нм.
 Кривая 2: $\theta_1=49^\circ$, $\theta_2=41^\circ$, $d_1=5.5$ нм, $d_2=5.5$ нм, $d_3=36$ нм, $d_4=36$ нм.
 Кривая 3: $\theta_1=49^\circ$, $\theta_2=41^\circ$, $d_1=14$ нм, $d_2=21$ нм, $d_3=36$ нм, $d_4=70$ нм.
 Кривая 4: $\theta_1=45^\circ$, $\theta_2=52^\circ$, $d_1=36$ нм, $d_2=162$ нм, $d_3=36$ нм, $d_4=76$ нм.

Следует отметить, что плоский участок в спектральном диапазоне 200-900 нм (кривая 3) сдвигается в широком диапазоне величин суммарного фазового сдвига варьированием углов θ_1 и θ_2 . Упрощенный ЧЗК с фазовыми спектрами, показанными на Рис. 2, успешно применяется в СЭ с переключением состояния поляризации [1]. Планируется изготовление компенсатора для спектрального диапазона 260-1650 нм, расчетные характеристики которого соответствуют кривой 3 на Рис.3. Стоит подчеркнуть низкую стоимость ЧЗК, высокое отношение апертуры к длине компенсатора, возможность точной настройки углов наклона зеркал с помощью гониометра и автоколлиматора.

Научный руководитель работы - Мкртчян Ф.А.

Литература:

1. Ковалёв В. И., Руковишников А. И., Ковалёв С. В., Ковалёв В. В. Светодиодный широкодиапазонный спектральный эллипсометр с переключением ортогональных состояний поляризации. // Оптический журнал, 2016. Т 83, В.3.С. 55-59.
2. Kovalev V.I., Ali M., Kovalev S.V., Kovalev V.V. Possibilities of achromatization of coaxial asymmetric phase shifters with an even number of reflections // Opt. and Spectr. 2014. V. 117. № 1. P. 118–120.
3. <http://refractiveindex.info/?shelf=3d&book=metals&page=aluminium>
4. Wentink D. J., Kuijper M., Wormeester H., A. van Silfhout . Broad spectrum optical phase retarder using three metallic mirrors for normal and Brewster's angle of incidence ellipsometry // Rev. Sci. Instrum. 1996. V.67.P.1947.

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ И СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЛАВЕ U-Мо ПРИ ОБЛУЧЕНИИ БЫСТРЫМИ ИОНАМИ

Колотова Л.Н.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, lada.kolotova@gmail.com

Сплав уран-молибден является одним из кандидатов на роль перспективного ядерного топлива для реакторов нового поколения на быстрых нейтронах. Данный сплав отличается высокими показателями плотности, теплопроводности, повышенной коррозионной и радиационной стойкостью. Несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических исследований по фазовой диаграмме, структуре и кинетике фазовых переходов в системе уран-молибден, интерес к

исследованию свойств металлических топлив и оптимизации дизайна топливных структур (например, дисперсное топливо) сохраняется.

Моделирование поведения U-Mo при облучении быстрыми ионами осуществляется с помощью атомистической двухтемпературной модели. Основу подхода составляет молекулярно-динамическая модель, сопряженная с моделью электронной теплопроводности. Таким образом, в модели взаимодействуют электронная и ионная подсистемы с различающимися температурами. Совместно решаются система уравнений Ньютона для ионов и уравнение теплопроводности для электронной подсистемы. Электронная подсистема влияет на ионную подсистему через электрон-ионную релаксацию (ланжевенский термостат в ионной подсистеме) и дополнительный член в уравнениях движения, отвечающий за влияние электронного давления на динамику ионов. В работе рассматриваются процессы генерации дефектов и структурных превращений при облучении. Рассчитаны пороговые энерговклады быстрых ионов, облучение которыми приводит к формированию дефектов в различных условиях. Показано, что образование дефектов может происходить без плавления и последующей кристаллизации системы.

Благодарность за помощь в выполнении работы выражается научному руководителю к.ф.-м.н., С. В. Старикову.

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАРГАНЦА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОГРАНУЛ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Максимова А.В.

*Россия, Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики,
anyuto4ka2006@rambler.ru*

Атомное строение наночастиц марганца, стабилизированных на поверхности наногранул политетрафторэтилена (ПТФЭ) исследовано методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Установлено, что в наночастицах марганца образуется структура близкая к структуре объемно-центрированного кубического оксида марганца.

Наночастицы марганца ПТФЭ были получены из декакарбонилдимарганца с концентрацией 5 мас. % по металлу. Размеры наночастиц определенные с помощью просвечивающей электронной микроскопии ≈ 15 нм. Рентгеновские MnK-края поглощения получены в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва). Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была 2.5 ГэВ при токе 80-100 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовался двухкристальный Si(111) монохроматор.

На рис.1 показаны нормированные XANES MnK-краев рентгеновских спектров поглощения образца нанокompозита Mn+ПТФЭ и соединений-стандартов: MnO, Mn₂O₃, MnO₂ и MnF₂. Сравнение спектров показывает, что XANES наночастиц Mn и MnO совпадают в деталях особенностей спектров (A-F) и по энергетическому положению. Энергетическое положение рентгеновских краев поглощения зависит от заряда поглощающего иона за счет изменения степени экранировки основных электронных уровней. При изменении степени окисления марганца происходит сдвиг Mn K- края. Энергетические положения Mn K- краев образцов Mn+ПТФЭ и MnO совпадают, указывая, что ион Mn в исследуемых наночастицах имеет степень окисления $\approx +2$.

Исходя из модели наночастиц близких по своей структуре к MnO был проведен анализ EXAFS MnK-края нанокompозита. На рис. 2 показан модуль Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS MnK-края образца Mn+ПТФЭ.

Проявление в МФТ нескольких КС указывает на формирование кристаллической структуры, близкой к структуре MnO (кубическая сингония Fm $\bar{3}$ m (225), a=4.444 Å). Полученные из подгонки параметры локального атомного окружения атомов марганца в нанокompозите Mn+ПТФЭ и их сравнение с параметрами для стандарта MnO приведены в таблице и также показывают величины близкие для объемно-центрированного кубического оксида марганца (R_{Mn-O}= a/2, R_{Mn-Mn}= 3.14 Å).

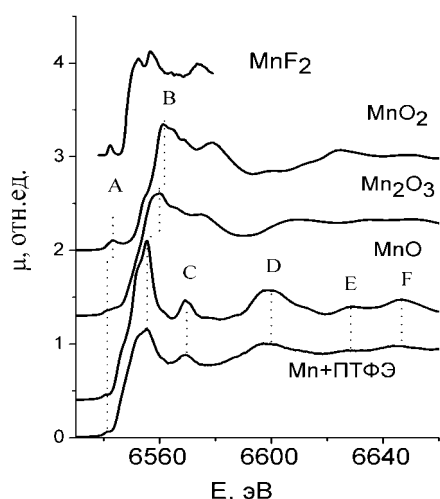


Рис. 1. XANES MnK-краев нанокompозита Mn+ПТФЭ и соединений стандартов: MnO, Mn₂O₃, MnO₂ и MnF₂

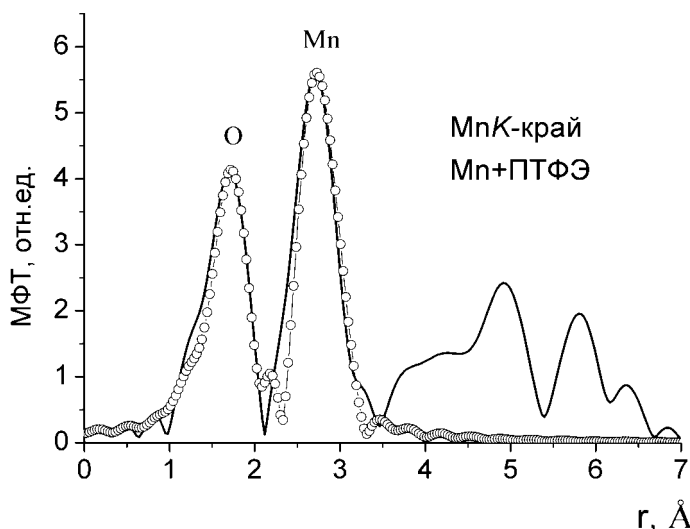


Рис. 2. МФТ EXAFS MnK-краев нанокompозита. Эксперимент - сплошная линия, теория - кружки.

Таблица.

Структурные данные локального атомного окружения Mn в Mn+ПТФЭ, полученные из EXAFS-данных: N- координационные числа, R-межатомные расстояния, σ^2 - фактор Дебая-Валлера, Q- функция невязки.

*Подгонка проводилась в интервале $r=1.2-3.20$ Å, окно Hanning.

Соединение	N	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	Атомы КС	Q*, %
Mn5%+ПТФЭ	2.2	2.15	0.0042	O	7.2
	3.0	3.13	0.0075	Mn	
MnO	6	2,20	0.0060	O	0.8
	12	3,10	0.0084	Mn	

Следует отметить, что координационные числа (N) для первой и второй координационных сфер (КС) меньше, чем в оксиде марганца, что соответствует образованию наночастиц оксида марганца небольшого размера.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ №213.01-2014/011-ВГ.

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.ф.-м. н., зав. отделом рентгеновской и электронной спектроскопии Козинкину Адександру Владимировичу, а так же Власенко Валерию Григорьевичу.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НОВОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ АУСТЕНИТНОЙ АЗОТИСТОЙ СТАЛИ

Мурадян С.О.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, muradianso@gmail.com

С использованием программного комплекса Thermocalc была рассчитана фазовая диаграмма новой экономнолегированной аустенитной коррозионно-стойкой азотистой Cr-Mn-Ni-N стали. Расчёты термодинамически равновесного фазового состава для исследованной стали приведены на рис. 1 и 2.

Согласно полученным диаграммам, оптимальное содержание азота для получения аустенитной структуры в исследованной стали – 0,35 % масс. и выше, температура кристаллизации – 1420 °С. Образование сигма-фазы начинается при температуре 700 °С и ниже.

Были проведены дополнительные расчёты по зависимости фазового состава от содержания Mn, Ni, C и Mo. По результатам расчетов удалось установить оптимальный химический состав новой экономно-легированной аустенитной коррозионно-стойкой стали с точки зрения фазового состава и оптимального соотношения элементов для высокой растворимости азота, положительно влияющего на прочностные и коррозионные характеристики сталей.

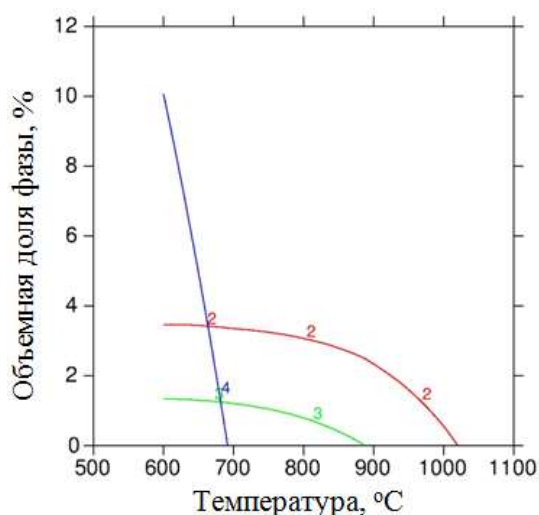


Рис. 1. Расчёты термодинамически равновесного фазового состава исследованной стали в зависимости от температуры: 1 – аустенит, 2 – нитриды хрома, 3 – карбиды типа $Me_{23}C_6$, 4 – сигма-фаза.

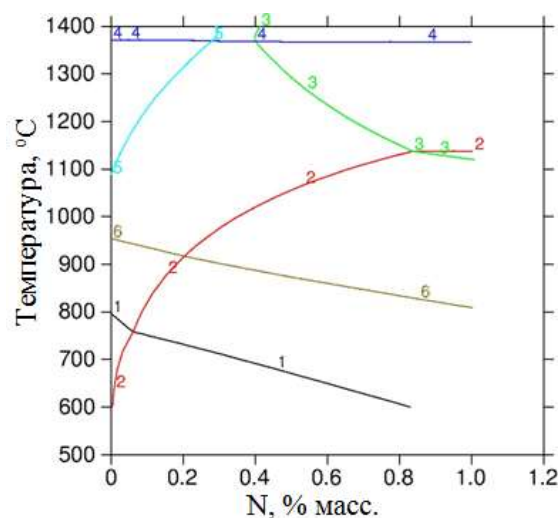


Рис. 2. Расчетная фазовая диаграмма исследованной стали в зависимости от температуры и содержания в ней азота: 1 – сигма-фаза, 2 – нитриды хрома, 3 – растворимость азота, 4 – солидус, 5 – феррит, 6 – карбиды хрома типа $Me_{23}C_6$

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., и.о. зав. лаб. №19 М.В. Костиной.

СИММЕТРИЙНЫЕ ОСНОВЫ ПОЛИМЕРНОЙ МОДЕЛИ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ И СТЕКОЛ

Новиков А.Л.

Россия, Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, alnovex@yandex.ru

Современные представления о строении металлических жидкостей и образующихся из них стекол далеки от полноты. Оценки плотности случайной упаковки жестких сфер равного диаметра дают величину не более 64%, при случайной упаковке сфер разного диаметра расчетная плотность упаковки увеличивается до 66% при введении ближнего порядка [1, 2]. Это противоречит экспериментам. Плотность упаковки большинства металлических стекол находится в пределах 71–74% [3], металлическое стекло системы Pd–Cu–P даже плотнее своего кристаллического аналога [4]. Металлические расплавы и металлические стекла слишком плотны, чтобы считать их структуру хаотической.

В представленной работе для устранения этого противоречия предложено описывать строение плотноупакованных металлических жидкостей и образующихся из них стекол на основе: 1) базового набора трех спиралей из правильных тетраэдров, обладающих особой некристаллографической симметрией; 2) комбинаторно-допустимых перестановок вершин ограниченного набора координационных полиэдров, описывающих полиморфные превращения в металлах.

Симметричными основами предлагаемой модели строения жидкостей и стекол являются проективные линейные группы $PSL(2, p)$, где порядок поля Галуа $p = 3, 7, 11$. Эти группы однозначно выделяют: тетраэдр, 7-вершинное объединение четырех тетраэдров по граням (тетраблок), 11-вершинное объединение двух тетраблоков в спираль и переброску диагоналей в ромбе из двух треугольных граней соседних тетраэдров. Переброска диагоналей в ромбе рассматривается в качестве единичного акта любого структурного превращения и обеспечивает выполнение переходов расплав–кристалл, расплав–стекло, стекло–кристалл и набор процессов структурной релаксации металлических стекол.

В рамках предложенной схемы генерирование спиралей тетраблоками трех типов – основа единой структурной модели жидких и аморфных (стеклообразных) металлов. Спираль из тетраблоков обладает высокой плотностью, обусловленной тетраэдрической упаковкой (в пределе

78%), и нетрансляционным одномерным дальним порядком, что объясняет высокие экспериментальные значения плотности жидкостей и стекол по сравнению с моделью хаотической упаковки и размытие дифракционных картин этих объектов. Длина спирали достаточна для ее изгиба вследствие механической Эйлеровой неустойчивости, что проявляется как жидкотекучесть расплава.

Твердое металлическое стекло отличается от расплава формированием поперечных связей между спиралями тетраблоков, подобно аналогичным явлениям в полимерах. Трансформации тетраблоков и 11-вершинных кластеров могут приводить к кристаллизации жидкости или металлического стекла, а также полимерная модель объясняет коллективные эффекты (колебания струны), наблюдавшиеся при измерениях релаксации модуля сдвига металлических стекол.

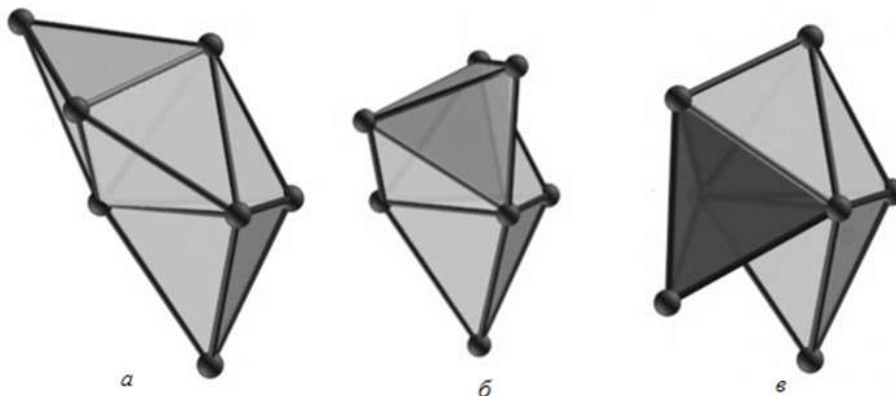


Рис. 1. Три типа тетраблоков: левый (а), правый (б), дискообразный (в).

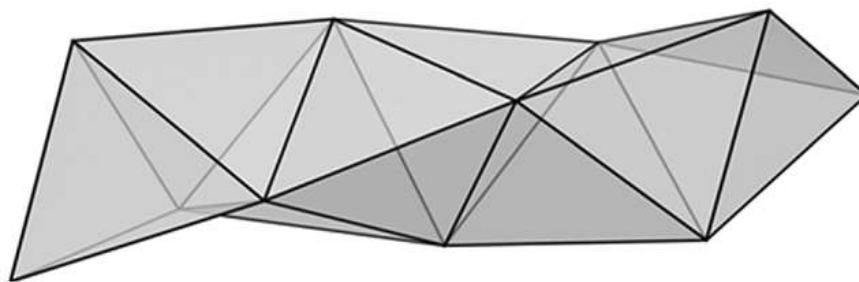


Рис. 2. 11-вершинный кластер, состоящий из двух тетраблоков одной хиральности.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Крапошину В.С. и научному консультанту к.ф.-м.н. Талису А.Л.

Список литературы:

1. Chen H.S. Glassy metals // Rep. Progress Phys. 1980. V. 43. P. 353–432.
2. Скаков Ю.А., Крапошин В.С. Затвердевание в условиях сверхбыстрого охлаждения. Фазовые превращения при нагреве металлических стекол // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. М.: ВИНТИ. 1980. Т. 13. С. 3–78.
3. Ma D., Stoica A.D., Wang X. - L. Volume conservation in bulk metallic glasses // Appl. Phys. 2007. Lett. V. 91. P. 021905.
4. Shen T.D., Harms U., Schwarz R.B. Correlation between the volume change during crystallization and the thermal stability of supercooled liquids // Appl. Phys. 2003. Lett. V. 83. P. 4512–4514.

ВЫЯВЛЕНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПРИ НАХОЖДЕНИИ КОНТУРОВ НА ИЗОБРАЖЕНИИ

Прихач И.В.

Республика Беларусь, Белорусский национальный технический университет, ivprikhach@yandex.ru

При построении контуров изображения возникает необходимость использовать линейную (и не только) регрессию, например, при нахождении на изображении объекта квадратной формы нужно

аппроксимировать набор точечных данных четырьмя попарно перпендикулярными сторонами. Сложность задачи увеличивается тем фактом, что этот квадрат может находиться под углом и при определении одной стороны могут появляться аномальные значения – точки перехода от одной стороны к другой.

На рис.1а представлен снимок полупроводниковой пластины, на котором необходимо определить нахождения объектов квадратной формы. Нужный объект обозначен цветом (находится сторона, расположенная сверху квадрата).

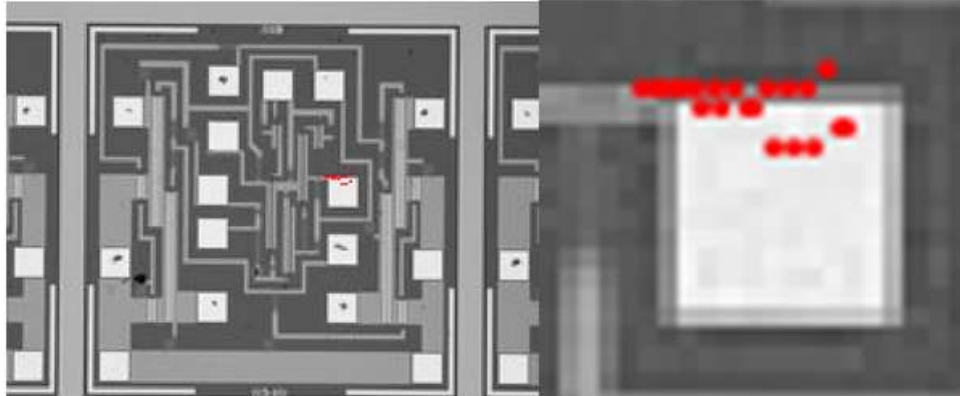


Рис. 1: а) полупроводниковой пластины б) результат выделения границы объекта

При выделении квадрата находились точки, в которых производная изображения достигает наибольшего значения.

Под производной на профиле изображения подразумевается следующий массив значений:

$$f(x_i) = F(x_{i+1}) - F(x_i)$$

где f – производная изображения, а F – это значения интенсивности в соседних пикселях.

При нахождении одной из границ квадрата может возникнуть следующая ситуация, представленная на рис.1б.: как граничные учитываются точки шума, либо точки, принадлежащие уже другому объекту. Если по этим точечным данным построить линейную регрессию, то окажется, что «аномальные» значения внесут весомый вклад, тем самым «испортив» полученную границу.

Следовательно, возникает естественная задача – поиск аномальных значений, удаление их из массива и дальнейшее построение линейной регрессии (рис.2а).

Таким образом, значения y_i существенно отличающиеся от рядом стоящих измерений называются аномальными.

Возникает вопрос: как оценить «существенное отличие».

Для начала посчитаем для исходного изображения относительную погрешность:

$$\sigma_y = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n f^2(x)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

где $f = kx + b$ – это уравнение линейной регрессии, найденное по методу наименьших квадратов. А y_i – это истинные значения интенсивности в точках предполагаемой стороны квадрата.

Если относительная погрешность значительно отличается от нуля, то можно говорить о высоком уровне погрешности данных – достаточно сильном отклонении эмпирических данных от тех, которые определяются с помощью регрессии.

Остаются открытыми вопросы нахождения и исключения аномальных значения из выборочной совокупности данных.

Эмпирическое правило гласит, что выбросы необходимо учитывать, если наблюдение (или наблюдения) не попадают в интервал (среднее \pm стандартное отклонение с вероятностью 0,7). В этом случае стоит повторить анализ с выбросами и без, чтобы убедиться, что они не оказывают серьезного эффекта на корреляцию между членами совокупности.

Найдены аномальные значения, которые в достаточной мере оказывали влияние на R^2 регрессии (рис.2б). Убрав эти аномальные значения и осуществив все вычисления заново, получили, что коэффициент R^2 стал ближе к единице.

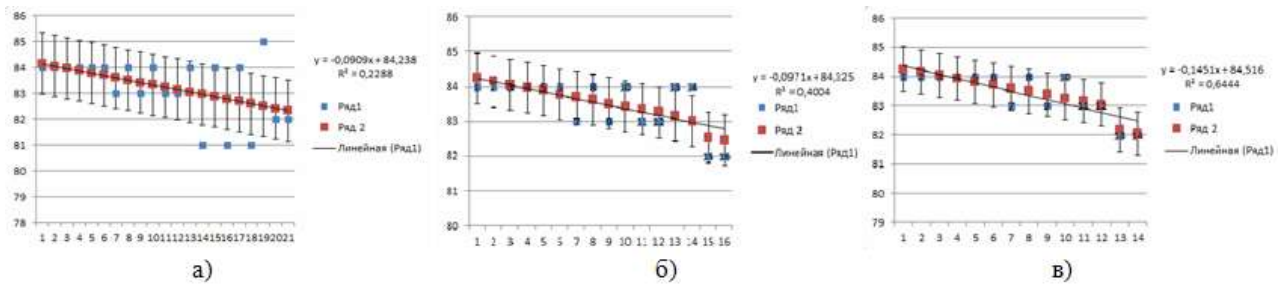


Рис. 2: а) первоначальный данные; б) первый этап выявления аномальных значений; в) второй этап

Однако после внесения изменений в данные остались значения, которые влияют на R^2 регрессии. Таким образом алгоритм с изъятием аномальных значений повторяется заново до того момента, пока все значения наблюдений не попадут в интервал стандартного отклонения (рис.2в).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Гундиной М.А.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Fe-Y

Саенко И.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivan.s.s@bk.ru

Благодаря своим уникальным свойствам материалы на основе редкоземельных элементов получили широкое применение в ряде областей науки и техники, например, в областях постоянных магнитов, износостойких покрытий, огнеупорных и термоэлектрических материалов, люминофоров и ряд других областей [1, 2]. К примеру, перспективными областями применения сплавов, легированных иттрием, являются авиакосмическая промышленность, атомная техника, автомобилестроение, а также в ядерной энергетике.

Разработка новых материалов и технологии их создания требует полного понимания знания термодинамических свойств данной системы. Знание о равновесном и неравновесном состоянии материалов на основе системы Fe-Y является необходимым для понимания как химических, так и физических свойств сплавов на их основе, а также технологических возможностей и границ применения данных сплавов и соединений. Поэтому, цели настоящей работы состояли в разработке модели, наиболее полно и точно описывающую термодинамику и фазовые равновесия системы железо-иттрий, на основе эмпирических и теоретических данных.

В работе был проведен анализ литературы, и собраны все имеющиеся экспериментальные данные по системе железо иттрий. Основываясь на собранной информации, методом CalPhaD (Calculation Phase Diagram [3]) была проведена оптимизация параметров описывающих энергии Гиббса в системе Fe-Y. Полученное термодинамическое описание может быть экстраполировано на те области фазовой диаграммы, где экспериментальные данные отсутствуют.

Энергии Гиббса i -го элемента ($i = Fe, Y$), относительно энтальпии его стандартного состояния θ при температуре $298,15 K$ была взята согласно полиному (1).

$$GHSE_{i} = {}^{\circ}G_{i}^{\theta}(T) - {}^{\circ}H_{i}^{\theta}(298.15K) = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln T + d \cdot T^2 + e \cdot T^3 + \dots \quad (1)$$

где $H_{i}^{SER}(298,15 K)$ – молярная энтальпия i -го элемента в стандартном состоянии (для железа ОЦК, для иттрия ГПУ);

Описания чистых компонентов ~~были~~ взяты из открытой базы SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), которая составлена согласно работе [4]. Энергии Гиббса интерметаллических соединений типа A_aB_b (где a и b – стехиометрические коэффициенты) были взяты согласно закону Коппа – Неймана (о аддитивности теплоемкости соединений) в виде Ур. (2).

$$G_{A_aB_b} - a \cdot {}^{\circ}H_A^{\theta}(298.15K) - b \cdot {}^{\circ}H_B^{\theta}(298.15K) = a \cdot GHSE_A + b \cdot GHSE_B + \alpha + \beta \cdot T \quad (2)$$

где α и β – переменные, оптимизируемые на основании косвенных экспериментальных данных, характеризующие отклонение от правила Коппа – Неймана.

Для описания термодинамики конечных твердых растворов (ОЦК, ГЦК, ГПУ) была выбрана модель замещения с одной подрешеткой типа (A, B), где равнозначно могут находиться оба компонента. Для нестехиометричных соединений была выбрана модель с двумя подрешетками

(A,B)_a(B,A)_b. Выбор данной модели обусловлен кристаллографическими особенностями интерметаллидов. Для описания жидкости была принята модель субрегулярных растворов с двумя параметрами смещения.

В работе был проведен критический обзор научной периодики с целью сбора экспериментальной информации по железоиттриевой системе. Был получен набор параметров, наиболее полно описывающий термодинамические данные и особенности данной системы (термохимические свойства твердых и жидких фаз, магнитный вклад). Данные параметры модели были найдены путем оптимизации собранных экспериментальных данных, используя модуль PARROT программы ThermoCalc. Был проведен анализ и сравнение полученного результата с результатами ранее проведенных моделирований данной системы, что показало наилучший результат в согласовании с экспериментальными данными. Полученное термодинамическое описание имеет хорошее согласование с экспериментальными точками невариантных превращений за исключением области плавления соединения Fe₂₃Y₆, где разница в температурах достигает ~100 °С. Так же присутствует отклонения состава жидкости при плавлении Fe₂Y. При этом данная модель довольно точно описывает избыточную энтальпию смещения и активность железа в жидкой фазе. Активность иттрия в жидкой фазе и энтальпии образования интерметаллидов имеют меньшее согласование с экспериментальными данными, однако согласуются с результатами предшествующих моделирований данной системы. Количество экспериментальных данных мало, что не позволяет собрать какую-либо статистику для оценки их погрешности. Некоторые из точек невариантных равновесий были указаны лишь примерно. Рассчитанная на основании данной модели диаграмма и экспериментальные точки невариантных равновесий представлены на рис. 1.

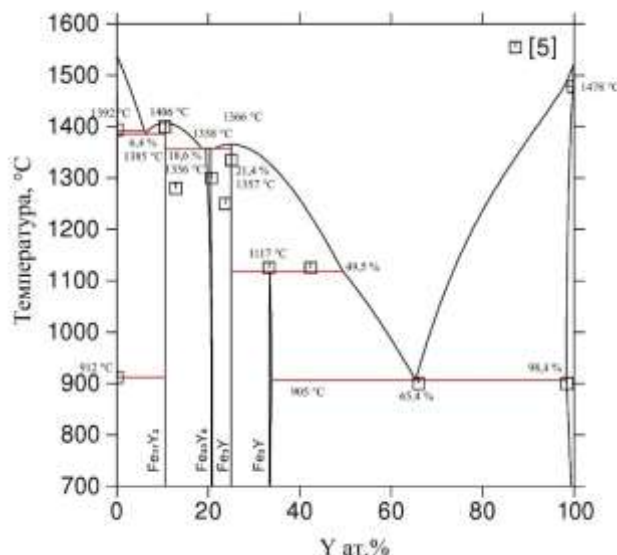


Рис. 1 Диаграмма железо-итрий, рассчитанная согласно полученной модели.

Автор выражает благодарность профессору, д.ф.-м.н. А.Л. Удовскому, и к.х.н. О.Б. Фабричной за помощь в проведении работы и обсуждении ее результатов.

Литература:

1. Lin C.Y., Chin T. S., Soft magnetic (Fe, M)Y-B (M = Co or Ni) bulk metallic glasses. *J Alloys Compd*, 2007, vol. 437, pp. 191-196.
2. Buschow K. H. J., Decomposition of metastable ternary hydrides. *Mat Res Bull*, 1984, vol. 19, pp. 935-943.
3. Saunders, N. and Miodovnik, P., *Calphad (Calculation of Phase Diagram: a Comprehensive Guide)*. Pergamon, Oxford, 1998.
4. Dinsdale A. T., *SGTE data for pure elements*. *Calphad*, 1991, vol.15, pp. 317-425.
- 5 .T.B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, vols. 1 and 2, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1991.

ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ В МНОГОФАЗНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ СИСТЕМЫ Bi-Sr-Ca-Cu-O В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА
Сергеев А.В.

Россия, Воронежский государственный технический университет, sergeev-av@bk.ru

В настоящей работе представлен механизм диссипации энергии в многофазных высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) системы Bi-Sr-Ca-Cu-O в области температур сверхпроводящего перехода (n-s переход).

Объектом исследований являются образцы Bi-ВТСП, полученные по двухстадийной керамической технологии, с малыми критическими токами $j^c \approx 10^4-10^5$ А/м (при $T = 77$ К). Основной особенностью изучаемых образцов является наличие в них двух сверхпроводящих фаз Bi-2223 (~80%) и Bi-2212 (~15%).

В данном эксперименте были получены температурные зависимости удельного электросопротивления и напряжения амплитуды третьей гармоники (рис. 1). На цилиндрический образец, размещенный в измерительной катушке, подавалось переменное поле B_z , направленное вдоль главной оси симметрии, с амплитудой $10^{-4}-10^{-2}$ Т и частотой $f = 10^2-10^4$ Нз. Электросопротивление образца измерялось методом вольтметра-амперметра.

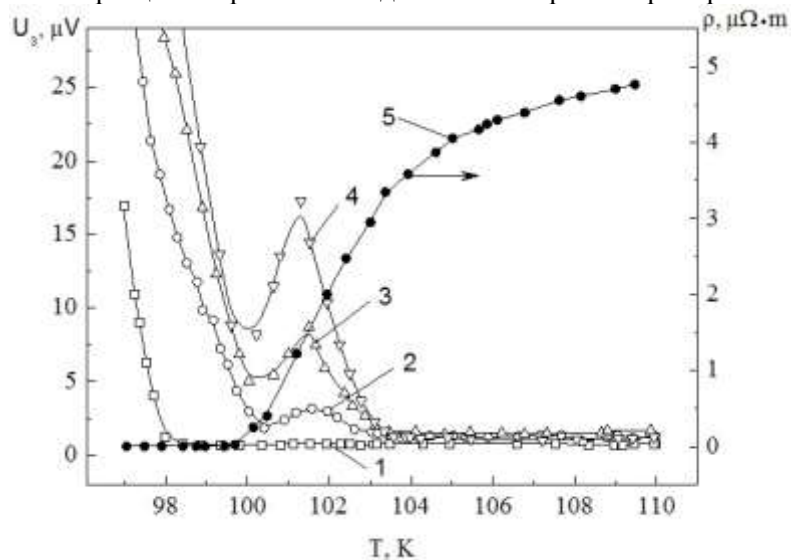


Рис. 1. Температурные зависимости напряжения амплитуды третьей гармоники $U_3(T)$ при 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 мТ (кривые 1, 2, 3 и 4 соответственно), $f_0=10^3$ Нз и удельного электрического сопротивления по постоянному току $\rho(T)$ (кривая 5) для керамики Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Из рис. 1 видно, что на температурной зависимости напряжения третьей гармоники присутствует максимум при температуре, когда сверхпроводник находится в резистивном состоянии ($\rho > 0$). Поведение зависимости $U_3(T)$ при температурах $T < 100$ К, когда образец уже перешел в сверхпроводящее состояние (s-состояние) и его сопротивление стремится к нулю, является хорошо изученным и описано в работах [1, 2].

Величина максимума температурной зависимости напряжения третьей гармоники пропорциональна квадрату амплитуды переменного магнитного поля:

$$U_{3max} \propto B_z^2. \quad (1)$$

Исходя из этого, можно считать, что генерация третьей гармоники связана с диссипацией энергии переменного магнитного поля и описывается [3, 4]:

$$Q \propto B_z^2 \mu'' \propto U_3, \quad (2)$$

где μ'' - мнимая часть комплексной магнитной проницаемости.

Объясним протекающие процессы в рамках свитч-эффекта. При воздействии на образец переменного магнитного поля в объеме образца индуцируется ток с плотностью j_{ind} , протекающий через кластеры (Bi-2223), расположенные в матрице (Bi-2212) (рис. 2, а).

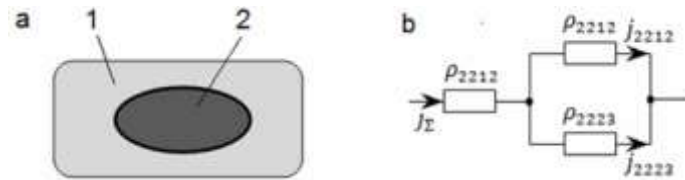


Рис. 2. Двухфазный сверхпроводник: а) 1– матрица, фаза Bi-2212 с удельным сопротивлением ρ_{2212} , 2 – кластер, фаза Bi-2223 с удельным сопротивлением ρ_{2223} ; б) элементы двухфазной структуры.

Запишем общую плотность индуцированного тока, учитывая, что плотность тока в образце не меняется за счет скин-эффекта и удельные электросопротивления являются линейными (рис 2, б):

$$j_{\Sigma} = \frac{\varepsilon(T)(\rho_{2212}(T) + \rho_{2223}(T))}{\rho_{2212}(T)(\rho_{2212}(T) + \rho_{2223}(T))}, \quad (3)$$

где $\varepsilon(T)$ – э.д.с. самоиндукции, возникающая в рассматриваемом элементе образца при воздействии переменного магнитного поля B_z частотой f , $\rho_{2212}(T)$ - удельное электрическое сопротивление матрицы, $\rho_{2223}(T)$ - удельное электрическое сопротивление кластеров.

Запишем плотности токов протекающих через объемы разных фаз:

$$j_{2212} = \frac{\varepsilon(T)\rho_{2223}(T)}{\rho_{2212}(T)(\rho_{2212}(T) + \rho_{2223}(T))}, \quad (4)$$

$$j_{2223} = \frac{\varepsilon(T)}{\rho_{2212}(T) + \rho_{2223}(T)}. \quad (5)$$

Рассмотрим процесс перехода Bi-ВТСП из нормального в сверхпроводящее состояние. При охлаждении образца $\rho_{2212} = \rho_{2223} = \rho$ и $j_{2212} = j_{2223} = j$, тогда: $j = j_{2212} = j_{2223} = \frac{\varepsilon}{3 \cdot \rho}$.

При температуре $T \leq 104$ К кластеры Bi-2223 переходят в s-состояние, что приводит к увеличению плотности тока j_{2223} и выполняются условия:

$$\rho_{2212} \gg \rho_{2223}, \quad (6)$$

$$j_{2223} = \frac{\varepsilon}{\rho_{2212}}. \quad (7)$$

В момент, когда величина j_{2223} превышает плотность критического тока j_{2223}^c , в кластерах Bi-2223 наступает резистивное состояние и возникают импульсы напряжений, представляющие собой фрагменты синусоиды, и как результат – появление гармонических составляющих. С дальнейшим понижением температуры значение критического тока j_{2223}^c стремится к j^c и в кластерах вновь наступает сверхпроводящее состояние, происходит обратное перераспределение токов из матрицы в кластеры. Таким образом, диссипация энергии Q уменьшается, соответственно наблюдается спад напряжения третьей гармоники $U_3(T)$.

В заключение отметим, что эффект возникновения нечетных гармоник в сигнале отклика на переменное магнитное поле может служить эффективным инструментом для исследования и оценки сверхпроводящих параметров многофазных, неоднородных или стабилизированных сверхпроводников.

Автор выражает благодарность научному руководителю, профессору Голеву Игорю Михайловичу за помощь в выполнении работы и обсуждении результатов.

Список литературы:

1. Головашкин А.И., Кузьмичев Н. Д., Славкин В.В. Управление формированием гармоник на основе YBa2Cu3O7-x //ЖТФ.–2008.–Т.78–№10.–С. 65-69.
2. Голев И.М., Сергеев А.В, Кадменский В.Г, Калядин О.В. Нелинейные свойства гранул и межгранульной среды высокотемпературных сверхпроводников системы Bi-Sr-Ca-Cu-O // Вестник ВГТУ.–2015.–Т.11.–№5.–С. 129-135.
3. Голев И.М., Трифонов В.П., Милошенко В.Е. Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение, Вып. 1.8, С. 72 (2000).
4. Гинзбург С.Л., Логвинова И.Д., Лузянин И.Д. Журнал экспериментальной и теоретической физики, Т. 100, № 2(8), С. 532 (1991).

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ В МОЛИБДЕНЕ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКЕ

Серенко Н.С.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, nikita.serenko@phystech.edu

Молибден является важным конструкционным материалом. В данной работе методом молекулярной динамики исследуется поведение краевых дислокаций при внешней механической нагрузке. Расчеты проведены при различных температурах, что даёт возможность оценить влияние термодинамических флуктуаций на пороговое напряжение для начала движения дислокации и её подвижность. В работе проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

Благодарность за помощь в выполнении работы выражается научному руководителю к.ф.-м.н., С. В. Старикову.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ АТОМИСТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ Zr-Nb

Смирнова Д.Е.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, d.e.smirnov@gmail.com

В настоящей работе выполняется атомистическое моделирование характеристик чистого циркония и его сплавов. Для решения поставленной задачи разработан потенциал, который описывает межатомное взаимодействие в бинарной системе Zr-Nb. Построение потенциалов выполнялось методом «согласования по силе», на основе ab initio данных, рассчитанных для ряда эталонных структур, которые соответствуют фазовой диаграмме Zr-Nb.

Разработанный межатомный потенциал позволяет применить метод молекулярной динамики (МД) для моделирования явлений, происходящих в сплавах Zr-Nb (с различной концентрацией ниобия). Установлено, что межатомный потенциал, предложенный в работе, дает возможность для моделирования структуры и свойств ряда фаз циркония: ГПУ α -Zr, ОЦК β -Zr, гексагональной ω -Zr. Также разработана модель позволяет моделировать ОЦК и ГПУ сплавы Zr-Nb. Представлены результаты тестирования разработанного потенциала путем расчета параметров решетки кристаллических фаз системы Zr-Nb, упругих модулей, энергий образования дефектов, температур плавления, коэффициентов самодиффузии. Полученные результаты коррелируют с опубликованными экспериментальными данными.

Благодарность за помощь в выполнении работы выражается научному руководителю к.ф.-м.н., С. В. Старикову.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОДГОТОВКЕ УЧИТЕЛЯ ТЕХНОЛОГИИ В СВЕТЕ СОВРЕМЕННОЙ РЕАЛЬНОСТИ

Старикова К.Н.

Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, tatochka15@list.ru

Новые подходы в педагогическом образовании рождают и новые идеи. Так, интересным видится междисциплинарный подход к отбору содержания образования. В частности, это может касаться адаптации учебно-методического обеспечения технологических дисциплин для преподавания части из них (к примеру, такой дисциплины, как «Материаловедение») на английском языке. Качественное овладение иностранным языком, особенно английским – это требование и общества, и времени.

Однако лишь небольшая часть выпускников вузов могут читать профессиональный текст на иностранном языке. Лишь небольшое количество выпускников неязыковых вузов пользуется зарубежной литературой на иностранном языке. Необходимую информацию профессионального характера они получают не из аутентичных источников, а из переводной литературы или прессы

(однако существует большое количество оригинальных материалов, описывающих последние мировые достижения, если брать предмет «Материаловедение», в металлургической промышленности, в производстве конструкционных и эксплуатационных материалов и т. д.). В документах по модернизации российского образования перед обучающимися в вузе ставятся такие задачи, как:

- умение анализировать ситуацию на рынке труда;
- оценивать собственные профессиональные возможности;
- ориентироваться в нормах и этике трудовых взаимоотношений;
- иметь навыки самообразования и самоорганизации.

В решении этих и других задач дополнительным информационным полем могли бы также послужить источники на иностранном языке.

Многие специалисты не могут принять участие в каких-то значимых мероприятиях мирового уровня из-за незнания иностранного языка. Это происходит из-за того, что иностранные языки в вузе относятся к числу общеобразовательных предметов, знать которые надо, но, без подведения сильной и устойчивой мотивации. Студенты, как правило, не знают, для чего же им нужен иностранный язык, и как они смогут воспользоваться им в будущем в своей профессии. В результате у студентов нет интереса к языку, а преподавание его воспринимается обучающимися без учета будущей пригодности к активному применению приобретенных знаний языка в профессиональной деятельности или в жизни в целом.

Поэтому выявилось противоречие, между объективной потребностью модернизации подготовки учителей в высшей школе, (и учителей технологии в том числе) и отсутствием четко разработанного алгоритма проведения необходимых преобразований. В этой связи необходимо более подробно исследовать цели и задачи обучения иностранному (английскому) языку при подготовке учителей технологии. Требуется детальной проработки вопрос мотивации в изучении иностранного языка на разных этапах данного вида деятельности.

Проблема использования иностранного языка при подготовке учителей технологии является перспективной и интересной для дальнейшего исследования.

Автор выражает благодарность за идею и помощь в подготовке данного материала Сергееву А.Н., Гвоздеву А.Е., Малий Д.В.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EBSD ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

В.В. Судьин

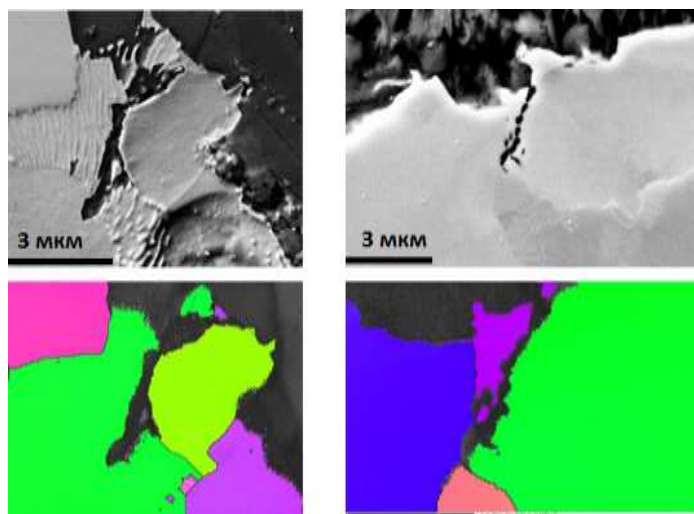
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, sudin.vlad@gmail.com

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) является одной из основных причин аварий при трубопроводном транспорте углеводородов. Являясь синергетическим процессом распространения трещин под действием коррозионной среды и механических напряжений, КРН обычно классифицируется по кислотности коррозионной среды на два типа – щелочной (рН 8,5-12) и околонейтральный (рН 6-7,5) [1]. В реализации механизмов имеются микроструктурные различия распространения трещин, важнейшим из которых является путь распространения трещины – транскристаллитный или межзеренный. Эта и другие микроструктурные особенности распространения трещин КРН были изучены с применением метода дифракции отраженных электронов (ДОЭ) на примере участка магистрального трубопровода, подвергшегося КРН.

Принцип метода ДОЭ заключается в сканировании локальных областей материала пучком электронов при помощи растрового электронного микроскопа и определении ориентаций кристаллитов в каждой точке [2]. Методом ДОЭ можно определять кристаллографическую ориентацию отдельных зёрен, их размер, строение границ, деформацию, текстуру и другие кристаллографические параметры материала [3]. В работе приведены примеры, демонстрирующие преимущества применения ДОЭ для изучения КРН.

В ходе работы была определена ориентация отдельных зёрен трубы магистрального трубопровода, изготовленной из стали 17Г1С, построены карты ориентировок зёрен, показано, что короткие трещины КРН образуются на случайных высокоугловых границах зерен феррита и на границах фаз феррит-цементит (рис. 1), что может быть объяснено повышенной энергией границ по

сравнению с телом зерна. Более длинные трещины, глубиной до 200 мкм, имеют смешанный путь распространения, проявляя тенденцию отклоняться на границах зерен от пути распространения, сонаправленного с направлением приложенного напряжения. Трещины, глубина которых более 300 мкм, распространяются транскристаллитно. Измерение отклонения ориентации в точках зерна от средней ориентации зерна, линейно зависящего от деформации материала [4], показало, что степень деформации увеличивается в 3 раза с увеличением глубины трещины КРН от 5 мкм до 300 мкм.



Сверху – изображения во вторичных электронах, снизу – ориентационные карты тех же участков в координатах обратных полюсных фигур.

Рис. 1. Электронные микрофотографии коротких трещин КРН. Сканирующая электронная микроскопия.

Также, вдоль пути прохождения трещины была проведена визуализация локального распределения механических напряжений, которая продемонстрировала равномерность деформации как по берегам трещины, так и в её вершине.

Приведенные данные позволяют предположить, что механизм распространения трещины изменяется с увеличением её глубины, а также говорят о применимости метода ДОО для изучения влияния микроструктуры материала и его кристаллографических особенностей на процессы зарождения и распространения трещин КРН.

Выражаю благодарность своему научному руководителю академику РАН д.х.н. Солнцеву К.А. и научному консультанту к.т.н. Кантору М.М.

1. Beavers J. A., Harle B. A. Mechanisms of high-pH and near-neutral-pH SCC of underground pipelines //Journal of offshore mechanics and arctic engineering. – 2001. – Т. 123. – №. 3. – С. 147-151.

2. Adam J. Schwartz, Mukul Kumar, Brent L. Adams. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science

3. Ryde L. Application of EBSD to analysis of microstructures in commercial steels //Materials Science and Technology. – 2006. – Т. 22. – №. 11. – С. 1297-1306.

4. Kamaya M., Wilkinson A. J., Titchmarsh J. M. Measurement of plastic strain of polycrystalline material by electron backscatter diffraction //Nuclear engineering and design. – 2005. – Т. 235. – №. 6. – С. 713-725.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С НЕСПЛОШНОСТЯМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

Титова К.О.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
caroline.titova@gmail.com

Механические характеристики стали, способность противостоять коррозии, качество поверхности, предрасположенность к растрескиванию зачастую определяются одним параметром – содержанием водорода в металле. Особую проблему представляют дефекты: блистеры, флокены, «водородная болезнь» и т.д., влекущие за собой неконтролируемое разрушение металлических заготовок и изделий.

Одним из вариантов блокирования отрицательного влияния водорода на свойства стали является использование водородных ловушек. Ими могут быть микропоры, полости, образующиеся в металле при затвердевании, неметаллические включения и фазовые составляющие с повышенной растворимостью. Проанализированы различные варианты удержания водорода структурными составляющими металла, играющими роль водородных ловушек. Показано, что водород, в основном, содержится в микропорах. При анализе учтены размеры микрополостей, а также коэффициент объемной пористости слитка. Данные параметры могут оказывать определяющее влияние на процессы перераспределения водорода между матрицей и ловушками и переходом его из связанной формы в свободную и наоборот.

По итогам анализа разработана расчетная модель, позволяющая оценить распределение водорода между металлической матрицей и водородными ловушками различного типа в зависимости от их размера и объемной пористости слитка при температурах, отвечающих интервалу флокенообразования.

В основу модели положен баланс концентраций водорода в матрице и в ловушках:

$$[H]_{\Sigma} = [H]_{p-p} + [H]_{пор} \cdot (1)$$

Концентрация водорода в растворе отвечает ситуации предельного насыщения микропустот водородом:

$$[H]_{p-p} = K \cdot \sqrt{\frac{2\sigma}{r_{пор}} + P_{внеш}} \quad (2)$$

Формула для расчета содержания водорода в микропустотах учитывает параметр суммарной ёмкости пор по водороду и имеет вид:

$$[H]_{пор} = \frac{2P_{пор} \cdot V_{пор}^{\Sigma}}{RT} \quad (3)$$

Давление в микрополостях рассчитано по формуле Лапласа с учетом того, что каждая микрополость имеет простейшую сферическую форму, заполнена водородом до предела и находится в равновесии с внешним давлением среды:

$$P_{пор} = P_{внеш} + \frac{2\sigma}{r_{пор}} \quad (4)$$

Полученные расчётные суммарные концентрации водорода $[H]_{\Sigma}$ в стали близки к значениям концентраций водорода, получаемых на практике.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н, доценту Котельникову Г.И.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИГРАЦИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ЦИРКОНИИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Ухлинова Е.Л.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, uhlinova@yandex.ru

Сплав Zr является основным из конструкционных материалов атомной энергетики. Сейчас все чаще говорят об ультрамелкозернистых металлах, средний размер зерна которых порядка 100 нм и меньше. Такие сплавы обладают широким спектром достоинств и являются важным конструкционным материалом. Однако на настоящий момент практически отсутствуют теоретические данные о кинетике миграции границ зерен в ГПУ металлах и формировании нанокристаллической структуры. В данной работе методом молекулярной динамики рассчитывается энергия активации миграции границы зерна в ГПУ-фазе Zr. Полученное значение составляет $Q = 1,19594E-21$ Дж, что на порядок меньше, чем представленные в литературе значения для ОЦК-металлов. В работе обсуждаются механизмы рекристаллизации и проводится сравнения с имеющимися экспериментальными данными.

Благодарность за помощь в выполнении работы выражается научному руководителю к.ф.-м.н., С. В. Старикову.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ As-S МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Фадеева Д.А.

Россия, ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, atstsky@yandex.ru

Халькогенидные стекла системы As-S являются перспективными объектами оптического материаловедения. Характеристики стекол зависят от содержания матричных компонентов и примесей. В настоящее время практически отсутствуют методы определения, широкого круга примесей с низкими пределами обнаружения и макрокомпонентов с высокой точностью в высокочистых халькогенидных стеклах. Содержание макрокомпонентов в стеклах обычно определяют методами рентгенофлуоресцентного и рентгеноспектрального анализа. Данные методы требуют идентичных анализируемым пробам наборов образцов сравнения, приготовление которых является трудоемкой сложной задачей. Поэтому актуальной является разработка новых методик определения макрокомпонентов и примесей в халькогенидных стеклах.

Цель работы – разработка методик АЭС-ИСП определения широкого круга примесей с низкими пределами обнаружения и макрокомпонентов с высокой точностью в высокочистых стеклах As-S. Выбор метода обусловлен следующим: 1) возможность одним методом получать информацию о матричном составе и примесях; 2) возможность анализа малых навесок проб (1–100 мг), что важно для дорогостоящих стекол со смещенным изотопным составом; 3) возможность использования образцов сравнения в виде растворов, которые намного легче приготовить, чем твердые образцы сравнения сложного состава.

Для растворения проб стекол использовали концентрированную азотную кислоту (68 мас. %), очищенную дистилляцией без кипения. Образцы стекол As-S растворяли при давлении 0.4–0.5 МПа и температуре 130–140 °С с использованием системы микроволновой пробоподготовки MDS-6. Анализ растворов выполняли на спектрометре iCAP 6300 Duo.

Для определения примесей в стеклах в плазму вводили растворы проб с высоким содержанием матричных элементов – 0.1 г/мл. Отсутствие значимых спектральных интерференций позволило матричные помехи учитывать методом добавок, а в растворы контрольного опыта не вводить матричные элементы. Выбраны аналитические линии и условия анализа для определения 42 примесей в стеклах As-S до 10^{-7} – 10^{-5} % мас. Предел обнаружения примесей (3 σ -критерий) составил: Ba, Be, Cd, Li, Sr, Y – $n \cdot 10^{-8}$ мас. %, Ag, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Sc, Ti, V, Zn – $n \cdot 10^{-7}$ мас. %, Al, As, B, Ca, Ga, In, K, La, Nb, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl, W – $n \cdot 10^{-6}$ мас. %, Bi, Ge, P, S, Si – $n \cdot 10^{-5}$ мас. % ($n = 1-9$). Показано, что систематическая погрешность результатов анализа незначима по сравнению со случайной, вплоть до пределов определения примесей.

В рамках разработки методики определения матричных компонентов выявлены факторы, влияющие на точность результатов анализа. Выбран оптимальный рабочий диапазон концентраций макрокомпонентов в растворе (10–250) мкг/мл, в котором градуировочные функции линейны, а относительное стандартное отклонение аналитического сигнала минимально ($S_r \approx 0.002$); выбраны аналитические линии мышьяка и серы и условия анализа, обеспечивающие максимальную точность результатов. Проанализированы и сформированы методические подходы, позволяющие повысить точность результатов определения матричных элементов по сравнению с характерной для метода АЭС-ИСП точностью. Градуировочные зависимости строили в относительных концентрациях [1]. Градуировочные растворы готовили с использованием навесок элементарных As и S чистотой 5N. Данные подходы позволили определять матричные компоненты в стеклах системы As-S с относительной погрешностью 0.001–0.003. По достигнутым метрологическим характеристикам определения макрокомпонентов стекол метод АЭС-ИСП не уступает рентгеновским и не требует наборов твердых адекватных образцов сравнения.

Автор выражает благодарность за помощь в постановке задачи и обсуждении результатов научному руководителю к.х.н. Пименову В.Г., а также к.х.н. Евдокимову И.И.

Список литературы:

1. Бухбиндер Г.Л. Определение макроколичеств элементов на спектрометрах серий iCAP 6000 и iCAP 7000 с использованием градуировки в относительных концентрациях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 12. С. 16–20.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ В РЕАКТИВЕ ФЕНТОНА

Шишкова Д.К.,

Россия, г. Кемерово, Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний, shishkovadk@gmail.com

Введение: Имплантация медицинского изделия наносит естественную травму организму и приводит к запуску воспалительного процесса. Процесс воспаления начинается в результате хирургической травмы кровеносных сосудов и ткани с образованием в зоне введения имплантата активной среды, содержащей смесь биологических жидкостей (крови, лимфы, межклеточной и внутриклеточной жидкости) и фрагментов разрушенных клеток. В результате данных процессов изменяется состав среды, окружающей имплантат, в ней уменьшается рН, активизируется деятельность ферментов, активность которых различна по отношению к различным полимерам. Химия реакций клеточного ответа может описываться реакцией Фентона. Реактив Фентона (рН = 7,4) - раствор сильно разбавленного пероксида водорода (H_2O_2) и соли двухвалентного железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), моделирующего условия воспалительного процесса при контакте материала с кровью.

В работах ряда ученых исследовалась окислительная деструкция имплантатов в реактиве Фентона на примере ксеноперикарда, фиброина шелка. Но в тоже время не обнаружено источников литературы, в которых описывались бы результаты оценки деструкции нетканых матриксов (мембран) на основе полимерных композиций под действием реактива Фентона. В связи с чем, целью настоящего исследования была оценка динамики деградации нетканых матриксов на основе поликапролактона (ПСЛ), сополимеров поликапролактона-полигидроксибутирата/оксивалерата (ПГБВ/ПСЛ) и образцов аналогичного состава, модифицированных сосудистым эндотелиальным фактором роста (VEGF), в смоделированных условиях воспалительного процесса.

Материалы и методы: Исследования проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 10993 «Оценка биологического действия медицинских изделий» (часть 18). Стандарты серии ИСО 10993 являются руководящими документами для прогнозирования и исследования биологического действия медицинских изделий на стадии выбора материалов, предназначенных для их изготовления, а также для исследований готовых изделий. Этот тест особенно важен для полимерных материалов, поскольку выделяющиеся в процессе деградации мономеры способны оказывать побочные эффекты на клеточные системы, особенно при длительном контакте с биологическими жидкостями и тканями.

Методом электростатического формования (ЭСФ) (NANON-01A, MECC Inc., Япония) изготовили следующие образцы нетканых матриксов: ПСЛ 14%, ПГБВ/ПСЛ, ПСЛ 14%+VEGF, ПГБВ/ПСЛ+VEGF. Таким образом, в исследование было включено четыре группы мембран. В качестве окисляющего реагента использовали реактив Фентона в 1 л которого содержится 27.8 мг $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 1,12 мл 3% H_2O_2 . Образцы инкубировали в десятикратных объемах раствора. Смену раствора окисляющего реагента проводили каждые 3 дня. Временные точки измерения массы (GR-200, AND, Япония): 3 недели, 1 и 3 месяца. Перед измерением массы образцы высушивали.

Результаты: В нашем исследовании мы получили противоречивые данные - отмечали увеличение массы полимеров в растворе Фентона вместо ее уменьшения (Рис. 1).

Группа ПСЛ 14%: через 3 недели от начала эксперимента масса исходного образца увеличилась в 1,54 раза (на 54%), а через 1 месяц и 3 месяца в 1,64 (на 64%) и в 2,33 раза (на 133%) соответственно. Обнаружена статистически значимая разница между исходной массой и массой полимера спустя 3 мес эксперимента ($p < 0,05$).

В группе ПГБВ+ПСЛ так же обнаружен прирост массы образца. Через 3 недели масса образца увеличилась в 4,22 раза (на 322%), к концу 1 месяца наблюдалось снижение массы относительно трехнедельного срока в 0,57 раз (на 57%), а к концу эксперимента при сроке 3 месяца масса образца относительно исходной увеличилась в 3,84 раза (на 284%). Выявлена статистически значимая разница между исходной массой и массой полимера спустя 3 месяца эксперимента ($p < 0,05$).

В группе ПСЛ 14%+VEGF так же наблюдали стабильное нарастание массы образца. Через 3 недели масса увеличилась в 1,98 раз (на 98%), а через 3 месяца в 2,33 раза (на 133%) и разница была статистически значима ($p < 0,05$). Добавление в состав исходного полимера ПСЛ сосудистого эндотелиального фактора роста способствовало увеличению образца матрикса в процессе эксперимента. Данную закономерность мы наблюдали и в группе ПГБВ+ПСЛ+VEGF. Спустя 1 месяц эксперимента исходная масса данного образца увеличилась в 3,68 раз (на 268% больше). К концу 3 месяца масса образца уменьшилась в 0,86 раз в сравнении с одномосячным сроком. Обнаружена статистически значимая разница между исходной массой и массой полимера спустя 3 месяца эксперимента ($p < 0,05$).

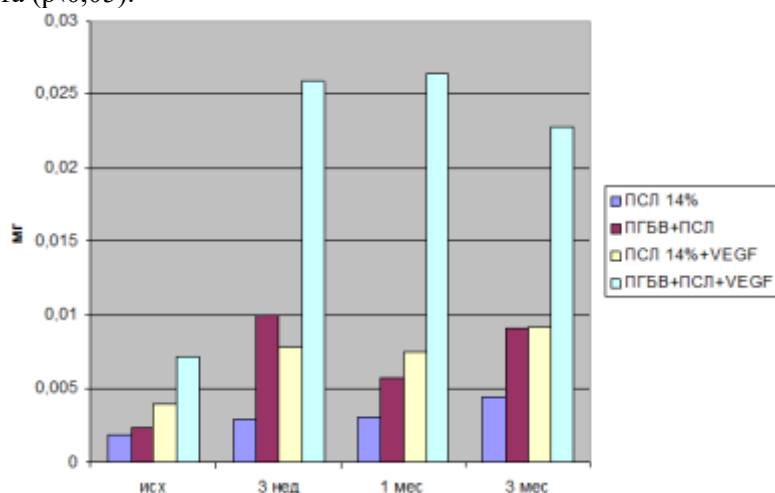


Рис. 1. Изменение массы нетканых матриксов в четырех группах образцов, мг

Вероятно, в нашем случае, каталитически активные ионы железа подвергаются комплексообразованию образующимися продуктами окисления, в результате чего происходит дезактивация катализатора, и процесс окисления прекращается. Именно поэтому наблюдается увеличение абсолютной массы образцов по сравнению с исходными. Увеличение массы образцов также можно объяснить окислением концевых групп, что приводит к образованию функциональных групп, содержащих кислород. Образование в процессе реакции нерастворимого гидроксида железа (III), которое наблюдалось в ходе эксперимента, также приводит к дезактивации системы Фентона, и частичному осаждению вещества на образцы исследуемого материала.

Резкое увеличение массы образцов в системе с использованием VEGF можно объяснить физической адсорбцией белка на материал, а также химическими процессами, в том числе полимеризацией, под действием радикальных частиц.

Выводы: Методика оценка динамики деградации с использованием реактива Фентона оказалась малоэффективной при ее применении к нетканым матриксам на основе полимерных композиций.

Выражение благодарности: Насонова М.В., Резвова М.А., Кудрявцева Ю.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЙ АНИЗОТРОПИИ В НАНОВОЛОКНАХ ГЦК И ГПУ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ

О.В. Яшин

Россия, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
rubtsovsk@inbox.ru

В исследовании рассмотрен вопрос анизотропии свойств материалов, которая может быть обусловлена рядом факторов, таких как: различие атомного состава и плотности атомов в плоскостях, параллельных плоскости поперечного сечения бездефектного волокна (отличие наблюдается в нановолокнах $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ Ni₃Al) [1-5]; различием длин сторон элементарной ячейки по ортогональным направлениям в сплавах некубической симметрии (например, в нановолокнах $\langle 001 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ CuAu I) [6-10]. Следует отметить, что ряд особенностей, наблюдаемых в процессе пластической деформации, может быть объяснен преимущественно

геометрией кристаллической решетки, аналогично наблюдаемым явлениям на макроуровне [11-12]. В частности для нановолокон $\langle 111 \rangle$ Ni_3Al описано формирование группы атомов, образующих участок стреловидной формы, которые одновременно смещаются на межатомное расстояние, демонстрируя при этом циклическое появление и исчезновение в нановолокне дефектов в виде атомов с ГПУ топологией по первой координационной сфере. Ниже приведены выявленные различия при деформации нановолокон ГЦК (Ni_3Al) и ГПУ (CuAu I) сплавов, наблюдавшиеся при деформировании нановолокон в различных направлениях.

Различия для бездефектных нановолокон Ni_3Al . Размеры нановолокон составляли от 9270 до 13050 атомов. Плоскости боковых граней выбирались с наиболее плотной упаковкой, так как данное расположение атомов является наиболее энергетически выгодным, а, следовательно, наиболее устойчивым. Температура в компьютерном эксперименте устанавливалась равной 10 К, 300 К или 1400 К (то есть близкой к температуре плавления Ni_3Al). Скорость деформации составляла от $2,29 \cdot 10^9$ до $3,39 \cdot 10^9$ с⁻¹ в зависимости от длины исследуемого нановолокна. Ориентация оси растяжения нановолокна оказывала непосредственное влияние на особенности структурно-энергетических превращений в нановолокнах Ni_3Al на второй стадии деформации в процессе одноосного растяжения.

В случае ориентации оси растяжения в направлении $\langle 001 \rangle$ в нановолокнах наблюдалось скольжение атомных блоков преимущественно по плоскостям наиболее плотной упаковки типа $\{111\}$. При этом образовывались сверхструктурные ДУ и АФГ. При температурах 10 и 300 К в начале второй стадии деформации на боковой поверхности нановолокна видны линии скольжения, расположенные под углом 35-45° к оси растяжения.

При ориентации оси растяжения в направлении $\langle 110 \rangle$ некоторые АФД образовывались путем поворота участков нановолокон.

В случае ориентации оси растяжения в направлении $\langle 111 \rangle$ при температурах 10 и 300 К наблюдалось повторяющееся восстановление кристаллической структуры с исчезновением ДУ. В результате движения атомных блоков, атомы, изначально располагавшиеся в одной плоскости (111), перестраивались и располагались в нескольких параллельных плоскостях (111). Наиболее значительное расщепление плоскостей семейства $\{111\}$ происходило в центральной части нановолокна. Ближе к захватам от плоскостей $\{111\}$ отделялись единичные атомы вблизи поверхности.

Выявленные отличия для бездефектных нановолокон $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ CuAu I . Исследование структурно-фазовых изменений, протекающих на атомном уровне в нановолокнах сплава CuAu I со сверхструктурой $L1_0$, при их деформации в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ производились при температурах 10, 300 и 600 К (близкая к температуре плавления CuAu I). Получены значения длительности этапов деформации для нановолокон с осями растяжения в направлениях $\langle 001 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ ($\langle 010 \rangle$).

Для бездефектных нановолокон $\langle 100 \rangle$ CuAu I наблюдается классическая обратная зависимость максимального напряжения на захватах от температуры эксперимента. В тоже время прямая зависимость значения максимального напряжения на захватах от температуры для нановолокон $\langle 100 \rangle$ ($\langle 010 \rangle$) CuAu I может быть объяснена обнаруженными особенностями структурно-энергетических превращений, которые не характерны для нановолокон CuAu I , деформируемых в направлении $\langle 001 \rangle$ и для нановолокон ГЦК металлов [1-3]. Особенности структурно-энергетических превращений нановолокон $\langle 100 \rangle$ ($\langle 010 \rangle$) CuAu I проявляются следующим образом: на первой стадии деформации наблюдается расщепление биатомных плоскостей семейства $\{100\}$ ($\{010\}$) на две моноатомные плоскости, на второй стадии деформации происходит поворот центрального участка нановолокна и образование С-домена. Ввиду различия в расстояниях между атомными слоями направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ на первой стадии наблюдалось последовательное расщепление атомных плоскостей семейства $\{100\}$ на моноатомные плоскости, что привело к значительному (по сравнению с ориентацией оси деформации в направлении $\langle 001 \rangle$) удлинению нановолокна на первой стадии без начала пластической деформации. Расщепление плоскостей семейства $\{100\}$ на моноатомные наиболее интенсивно происходит в центральной части нановолокна. К окончанию первой стадии деформации расщепление плоскостей семейства $\{100\}$ начинает происходить вблизи жестких захватов, что приводит к образованию трещины на границе раздела между абсолютно жесткими захватами и расчетным блоком нановолокна. В конце первой стадии деформации вблизи захватов регистрируются значительные атомные смещения. Напряжение на захватах достигает 8,4 ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ гранты №15-58-04033 Бел_мол_а «Исследование структурно-фазовых превращений в нанобъектах и их влияние на физические и физико-механические свойства материалов», гранты № 14-08-90416 Укр_А «Физическая природа предельно высокой прочности нанокристаллов и технология ее реализации в наноразмерных игольчатых кристаллах».

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору, заведующему кафедры «Физика» Алтайского государственного технического университета, заслуженному деятелю науки Российской Федерации Старостенкову Михаилу Дмитриевичу.

Литература:

1. Старостенков М.Д., Сосков А.А., Яшин А.В., Яшин О.В. Исследование зависимости предела текучести от температуры на примере бездефектных нановолокон чистых металлов Ni и Al и интерметаллида Ni3Al // Наноинженерия. 2015. № 1 (43). С. 30-33.

2. Старостенков М.Д., Сеница Н.В., Яшин А.В. Структурная перестройка в нановолокне Ni3Al, содержащем планарные неконсервативные антифазные границы, при высокоскоростной одноосной деформации растяжения // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2010. Т. 15. № 3. С. 1072-1073.

3. Яшин А.В. Исследование особенностей и стадий деформации нановолокон ряда металлов и сплава Ni3Al на основе ГЦК решетки // Диссертация на соискание ученой степени. Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. Барнаул, 2010, 221 с.

4. Starostenkov M., Yashin A., Sinica N. Structural transformation in nanowires CuAu I with superstructure of L10 of tetragonal symmetry at uni-axial tension deformation // Key Engineering Materials. 2014. Т. 592-593. С. 51-54.

5. Яшин А.В., Старостенков М.Д., Сосков А.А., Сеница Н.В. Структурная перестройка в нановолокне CuAu I при одноосной деформации растяжения в направлении <100> // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т.9. №4-2. С. 640-645.

6. Яшин А.В., Чаплыгина А.А., Старостенков М.Д., Маркидонов А.В., Сеница Н.В., Мясниченко В.С., Сосков А.А. Структурная перестройка в нановолокне CuAu I при одноосной деформации растяжения в направлении <001> // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10. № 1. С. 93-97.

7. Яшин А.В., Романовский С.А., Старостенков М.Д. Структурная перестройка в нановолокне CuAu I при одноосной деформации растяжения // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. № 4-2. С. 2011-2014.

8. Старостенков М.Д., Яшин А.В., Сеница Н.В. Структурная трансформация нановолокна CuAu I со сверхструктурой L10 тетрагональной симметрии при одноосной деформации растяжения // Письма о материалах. 2013. Т.3. №1. С. 45-49.

9. Berendsen H.J.C., et al. Molecular-dynamics with coupling to an external bath // J. Chem. Phys. V. 81. № 8 (1984). P. 3684-3690.

10. Tsaregorodtsev A.I., Gorlov, N.V., Dem'yanov B.F., Starostenkov M.D. Atomic structure of antiphase boundaries and its impact on the lattice near the dislocations in ordered alloys with a superstructure L12 // Physics of Metals and Metallography. V. 58. Ed. 2 (1984). P. 336-343.

11. Теплякова Л.А., Лычагин Д.В., Беспалова И.В. Особенности пространственной организации сдвига на макроуровне в [-111]-монокристаллах алюминия // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. № 2. С. 63-72.

12. Лычагин Д.В., Теплякова Л.А. Первичная макрофрагментация сдвига в монокристаллах алюминия при сжатии // Письма в Журнал технической физики. 2003. Т. 29. № 12. С. 68-73.

КЕРАМИКА ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ОБЖИГА В СВС-РЕАКТОРЕ

Лысенков А.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, toxa55@bk.ru

Нитрид кремния, как вещество с сильно ковалентными связями для уплотнения требует использования активаторов спекания, в качестве которых, как правило, используются оксидные

добавки [1]. Существует несколько методов получения керамики из нитрида кремния: обжиг в среде азота без приложения давления, реакционное спекание, горячее прессование (ГП), горячее изостатическое спекание (ГИП). Перечисленные методы являются наиболее применимыми в промышленности [2, 3].

Но в данной работе применен иной способ обжига - спекание керамических заготовок в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС метод основан на том, что выделившееся в результате экзотермической реакции тепло благодаря теплопередаче нагревает соседние слои вещества, возбуждает в них реакцию и приводит к возникновению самораспространяющегося процесса горения [4]. Данный способ пока не нашел широкого применения в производстве изделий из нитрида кремния, но имеет перспективы внедрения. Ранее были получены керамические материалы на основе нитрида кремния в режиме обжига СВС [5, 6]. В качестве спекающих добавок использовали иттрий-алюминиевый гранат и муллит. В данной работе использовали в качестве спекающей добавки алюминаты кальция [7]. Целью работы являлось получение плотной прочной керамики из нитрида кремния с добавкой алюминатов кальция методом обжига в СВС-реакторе, а также изучение физико-химических и механических свойств спеченных материалов.

В качестве исходных материалов использовали порошки нитрида кремния, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (ИСМАН РАН). Порошок Si_3N_4 , представлял собой хорошо закристаллизованные волокнистые частицы нитрида кремния, со средним размером, после измельчения в планетарной мельнице, в длину около 2 мкм и толщиной до 200 нм. Содержание α -нитрида кремния не менее 95 %, удельная поверхность порошка - 8,2 м²/г.

Спекающую добавку алюминатов кальция синтезировали методом твердофазового синтеза из $\text{Al}(\text{OH})_3$ (марка ХЧ) и CaCO_3 (марка ХЧ). Для получения добавки требуемого фазового состава смесь термообработывали при температуре 1200°C в течении двух часов.

Смешение нитрида кремния и спекающей добавки проводили в планетарной мельнице. Затем методов полусухого одноосного двустороннего прессования формовали образцы в виде балочек 50x5x5 мм. Балочки размещали внутри шихты в СВС-реакторе. Образцы спекали в СВС-реакторе по режиму: температура горения шихты достигала 1900 °С за 120 секунд, время выдержки при этой температуре составляла примерно 150 секунд, затем происходило остывание реактора. Весь процесс от загрузки образцов до их извлечения составил 2 часа.

После спекания исследовались структура и керамические свойства данных образцов. Таким образом, при использовании метода обжига в СВС-реакторе низкого давления СВС-30 получена керамика на основе нитрида кремния с разным содержанием спекающей добавки алюминатов кальция. Наилучшие свойства отмечаются у керамики с 15 % спекающей добавки: прочность при изгибе при комнатной температуре до 350 МПа и плотность 3,03 г/см³.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Ю.Ф. Каргину и всем сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С. Керамика для машиностроения // Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
2. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика // М. Металлургия, 1986. 277 с.
3. Огнеупоры и их применение // Металлургия, 1984. 446 с.
4. А.Г. Мержанов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Черноголовка: ИСМАН, 1989, 91 с.
5. Лысенков А. С., Захаров А. И., Загоржевский В. В. Керамика на основе порошков нитрида кремния, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Стекло и Керамика, 2007, № 3, С. 17-19.
6. Лысенков А. С., Каргин Ю. Ф., Захаров А. И., Колесникова С. М., Загоржевский В. В. Получение керамики на основе порошков нитрида кремния, полученного методом СВС // Тезисы конф Успехи в химии и химической технологии, РХТУ, Том XXI, 2007. № 7 (75). С. 70-73.
7. Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Захаров А.И., Попова Н.А., Солнцев К.А. Микроструктура и свойства керамики из нитрида кремния с добавками алюминатов кальция // Неорганические материалы. 2010. Т.46. № 7. С.892-896.

УЛУЧШЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИРКОНИИ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ АЭС С ИСП

Паунов А.К.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, paunov_ak@mail.ru

В связи с необходимостью контроля чистоты материалов нового поколения возникла задача разработки и внедрения комплексной методики по определению примесей в материалах циркония и его соединениях, обеспечивающей высокую производительность аналитических работ и требуемые метрологические характеристики. Мы использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП), который в настоящее время стал доминирующим методом элементного анализа и широко используется для анализа различных химических соединений. Работу проводили на плазменном спектрометре ULTIMA 2 фирмы «HORIBA JOBIN YVON» (Франция-Япония). Экспериментально были найдены следующие оптимальные компромиссные режимы плазменного спектрометра для одновременного определения исследуемых элементов в растворе: мощность разряда – 1,2 кВт; охлаждающий поток аргона – 14; транспортирующий – 0,70; плазмообразующий – 0,5 л/мин; высота наблюдения – 14 мм над верхним витком индукционной катушки; скорость подачи образцов – 1,0 мл/мин. Выбраны оптимальные аналитические длины волн определения элементов: Al, Ca, Co, Cr, Cd, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Si, Sn, W, Zn. Изучено влияние матричного элемента (циркония) и способы его устранения.

Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы. На фоне сложных матриц особенно затруднено определение низких содержаний элементов. Это обусловлено и временным дрейфом фона, и сложной формой фона в области аналитической линии, и слабой интенсивностью сигнала. Увеличение времени интегрирования снижает пределы обнаружения, но не решает проблему влияния матрицы. Это в первую очередь искривление градуировочных графиков вследствие заметного изменения аналитических сигналов элементов вблизи пределов их обнаружения и, следовательно, ухудшение метрологических характеристик определения элементов. При определении элементов вблизи пределов обнаружения на их аналитические сигналы начинают влиять и другие элементы-примеси. В литературе встречается много работ по изучению калибровочных функций для анализа больших концентраций и практически нет работ, посвященных уменьшению погрешностей определения малых концентраций [1].

Для учёта матричного влияния при определении элементов вблизи пределов их обнаружения использовали метод орторекурсивных разложений (ОРР) для построения калибровочных функций с различными множествами матричных эффектов [2]. Так как орторекурсивные разложения по системе Фабера-Шаудера со сдвигами выдерживают любое конечное множество ошибок, применение данного метода позволило создать математическую программу при построении калибровочных функций, что позволило значительно уменьшить погрешность вычислений, учесть влияние многих матриц и ускорить проведение аналитических измерений. По разработанным программам проводился анализ проб. В таблице 1 представлены результаты определения элементов-примесей в образцах циркония. Использование метода ОРР позволило уменьшить величину относительного стандартного отклонения (S_r) с 0,15 до 0,08 при определении примесей (Al, Ca, Co, Cr, Cd, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Si, Sn, W, Zn) на уровне $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Литература:

1. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. Т. 2 М.: ВИНТИ, 1990, с.92.

2. Т.П. Лукашенко. Об орторекурсивных разложениях по системе Фабера-Шаудера. Тезисы докладов 10-й Саратовской зимней школы. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2000, с. 168.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта по программе фундаментальных исследований президиума РАН: «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

Автор выражает благодарность заведующему лаборатории №6 ИМЕТ РАН доктору технических наук Казенасу Евгению Константиновичу и ведущему научному сотруднику, кандидату химических наук Волченковой Валентине Анатольевне за руководство данной работой.

Таблица 1.

Результаты определения элементов в соединениях циркония, полученные различными методами (n=3, P=95).

	№ образца	АЭС с ИНП			ААС (или другой метод)	
		Содержание, %	S _r		Содержание, %	S _r
			без применения ОРР	с применением ОРР		
Al	1	0,002	0,15	0,08	0,003	0,25
	2	0,051	0,05	0,03	0,054	0,06
Cd	1	0,001	0,10	0,07	0,001	0,10
	2	0,008	0,05	0,04	0,008	0,06
Co	1	0,005	0,15	0,08	0,004	0,20
	2	0,092	0,08	0,06	0,095	0,08
Cr	1	0,004	0,10	0,08	0,005	0,16
	2	0,046	0,06	0,05	0,048	0,08
Cu	1	0,002	0,10	0,08	0,002	0,10
	2	0,021	0,06	0,05	0,022	0,04
Fe	1	0,009	0,10	0,08	0,009	0,09
	2	0,029	0,07	0,06	0,026	0,06
Hf	1	0,004	0,10	0,08	0,004	0,09
	2	0,041	0,06	0,05	0,043	0,06
Mg	1	0,006	0,10	0,08	0,007	0,16
	2	0,012	0,070	0,06	0,010	0,08

	№ образца	АЭС с ИНП			ААС (или другой метод)	
		Содержание, %	S _r		Содержание, %	S _r
			без применения ОРР	с применением ОРР		
Mn	1	0,0005	0,10	0,08	0,0004	0,10
	2	0,0046	0,08	0,07	0,0043	0,07
Mo	1	0,007	0,10	0,08	0,006	0,15
	2	0,042	0,07	0,06	0,045	0,09
Nb	1	0,001	0,12	0,08	0,001	0,15
	2	0,012	0,10	0,08	0,013	0,10
Ni	1	0,0021	0,13	0,09	0,0018	0,14
	2	0,032	0,08	0,06	0,035	0,07
Pb	1	0,004	0,12	0,08	0,003	0,13
	2	0,011	0,08	0,07	0,010	0,08
Sn	1	0,005	0,10	0,08	0,007	0,15
	2	0,016	0,07	0,06	0,014	0,09
Ti	1	0,002	0,15	0,08	0,002	0,19
	2	0,041	0,08	0,07	0,042	0,17
V	1	0,002	0,16	0,09	0,003	0,20
	2	0,023	0,10	0,08	0,025	0,15
Zn	1	0,005	0,15	0,09	0,004	0,13
	2	0,011	0,08	0,06	0,012	0,07

ОБЖИГ ИЗДЕЛИЙ ИЗ SiC, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ

Фролова М.Г.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, frolovamarianna@bk.ru

В настоящее время современная промышленность остро нуждается в материалах, обладающих комплексом свойств, что позволит широко использовать их в различных областях науки и техники [1]. К таким материалам относится карбид кремния. К наиболее выдающимся свойствам карбида кремния относится низкая плотность и коэффициент термического расширения, износостойкость, высокая твердость и теплопроводность [2]. Карбид кремния имеет преимущественно полупроводниковый вид связи, что позволяет использовать его в качестве электроизоляционных и радиотехнических изделий, магнитопроницаемой и броневой керамики, режущего инструмента и подшипников скольжения [3]. Высокоплотные материалы на основе карбида кремния получают методами жидкофазного, реакционного спекания и горячего прессования [2].

Первые два метода включают следующие технологические операции: перемешивание порошковых компонентов; пластифицирование и гранулирование шихтовых композиций; полусухое формование заготовок; сушка и высокотемпературное спекание. Несмотря на высокую производительность полусухого формования, этот метод имеет и недостатки, в частности, большая сложность в получении крупногабаритных заготовок изделий с равной по высоте плотностью, не возможность формования заготовок сложной геометрической формы. Для сложнопрофильных изделий бескислородной композиционной керамики оптимальными являются литьевые методы формования заготовок (шликерное литье), позволяющее получать конечные изделия (сверла, лопатки газотурбинных двигателей, кольца, фильтры, пружины, клапаны и др.), без дополнительной механической (алмазной) обработки.

Шликер, используемый при ГШЛ, должен содержать твердую фазу и термопластичная связка, в качестве которой обычно используют парафины. Такая связка является твердой при

комнатной температуре, а при нагревании плавится и способствует проявлению реологических свойств шликера [4].

Формование заготовок осуществляли на установке ЭКОН-УГШЛ, обеспечивающей разогрев и термостатирование шликера, регулирование режимов вакуумирования и перемешивания шликера, а также подачу шликера в литьевую форму при разном давлении [5]. В качестве исходных материалов для приготовления шликера являлись порошки карбида кремния («Волжский абразивный завод») марок «М40» ($d_{0,5} = 28,9$ мкм) – 40 % масс. и «М5» ($d_{0,5} = 3,7$ мкм) – 25 % масс., и кремния марки «КР00» ($d_{0,5} = 3,4$ мкм) – 25 % масс. В шихтовую композицию на основе карбида кремния вводили 10 % масс. оксидов алюминия и иттрия, образующих на стадии спекания алюмоиттриевый гранат [6]. Количество вводимой термопластичной связки варьировалось от 10 до 18 % масс. с шагом 0,5 % масс., с оптимальным ее содержанием – 14 % масс. После была проведена сушка в естественных условиях и последующее удаление временной технологической связки из образцов.

Обжиг образцов производили в графитовой печи в среде азота по следующему режиму: скорость подъема температуры в печи 10 град/мин, первая выдержка в течение 1 часа при температуре 1450°C, вторая выдержка при температуре 1700°C. Плотность полученных образцов составила не менее 3 г/см³.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Ю.Ф. Каргину и всем сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Химическая технология керамики / И.Я. Гузман // Учеб. пособие для вузов - М.: ООО РИФ "Стройматериалы". 2003. - 496 с.
2. Горячепрессованные керамические материалы в системе SiC-YAG / С. Н. Перевислов, А. С. Лысенков, Д. Д. Титов, М. В. Томкович // Неорганические материалы
3. Шликерное литье / Добровольский А.Г. // Металлургия, 1977. С. 123-125.
4. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев [и др.]. – М.: Изд. ООО «Научтехлитиздат». 2003. – 384 с
5. Радиокерамика / Богородицкий, Н.П.; Пасынков, В.В. Год: 1963 Издание: Госэнергоиздат
6. Реакционно-спеченные композиционные материалы на основе нитрида-карбида кремния / С.Н. Перевислов // Вопросы материаловедения. 2013. Т. 74, № 2. С. 45-52.

Секция 3.
**Функциональные керамические и
композиционные наноматериалы**

СВЧ – ПОГЛОЩЕНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{BiFeO}_3/\text{PЗЭ}$ (Dy, Ho, Tb) С МОРФОТРОПНЫМИ ФАЗОВЫМИ ГРАНИЦАМИ

Абубакаров А.Г.

Россия, Южный федеральный университет, abubakarov12@mail.ru

В последнее время отмечается стремительный рост интереса к мультиферроикам на основе феррита висмута в связи с сочетанием в них как магнитного, так и сегнетоэлектрического упорядочений [1]. Введение редкоземельных элементов (РЗЭ) в BiFeO_3 позволяет стабилизировать структуру феррита висмута, оптимизировать его свойства, а также усилить взаимодействие между магнитными и электрическими подсистемами за счет подавления пространственно-модулированной магнитной структуры [2].

Однако на сегодняшний день не существует однофазных материалов этого класса, удовлетворяющих сразу всем перечисленным требованиям.

Использование бифункциональных свойств мультиферроидных материалов позволяет значительно расширить области возможного применения и технические рамки эксплуатации новых устройств микроэлектроники, сенсорной и СВЧ техники. Именно поэтому поиск, создание и детальное исследование свойств новых мультиферроиков и мультиферроидных основ – одна из самых важных задач современного материаловедения. Востребованность мультиферроиков в СВЧ-технике, а также их малая изученность и сочетание в мультиферроиках одновременно электрических и магнитных свойств делают актуальным исследование поглощающих свойств таких материалов в СВЧ диапазоне, что и стало предметом настоящего исследования.

Объектами исследования выступили керамики состава $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$ (РЗЭ- Tb, Dy, Ho $x = 0.05-0.20$, $\Delta x = 0.05$). Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом при температурах из интервала $T_{1,2\text{синт}} = (1073 \div 1173)$ К, $\tau_{1,2\text{синт}} = 4-6$ ч. (в зависимости от состава) с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах, $T_{\text{сп}}$, равных 1203 К, $\tau_{\text{сп}} = 1,5$ ч.

Образцы помещаются в волновод и с двух сторон закрываются пенопластом для фиксации в тракте измерительной линии. Измерения проводились в широком диапазоне частот модуля и фазы, с помощью векторного анализатора цепей (P4M-18, Микран), S_{11} и S_{21} .

Для характеристики СВЧ-поглощения в материалах воспользуемся матрицей рассеяния коэффициента отражения (S_{11}) и передачи (S_{21}). При отсутствии в измерительной линии диссипативных потерь закон сохранения энергии даёт следующую связь между модулями коэффициентов матрицы рассеяния: $S_{11}^2 + S_{21}^2 = 1$; $S_{12}^2 + S_{22}^2 = 1$. Далее произведем расчёты по следующим формулам:

Пусть элементы матрицы измерительной линии без образца S_{ij}^0 , а элементы матрицы рассеяния измерительной линии с образцом;

$$\text{Поглощение измерительной линии без образца } L_0 = 1 - |S_{11}^0|^2 - |S_{21}^0|^2;$$

$$\text{Поглощение измерительной линии с образцом } L_1 = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2;$$

СВЧ-поглощение образца рассчитывается следующим образом:

$$L = L_1 - L_0 = (1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2) - (1 - |S_{11}^0|^2 - |S_{21}^0|^2) = |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2 - |S_{11}^0|^2 - |S_{21}^0|^2;$$

Находим полное поглощение измеряемого образца: $1 - L$.

Переводим значения L – СВЧ-поглощения в логарифмический масштаб с помощью формулы.

На рис. 1 представлены спектры СВЧ – поглощения твердых растворов (ТР) $\text{BiFeO}_3/\text{PЗЭ}$ (Dy (а), Ho (б), Tb (в)), выраженные в линейном масштабе в диапазоне частот (4÷8 ГГц) для наглядности оценки СВЧ – поглощения. Видно, что величина L для исследуемых образцов резонансного типа во всем диапазоне частот.

На рис. 2 представлены спектры СВЧ – поглощения твердых растворов (ТР) $\text{BiFeO}_3/\text{PЗЭ}$ (Dy (а), Ho (б), Tb (в)), выраженные в логарифмическом масштабе в диапазоне частот (4÷8 ГГц). Видно, что значения величины L исследуемых образцов довольно высокие, а на самих спектрах присутствуют пики. Качественное объяснение наблюдаемых особенностей в спектрах СВЧ – поглощения обусловлено рассеянием электрической и магнитной составляющей падающей электромагнитной волны.

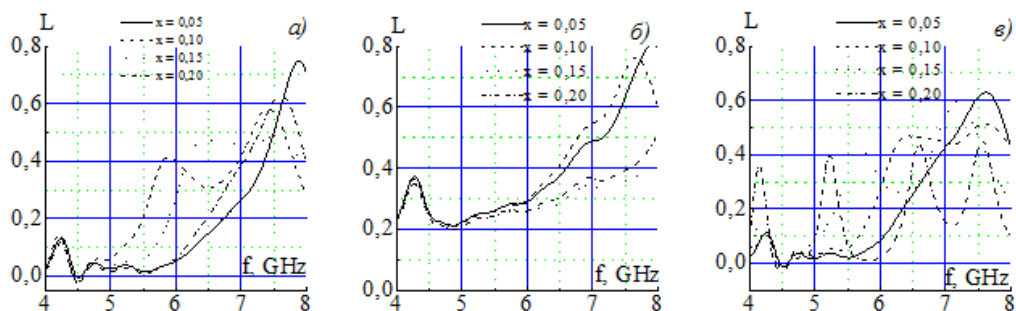


Рис. 1 Спектры СВЧ-поглощения ТР BiFeO₃/P3Э (Dy (а), Ho (б), Tb (в))

СВЧ – поглощение может быть вызвано только резонансными явлениями в исследуемом диапазоне частот (4÷8 ГГц), что подтверждается видом спектра СВЧ – поглощения.

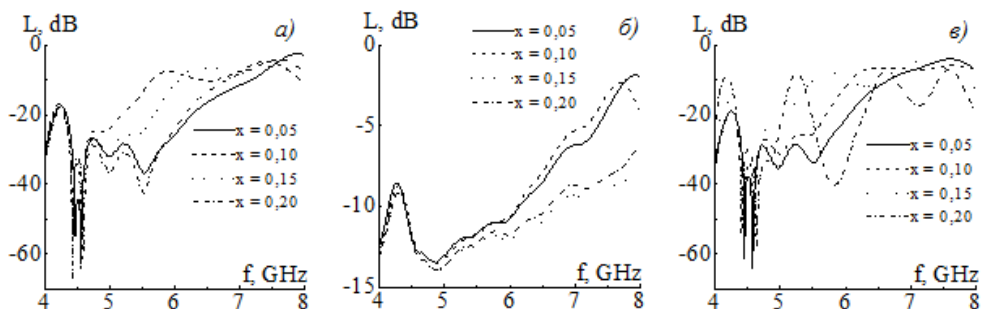


Рис. 2 Спектры СВЧ-поглощения ТР BiFeO₃/P3Э (Dy (а), Ho (б), Tb (в))

На рис. 3 показаны зависимости от x значений коэффициента СВЧ-поглощения L на фиксированной частоте 8 ГГц. Пунктирными линиями показаны границы фаз, фазовых состояний в ТР, областей их сосуществования.

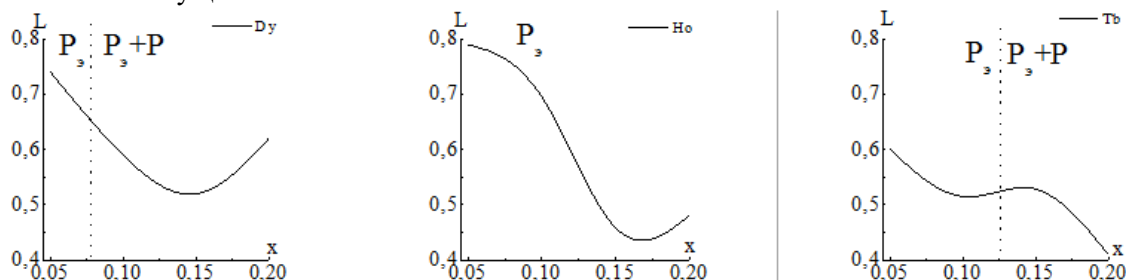


Рис. 3 СВЧ – мощность поглощенная ТР на фиксированной частоте 8 ГГц, с наложенной фазовой диаграммой состава BiFeO₃/P3Э (Dy, Ho, Tb), модификаторы указаны на графиках

Отметим, что при величине поглощения 20 дБ значения СВЧ энергии уменьшаются на 99%. Таким образом, обнаруженные в образцах с модификаторами Dy и Tb (Рис. 2 (а) и (в)) величины L можно считать вполне приемлемыми для использования в радиопоглощающих материалах. Таким образом, показано, что исследуемые ТР являются эффективными поглотителями электромагнитного излучения.

Выражаю благодарность своему научному руководителю зав. ОИМИНТ НИИ физики ЮФУ, д.ф.-м.н., проф. Резниченко Л.А., а также с.н.с. НИИ физики ЮФУ Шилкиной Л.А., зав. лабораторией синтеза НИИ физики ЮФУ к.ф.-м.н. Вербенко И.А., н.с. НИИ физики ЮФУ Хасбулатову С.В.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета при поддержке Минобрнауки РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания), СП – 3330.2016.3.

Литература

1. Смоленский Г.А., Чупис И.Е., УФН, 1982, 137, 415.
2. Залеский А.В., Фролов А.А., Химич Т.А., Буш А.А., ФТТ, 2003, 45, 134.

ЛЁГКИЕ И ПРОЧНЫЕ АЛЮМОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ: ОСНОВНЫЕ КОНЦЕПЦИИ СОЗДАНИЯ

Агуреев Л.Е.

Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», *trynano@gmail.com*

Современные космические корабли, осваивающие Солнечную систему или всё дальше, и дальше углубляющиеся во Вселенной, и космические аппараты будущего, использующие ядерную и солнечную энергию, нуждаются в лёгких и прочных материалах, выдерживающих перепады температур более 100 градусов и воздействия агрессивных сред. Человечеству известна масса композитов (КМ), которая могла бы удовлетворить эти потребности ракетно-космической промышленности. Это материалы на основе углерода (С-С), керамик (SiC , B_4C , Si_3N_4 и др.), металлов (Ti, Ni, Al и др.), а также их разнообразных сочетаний, в том числе с использованием различного рода наночастиц (УНТ, порошков и др.). Казалось бы проблема облегчения и упрочнения конструкций космических аппаратов может быть эффективно решена одним или несколькими вариантами подбора материалов. Однако, и по сей день остаются вопросы обеспечения гомогенности матрицы, адгезии с упрочнителем, градиентности свойств и ряд других, связанных с технологиями получения композиционных материалов. В этой связи представляется важным донести до научного сообщества идеи, которые могли бы существенно упростить, или вернее сказать, сократить технологические операции для получения материала лёгкого и прочного, а также устойчивого к воздействию различных негативных факторов (температурному, коррозионному, эрозионному и т.п.).

В ряде работ, проведённых автором совместно с исследователями из ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», НИТУ «МИСиС», ИМЕТ РАН и др. [1-5] было показано, что существует возможность создания КМ, например, на основе алюминия, обладающих высокими прочностными свойствами и имеющих большие перспективы для дальнейшего совершенствования без серьёзных затрат материалов, энергии и времени. Основными идеями, заложенными в концепцию получения таких материалов, являются следующие:

- использование классической порошковой технологии (смешение, прессование, спекание);
- применение микродобавок (0,01-0,15 %об.) керамических наночастиц для упрочнения металлической матрицы;
- применение микролегирования микрочастицами металлов матрицы, которые приводят к её упрочнению за счёт инерционного старения и выделения упрочняющих фаз;
- если металл матрицы имеет прочный оксид, например, для Al – это Al_2O_3 , то его спекание в форвакууме даст возможность получить кермет, т.н. САП, что также повлияет на функциональные характеристики КМ.

Итак, существуют относительно простые пути, позволяющие получить синергетический эффект при упрочнении металлов и создании КМ.

Конечно, стоит отметить, что порошковая технология не является пока технологией крупнотоннажного производства (исключая твёрдые сплавы), однако вышеуказанные приёмы могут позволить ей занять достойное место при создании широкого круга деталей, применяемых, например, в космонавтике и ракетостроении (рабочие колёса реактивных двигателей, втулки, шпонки, направляющие бугелей, распорки и прочие изделия). Естественно, что указанный список мер повышения свойств КМ не является исчерпывающим и в дальнейших исследованиях наш коллектив это покажет.

Автор благодарит своего научного руководителя члена-корреспондента РАН, д.т.н., профессора Костикова В.И. за ценные идеи, позволившие разработать новые КМ с высокими прочностными свойствами, а также научный коллектив, без которого вряд ли можно было реализовать эти идеи: д.т.н. Еремееву Ж.В., к.т.н. Бармина А.А., к.т.н. Самохина А.В., к.т.н. Лопатина В.Ю.

Список литературы:

1. Костиков В.И., Агуреев Л.Е., Еремеева Ж.В. Разработка упрочнённых наночастицами алюмокомпозитов для ракетно-космической техники //Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия – 2014. – №1. – С.35-38.
2. Lurie S., Volkov-Bogorodskiy D. Solyaev Y., Rizahanov R., Agureev L. Multiscale modeling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nano-inclusions. //Computational Materials Science, 2016. -Volume 116. – P. 62–73.

3. Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Савушкина С.В. Влияние оксидных микродобавок на характеристики дисперсноупрочнённых порошковых материалов на основе алюминия //Технология лёгких сплавов– 2014. –№ 3. –С.59-66.

4. Заявка на патент №2015116514 от 30.04.2015 (одобрена Роспатент). Агуреев Л.Е., Ризаханов Р.Н., Бармин А.А., Савушкина С.В., Рудштейн Р.И. «Дисперсно-упрочнённый композиционный материал на основе алюминиевой матрицы и способ его получения».

5. Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Ашмарин А.А., Рудштейн Р.И. Разработка алюмокомпозитов с малыми добавками наночастиц керамик. //Металлург, 2016, №4. С. 92-99.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $Zr - O - C - H - N$

Алексеева Т.И.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, kafcmet@sibsiu.ru

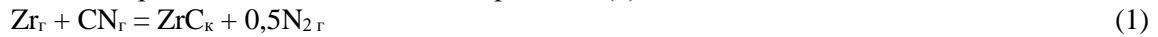
Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание материалов для работы в экстремальных условиях – при высоких температурах и напряжениях, под воздействием агрессивных сред и т.п. В решении этих задач существенная роль принадлежит использованию тугоплавких металлов и их соединений – боридов, карбидов, нитридов и силицидов, которые, наряду с высокой твердостью и тугоплавкостью, обладают жаростойкостью и жаропрочностью, специфическими физическими и химическими свойствами. Эти соединения в значительной степени определяют свойства разнообразных сплавов, начиная от углеродистых и легированных сталей и кончая твердыми сплавами, применяющимися для металлообработки и бурения горных пород. Среди карбидов тугоплавких металлов высокими эксплуатационными свойствами обладает карбид циркония, что делает его потенциально пригодным для решения многих задач современного материаловедения: в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов, разнопрофильных композиционных материалов, для защитных покрытий, поверхностного и объемного модифицирования металлических сплавов и материалов и т.д. Однако эффективное применение карбида циркония предполагает дальнейшее совершенствование технологии его производства, в том числе и в нанокристаллическом состоянии. При этом наиболее перспективным представляется плазмосинтез карбида циркония. Плазмосинтез карбида циркония – первая в его технологической истории попытка создания непрерывного процесса. Технологические основы плазмосинтеза, заложенные на рубеже 70-80 годов прошлого столетия, предполагают совместную переработку $ZrCl_4$ и пропан-бутановой технической смеси в плазменном потоке аргона и водорода, закалку продуктов плазмообработки и их улавливание, внереакторную термическую обработку в инертной среде. Сам способ, оборудование и аппаратурно-технологическая схема для его реализации были освоены сначала для производства заказных партий в условиях СКТБ неорганических материалов АН Латвии, а затем позднее и в настоящее время для малотоннажного производства в условиях фирмы «НЕОМАТ Со» (Латвия). В настоящее время перед плазмосинтезом стоят такие задачи, как освоение промышленного уровня мощности, применение нетоксичного сырья, совершенствование аппаратурно-технологической схемы.

Термодинамическое моделирование процессов синтеза проведено с целью прогнозирования оптимальных параметров получения карбида циркония (соотношения компонентов и температуры), определения равновесных показателей процесса (степени превращения сырья в карбид, составов газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы карбидообразования газофазных реакций, обеспечивающих в условиях плазменных технологий эффективную переработку дисперсного сырья.

Необходимые для анализа составы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным методом». Расчеты выполнялись с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий «PLASMA» [1 – 3]. При расчетах рассматривалась область температур 1000 – 6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа. Объектом термодинамического моделирования являлась система $Zr - C - O - H - N$. Ранее рассмотрена термодинамика высокотемпературных взаимодействий в системе $Zr - C - H - Cl$ и найдена температурная зависимость степени превращения тетраоксида циркония в карбид [4].

Термодинамическая оценка возможности реализации процессов карбидообразования в системе Zr – C – O – H – N проведена впервые.

Результаты термодинамических расчетов системы Zr – C – O – H – N приведены на рисунке. В этой системе образование ZrC возможно по реакции (1) – до 98,5 % и 2 – до 1,5 %.



100 %-ный выход карбида циркония достигается при стехиометрическом соотношении компонентов Zr:C в интервале температур 2150 – 4000 К. Увеличение количества углерода в системе по сравнению со стехиометрическим приводит к конденсации его при температуре 2600 – 2800 К. При температуре ниже 2300 К термодинамически возможным становится взаимодействие карбида с азотом

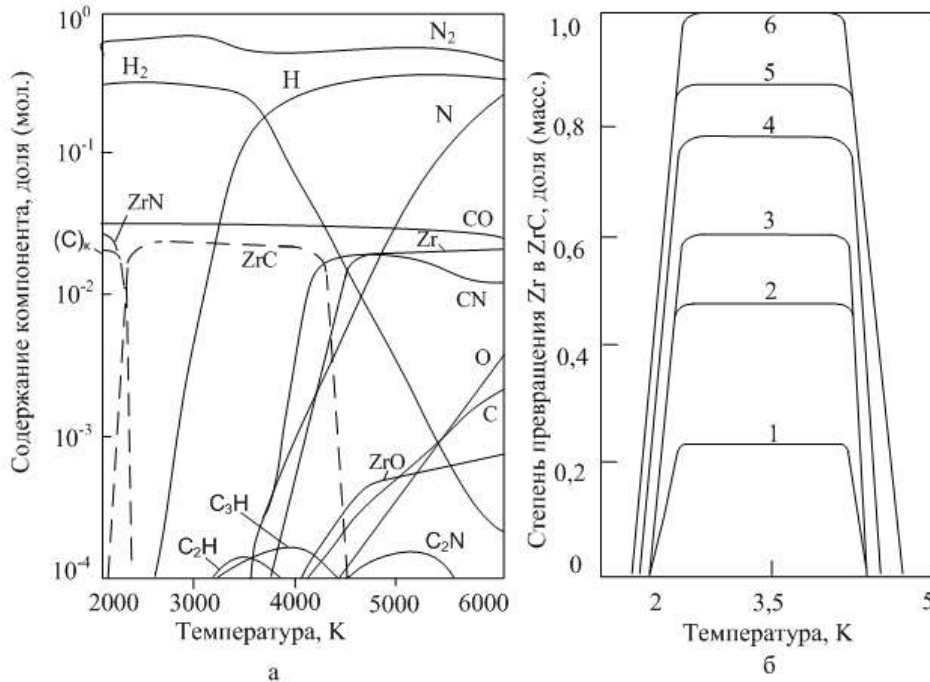


Рис. Результаты термодинамических расчетов системы Zr – C – O – H – N

а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Zr:C:O:H:N = 1:3:2:12:20; б) зависимость степени превращения Zr в ZrC от соотношения Zr:C = 1:0,75 (1); 1:1,5 (2); 1:1,875 (3); 1:2,25 (4); 1:2,625 (5); 1:3 (6)

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору технических наук, профессору Галевскому Г.В.

Список литературы:

1. Руднева В.В. Модифицирование нитрида кремния в плазмометаллургическом реакторе / В.В. Руднева, Г.В. Галевский, С.Г. Галевский // Деп. ВИНТИ РАН, № 1074 – В 2007 20.11.2007. – 14 с.
2. Руднева В.В. Исследование и совершенствование реактора для плазмометаллургического производства нанокарбида кремния / В.В. Руднева, Г.В. Галевский, С.Г. Галевский // Деп. ВИНТИ РАН, № 1072 – В 2007 20.11.2007. – 15 с.
3. Пат. № 2327638 РФ, МПК С01В 31/36. Способ получения нанопорошка карбида кремния / Г.В. Галевский, С.Г. Галевский, В.В. Руднева, О.А. Полях. – СибГИУ. - № 2006143225/15 ; заявл. 06.12.2006, опубл. 27.06.2006. Бюл. № 18. – 6 с.
4. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: справочник / А.Л. Сурис. – М.: Металлургия, 1985. – 568 с.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЦТС

Андрюшина И.Н.

Россия, Научно- исследовательский институт физики Южного федерального университета,
futur6@mail.ru

Электрически активные пьезоэлектрические материалы, составляющие основу современной пьезотехники, в течение долгого времени не рассматривались классической физикой твёрдого тела как объект, достойный серьёзных научных изысканий. Существенным препятствием на их «пути в физику» являлось то, что в этих «грязных», как считалось, объектах невозможно изучать физические явления и закономерности, освобождённые от многочисленных неконтролируемых факторов. В связи с вышесказанным целью работы является установление закономерностей формирования диэлектрических (потери), пьезоэлектрических (пьезочувствительность) и сегнетоэластических (механическая добротность, коэффициент Пуассона, скорость звука) свойств сред на основе ЦТС-системы, полученных без применения метода горячего прессования (ГП), но с сохранением свойств, присущих подобным образцам.

В качестве объектов исследования выступили твёрдые растворы (ТР) на основе системы ЦТС составов: $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-MnO}_2$ (1), $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbW}_{1/2}\text{Cd}_{1/2}\text{O}_3$ (2), $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbW}_{1/2}\text{Cd}_{1/2}\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (3). Образы получены по обычной керамической технологии (ОКТ), включающей двухстадийный твердофазный синтез и спекание без применения извне приложенного давления. Оптимальные температуры синтеза выбирали минимальными, но достаточными для образования беспримесного конечного продукта. Это облегчает помол и способствует высокой активности свинецсодержащих оксидных порошков при спекании.

Измерения пьезоэлектрических, диэлектрических и упругих характеристик проводились при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 04487. Диэлектрические спектры (зависимости относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, от температуры при разных частотах (f) переменного электрического поля) исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ с использованием прецизионного LCR - метра Agilent 4980A. Измерения проводили в интервале температур (300÷970)К и в частотном диапазоне (25÷2·10⁶)Гц. Глубину дисперсии составов рассчитывали по формуле $\Delta\varepsilon/\varepsilon = \left\{ \left(\varepsilon_m / \varepsilon_0 \right)_{25\text{Гц}} - \left(\varepsilon_m / \varepsilon_0 \right)_{1\text{МГц}} \right\} / \left(\varepsilon_m / \varepsilon_0 \right)_{25\text{Гц}} \cdot 100\%$ (где ε_m зависимость относительной диэлектрической проницаемости в точке перехода в параэлектрическую (ПЭ) фазу).

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что все ТР имеют структуру перовскита. Симметрия кристаллической решетки ТР (1) ромбоэдрическая (Рэ), так как его основой является ТР системы ЦТС из Рэ области фазовой диаграммы. Составы ТР (2) и (3) представляют собой смесь тетрагональной (Т) и Рэ фаз. Относительные плотности образцов колеблются в интервале (92÷95)% и соответствуют предельно достижимым по ОКТ ~ (90÷95) %, что говорит о достаточно хорошем качестве керамик.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что материал (1), изготовленный по ОКТ, имеет хорошую сопоставимость пьезохарактеристик ($T_K=568\text{К}$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=416$, $K_p=0.35$, $|d_{31}|=38\text{пКл/Н}$, $g_{31}=10.3\text{ мВ}\cdot\text{м/Н}$, $Q_M=1224$ (1); $T_K=649\text{К}$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=748$, $K_p=0.46$, $|d_{31}|=78\text{ пКл/Н}$, $|g_{31}|=11.7\text{ мВ}\cdot\text{м/Н}$, $Q_M=88$ (2); $T_K=636\text{К}$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=1172$, $K_p=0.40$, $|d_{31}|=88\text{ пКл/Н}$, $|g_{31}|=8.48\text{ мВ}\cdot\text{м/Н}$, $Q_M=107$ (3) (где T_K - температура Кюри, K_p - коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ - относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов, Q_M - механическая добротность, $|d_{31}|$ - пьезомодуль, $|g_{31}|$ - пьезоэлектрический коэффициент (пьезочувствительность)) с образцами материала ПКР-3, ранее разработанного в НИИФ ЮФУ и полученного ГП.

На рис. 1. представлены температурные зависимости обратного хода (охлаждения) $\varepsilon/\varepsilon_0$ от частоты измерительного поля (f)(25÷2·10⁶)Гц при температурах (300-970)К ТР состава (1), (2), (3). На врезках представлены ярко выраженный максимум $\varepsilon/\varepsilon_0$, при этом на низких f – он четкий, острый, а по мере увеличения f снижается и размывается, образуя куполообразную «вершину» зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T) \Big|_f$, но не сдвигается, как это характерно для сегнетоэлектриков (СЭ) – релаксоров. Такое поведение диэлектрической проницаемости свидетельствует о том, что ТР могут быть отнесены к СЭ с размытым фазовым переходом (РФП).

Во всех изученных составах наблюдается слабая дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ до фазового перехода (ФП) в ПЭ фазу. В момент ФП в ПЭ фазу дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ становится сильной и ослабевает в ПЭ области до

некоторых температур $\sim 700\text{K}$, после чего становится существенной при низких частотах. Глубина дисперсии в момент ФП составляет для (1) $-\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx 79\%$, для (2) $-\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx 54\%$, для (3) $-\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx 41\%$. При этом отмечается рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ в ПЭ области при температурах из интервала $700\div 900\text{K}$, постепенно повышающихся по мере увеличения f , и только при $f \approx 30\text{ кГц}$ и 2 МГц этого роста нет.

Природа наблюдаемой дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ в нашем случае, несомненно, связана с повышенной дефектностью ТР, обусловленной переходом из ПЭ-го в СЭ-е состояние и усиленной за счет близости всех анализируемых ТР к морфотропной области (МО). Рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ в интервале $(700\div 900)\text{K}$ так же, как и в системе ЦТС, связан с изменением валентного состояния Nb и Ti, образованием, в связи с этим, большого количества вакансий, «успевающих» внести свой вклад в диэлектрическую проницаемость на низких f .

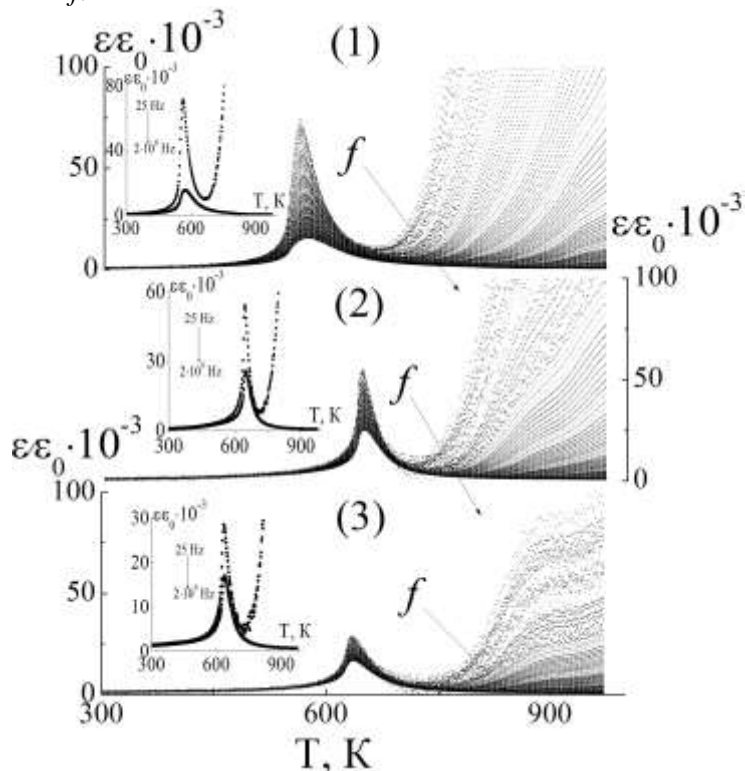


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при разных f измерительного электрического поля ТР (1), (2) и (3). На врезках представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T) \Big|_{f(25\text{Hz}-2 \cdot 10^6)}$.

Полученные по материалы могут эффективно использоваться в акселерометрах, ультразвуковых дефектоскопах, приборах для ультразвуковой медицинской диагностики. Их низкая механическая добротность способствует подавлению ложных колебаний в соответствующих устройствах. Следует отметить, что материал (2) помимо применения в устройствах ультразвукового контроля изделий и оборудования (на металлургических заводах, атомных электростанциях) может быть использован для генерации высокого напряжения в системах зажигания одноразового действия. Необходимо отметить высокую температуру Кюри материалов, обеспечивающую широкий интервал рабочих температур, а также высокую временную стабильность материала (2).

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» ЮФУ, при поддержке Минобрнауки РФ: темы №№ 1927 «Структура, фазообразование и макроотклики в функциональных нецентросимметричных материалах на основе многокомпонентных нетоксичных сред с высокой степенью поглощения электромагнитных волн СВЧ диапазона, характеризующихся особыми электрическими, магнитными и сегнетоэластическими свойствами (моно-, поликристаллы, низко- и наноразмерные гетеросистемы, фононная керамика, композиты)», 213.01-2014/012-ВГ «Неупорядоченные системы с ионами 3d-металлов: фазовые состояния твёрдых растворов, структура кластерных, доменных комплексов и наноразмерных областей, проявляющих пьезоэлектрический и магнитоэлектрический эффекты. Новые материалы для энергонезависимых устройств памяти произвольного доступа» и 3.1246.2014/К «Сложнооксидные пространственно-неоднородные структуры с наномасштабными дисторсиями: от плазменной «пыли»-к интеллектуальным материалам» (базовая и проектная части гос. задания). Стипендия Президента РФ № СП-3197.2016.3 «Разработка массовых технологий

получения многокомпонентных электрически активных гетероструктур – основ высокочувствительных, высокостабильных функциональных материалов для диагностических устройств и фильтровой аппаратуры с варьруемой полосой пропускания».

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И АТТЕСТАЦИЯ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОСИММЕТРИЧНОГО МОЛИБДАТА ВИСМУТА

Аришина К.В.

Россия, Уральский федеральный университет, arishina.ksenya@mail.ru

Работа посвящена исследованию возможности получения и установлению свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Матричное соединение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ содержит в своей структуре уникальные для твёрдых оксидов колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси u , и окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута [1,2]. $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, переходя при 310°C в устойчивую моноклинную модификацию и проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок.

Целью направленного допирования молибдата висмута является увеличение его общей электропроводности и удаление критического для материала фазового перехода из триклинной полиморфной модификации в моноклинную. Замещение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ в большинстве случаев возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута. Таким образом, формулы твердых растворов замещения выглядят как $\text{Bi}_{13-x}\text{A}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ (в данной работе А-Ва, Мп; В-В, V, Со, Fe).

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировали методом РФА. Определены области гомогенности твердых растворов и области существования структурных модификаций. С возрастанием концентрации допанта во всех случаях происходит увеличение симметрии элементарной ячейки до моноклинной. Рассчитаны объём и параметры элементарной ячейки (рис. 1). При помощи высокотемпературной рентгенографии исследована зависимость параметров элементарной ячейки от температуры и установлены температуры полиморфных переходов для $\text{Bi}_{12.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5\pm\delta}$.

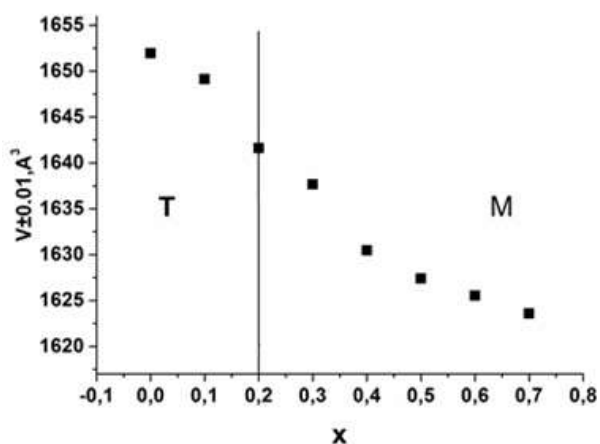


Рис. 1 Изменение объёма элементарной ячейки в зависимости от количества допанта для составов $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34.5\pm\delta}$. Обозначения в поле рисунка: Т - триклинная модификация, пр. гр. P-1, М - моноклинная модификация, пр. гр. P2/c

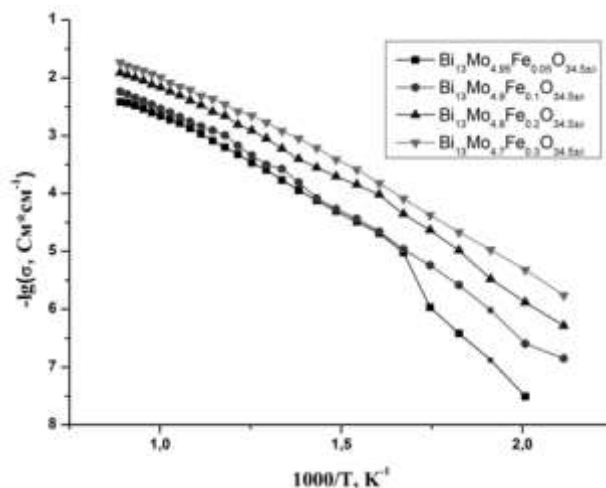


Рис. 2 Температурные зависимости электропроводности для чистого и допированного железом молибдата висмута

С помощью ИК-спектроскопии обнаружена дополнительная линия поглощения (883 см^{-1}), присутствующая на спектрах составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ с триклинной модификацией. Соответствующая частота отнесена к вибрационным колебаниям искаженного полиэдра молибдена триклинной формы, наличие которого предположено в работе [3], и в состав которого входит добавочный атом кислорода. При появлении в структуре добавочного атома кислорода полиэдры

молибдена образуют группировку $O_4Mo-O-MoO_4$, что может объяснить возникновение добавочного пика в коротковолновой области.

При помощи элементного анализа установлено соответствие состава полученных образцов номинальному соотношению, заложенному при синтезе. Полученные составы исследованы на наличие фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методом лазерной дифракции определено, что размер частиц полученных порошков лежит в интервале от 0.1 до 20 мкм. Высокая плотность спекаемых из порошков керамических образцов доказана с использованием метода гидростатического взвешивания и сканирующей электронной микроскопии для серий $Bi_{13-x}Mn_xMo_5O_{34.5\pm\delta}$ и $Bi_{13}Mo_{5-y}Fe_yO_{34.5\pm\delta}$.

Избранные образцы аттестованы методом импедансной спектроскопии. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением (рис. 2). Наблюдается небольшое изменение угла наклона (энергии активации проводимости) при охлаждении, что говорит о наличии перехода из высокотемпературной моноклинной модификации в низкотемпературную моноклинную форму. Подобный эффект для колончатых структур описан в работе [3], где для корректного описания зависимости электропроводности замещенных молибдатов висмута от температуры в общем случае выделяются три участка: низкотемпературный (НТ), относящийся к триклинной модификации, средне- (СТ) и высокотемпературные (ВТ), относящиеся к низкотемпературной (НМ) и высокотемпературной (ВМ) моноклинной модификации. Автор [3] причиной изменения энергии активации проводимости считает незначительную перестройку (разупорядочение) структуры в рамках одной симметрии. Скорее всего, она затрагивает кислородную подрешетку образца в процессе его нагрева/охлаждения. Возможно, это обусловлено разупорядочением кислородных полиэдров и появлением в структуре твердого раствора сопряженных Mo-O тригональных бипирамид.

Благодарности. Автор благодарен своим научным руководителям и коллегам: к.х.н. Михайловской З.А., к.х.н. Буяновой Е.С., к.ф.-м.н. Петровой С.А., студентам второго курса Института естественных наук УрФУ Никитиной А.А. и Климовой А.В. за помощь в подготовке образцов, проведении исследований и обсуждении результатов.

Список литературы:

Buttrey, D. J The structure of $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$ / Buttrey D. J., T. Vogt, G. P. A Yarp [et al.] // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. № 7. P. 947-962.

Galy, J. Lone pair stereoactivity versus anionic conductivity. Columnar structures in the $Bi_2O_3-MoO_3$ system / J. Galy, R. Enjalbert, P. Rozier, [et al.] // Solid State Sci. 2003. V.5. № 1. P. 165–174.

Михайловская З. А. Низкосимметричные висмутсодержащие сложные оксиды с колончатой структурой: синтез, строение, свойства : дис... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2014. – 152 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60026 «Исследование состава, строения и функциональных характеристик сложных оксидов в системе Bi-Mo-Me-O (Ме-щелочноземельный и/или переходный металл) в области с высоким содержанием висмута»

СИЛИЦИРОВАНИЕ ТИТАНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ SiO

Беляев И.М.

Россия, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, 987ilya@gmail.com

Титан является широко используемым техническим материалом, применяемым в таких областях индустрии, как химическая промышленность, авиастроение, медицина. Перспективным подходом к созданию защитных и функциональных покрытий различного назначения может служить силицирование титановых изделий с участием газа SiO.

В данной работе исследованы особенности высокотемпературного силицирования металлического титана газом SiO. В качестве объекта силицирования мы использовали титановые полоски шириной 2-3 мм и толщиной 80-100 мкм, полученные путем вальцевания титановой проволоки ВТ 1-00. Силицирование проводили в трехсекционном реакторе (рис. 1), собранном из стеклоуглеродных тиглей СУ-2000. Реакционным источником газа SiO выступала эквимольная смесь порошков Si и SiO₂. Реактор с образцами помещали в вакуумную электропечь и проводили термообработку. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 1000°С/час, изотермическую выдержку при 1350°С в течение 15-60 минут, охлаждение со скоростью 2000°С/час.

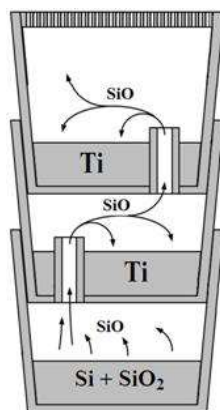


Рис. 1. Схема реактора, в котором проводили силицирование титана газом SiO

Установлено, что в результате термической обработки титановых полосок в газовой фазе SiO на их поверхности формируется пористый слой, состоящий из силицида титана $Ti_5Si_3O_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$) (рис. 2), толщина которого коррелирует с интенсивностью и продолжительностью силицирования. Одновременно с этим происходит внедрение кислорода в кристаллическую решетку α -Ti, приводящее к образованию твердого раствора α -Ti(O_y) ($0.1 \leq y \leq 0.5$).

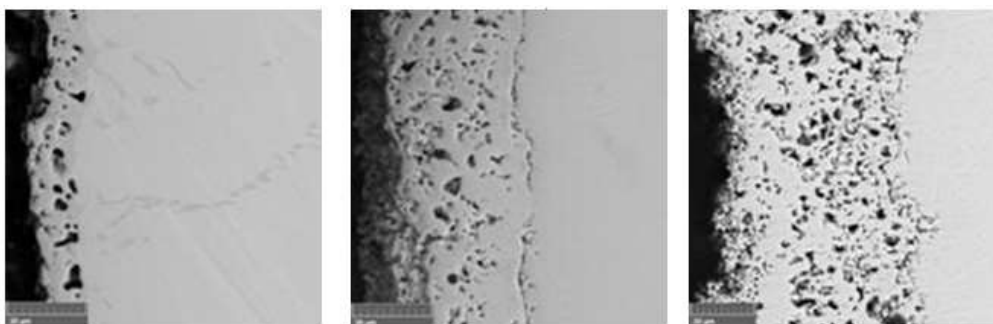


Рис. 2. Микроструктура титановых полосок после термообработки в газовой фазе SiO (при различном времени изотермической выдержки)

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н., доценту П.В. Истомину и к.х.н. Е.И. Истоминой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН (проект № 15-6-3-42) с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)BiFeO_3-xCdTiO_3$

Болдырев Н.А.

*Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
nboldyrev@sfnu.ru*

Среды, в которых сосуществуют электрическое и магнитное упорядочения в широком диапазоне температур выше комнатной, в настоящее время рассматриваются в качестве основы магнитоэлектрических структур. Феррит висмута, $BiFeO_3$, (BFO) – представитель данного класса объектов (температура Кюри, T_C , - 1123 К, температура Нееля, T_N , - 643 К) [1]. Однако, критическая зависимость его фазового состава и характеристик от условий получения, высокая электропроводность и, как следствие, невозможность создания поляризованного состояния ограничивает использование материала. Это привело к тому, что в физическом материаловедении стало уделяться большое внимание исследованию свойств твердых растворов, ТР, на основе BFO. Настоящая работа посвящена установлению закономерностей формирования структурных и диэлектрических характеристик ТР $(1-x)BiFeO_3-xCdTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$, $\Delta x=0.10$), где в качестве

второго компонента используется высокотемпературный сегнетоэлектрик титанат кадмия CdTiO_3 со структурой типа перовскита.

ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{CdTiO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.50$, $\Delta x = 0.10$) синтезировались методом твердофазных реакций обжигом в две стадии, с промежуточным помолем, при температурах $T_1 = 1073$ К, $T_2 = 1203$ К и временах выдержки $\tau_1 = 10$ час., $\tau_2 = 5$ час., соответственно. Спекание керамических заготовок осуществляли при $T_{\text{сп}} = (1243 - 1333)$ К в течение $\tau_{\text{сп}} = 2$ час. в зависимости от состава.

Измерение комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, где ε' и ε'' – действительная и мнимая части ε^* , соответственно, при температурах $T = (300 \div 1000)$ К и частотах $\nu = (10^{-2} \div 2 \cdot 10^6)$ Гц проводили на LCR – метре Novocontrol ALPHA complex.

При исследовании диэлектрических характеристик в ряде образцов при высоких температурах нами наблюдалась отрицательная действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' < 0$ в низкочастотной области. Для корректного описания наблюдаемых явлений был использован метод, предложенный в [2]. Согласно [2], эквивалентная схема образца может быть представлена параллельно соединенными емкостью C (имеет только действительную часть) и комплексной электропроводностью $G = 1/R = (G_1 - iG_2)$. В этом случае адмиттанс Y и комплексная емкость C^* будут равны:

$$Y = \frac{1}{R} + i\omega C = G_1 - iG_2 + i\omega C \quad (1)$$

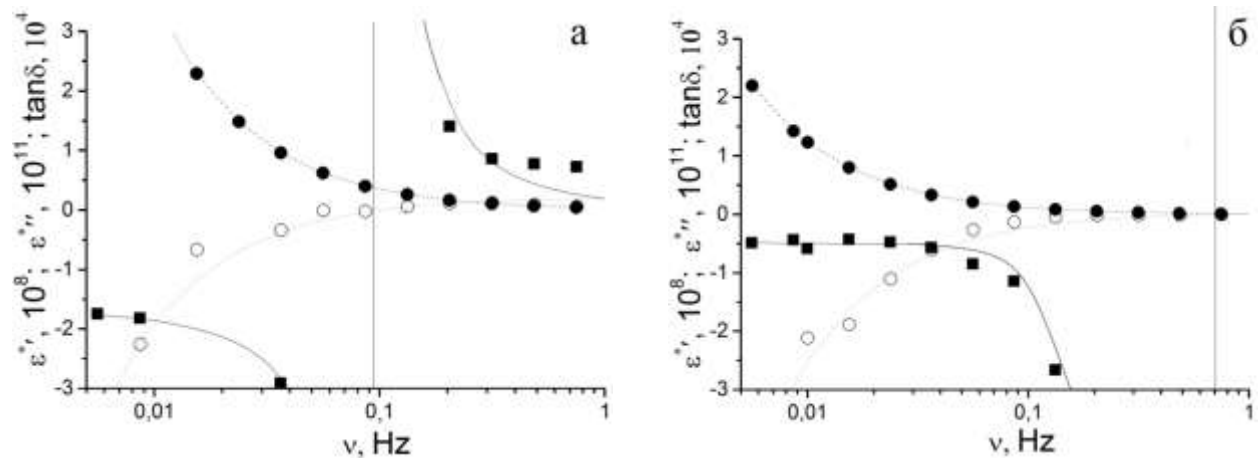
$$C^* = C - \frac{G_2}{\omega} - i\frac{G_1}{\omega} \quad (2)$$

Соответственно, ε' и ε'' будут связаны с действительной γ' и мнимой γ'' частями удельной электропроводности соотношениями:

$$\varepsilon^{*\prime} = \varepsilon' - \frac{\gamma''}{\omega\varepsilon_0}, \quad \varepsilon^{*\prime\prime} = \frac{\gamma'}{\omega\varepsilon_0}, \quad (3)$$

где $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м - электрическая постоянная.

На рис. 1 представлены экспериментально полученные и рассчитанные при помощи соотношений (1) – (3) частотные зависимости $\varepsilon^{*\prime}$, $\varepsilon^{*\prime\prime}$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \varepsilon^{*\prime\prime}/\varepsilon^{*\prime}$ для составов с $0.1 \leq x \leq 0.4$ (параметры ε' , γ' , γ'' для каждого состава определялись отдельно). Расчет частотных зависимостей $\varepsilon^{*\prime}$, $\varepsilon^{*\prime\prime}$ и $\text{tg } \delta$ для состава с $x = 0.5$ произвести не удалось. Критическая частота, при которой выполняется условие $\varepsilon^{*\prime} = 0$, $\omega_c = 2\pi\nu_c = \gamma''/\varepsilon_0\varepsilon'$. Эта частота ν_c (плюс частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$) является частотой антирезонанса, вызванного взаимной компенсацией вкладов емкости и проводимости в действительную часть комплексной диэлектрической проницаемости. Максимального значения ν_c достигает в составе с $x=0.2$ (0,706 Гц), минимального – в составе с $x = 0.4$ (0,036 Гц). В работе обсуждается связь наблюдаемых явлений с кристаллохимическим строением и фазовым наполнением исследуемых объектов.



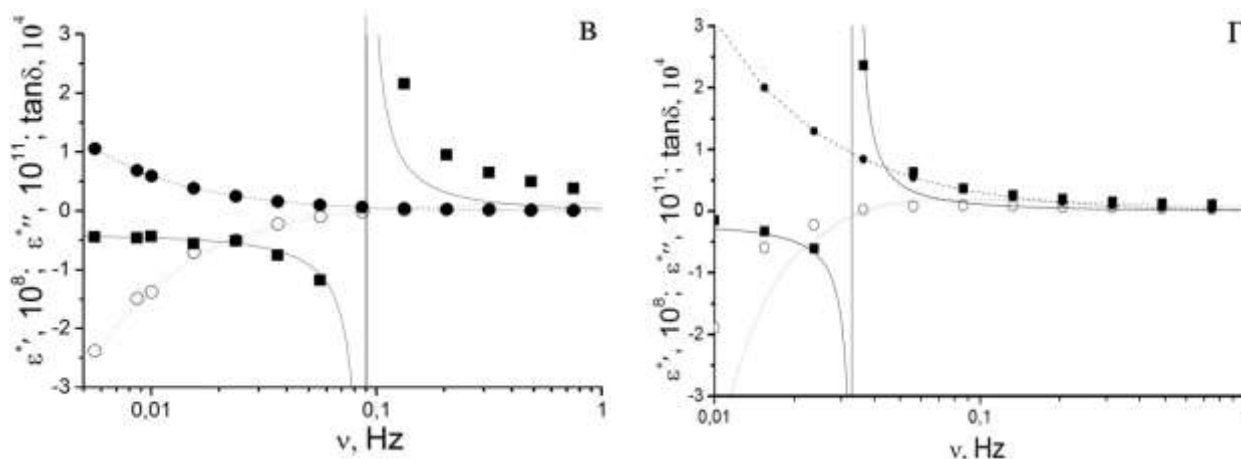


Рис. 1. Экспериментально полученные (точки) и рассчитанные при помощи соотношений (1) – (3) (линии) частотные зависимости ε^* , ε^{**} и $\operatorname{tg} \delta$ при $T=973$ К. (черные точки - ε^{**} , полые точки - ε^* , квадраты - $\operatorname{tg} \delta$) (а - $x = 0.1$, б - $x = 0.2$, в - $x = 0.3$, г - $x = 0.4$)

Автор выражает благодарность сотрудникам Южного федерального университета к.ф.-м.н. Ситало Е.И за помощь при измерении диэлектрических характеристик, а также д.ф.-м.н. Турику А.В. и д.ф.-м.н. Резниченко Л.А. за помощь в аналитической обработке результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: проект № 1927, 213.01-2014/012-ВГ, и 3.1246.2014/К) с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

Литература:

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182. №6. С. 593-620.
2. Turik A.V., Bogatin A.S.// Functional Materials Letters. 2015, Vol. 8, № 4, P. 1550035-1550035-4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СБОРКИ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СТЕКЛОПРИПОЯ Галиуллин Р.Р.

Россия, МИЭТ (кафедра Микроэлектроники), galiullin_rus@inbox.ru

Для сборки и герметизации компонентов МЭМС (микроэлектромеханических систем) предпочтительно применять промежуточные слои, уменьшающие выделение газообразных летучих компонентов во внутрикорпусное пространство. Это могут быть металлические и стеклоприпои. Использование металлических промежуточных слоев в данном контексте может быть проблематичным, так флюсы, необходимые для удаления оксидных пленок, также могут приводить к нежелательному газовыделению. Предварительный обзор показал перспективность применения стеклоприпоев для сборки микромеханических компонентов [1, 2].

Целью данной работы было исследование возможности применения стеклоприпоя для сборки металлических (сплав «ковар») и стеклянных (стекло ЛК-105) компонентов. Чаще всего стеклоприпои представляют собой мелкодисперсную смесь стекловидного материала и связующего компонента, удаляемого в процессе отжига. В данной работе применялся коммерчески доступный стеклоприпой с температурой глазирования около 350°C. Исследуемый связующий материал согласно спецификации имеет коэффициент теплового линейного расширения, близкий к соответствующим коэффициентам стекла и ковара ($5 \cdot 10^{-6}$ 1/К), а также обладает хорошей адгезией к соединяемым поверхностям. Основные характеристики стеклоприпоя: адгезионная прочность на сдвиг – 9,7 МПа; модуль упругости – $6,33 \cdot 10^5$ кг/см²; размер частиц ≤ 5 мкм; плотность – 4,1 г/см³; температура размягчения – 275-285°C; температура стеклования – 215°C.

Стеклоприпой наносился на соединяемые поверхности трафаретным способом, обеспечивающим требуемую толщину материала. Затем компоненты соединялись под давлением 35 ± 5 кПа. Проводилось предварительное выжигание органической составляющей и глазирование

стеклоприпой согласно рекомендованному температурному профилю (рис. 1, а). Контролировались скорость нагрева и охлаждения, что позволяет избежать возникновения термических напряжений и растрескивания.

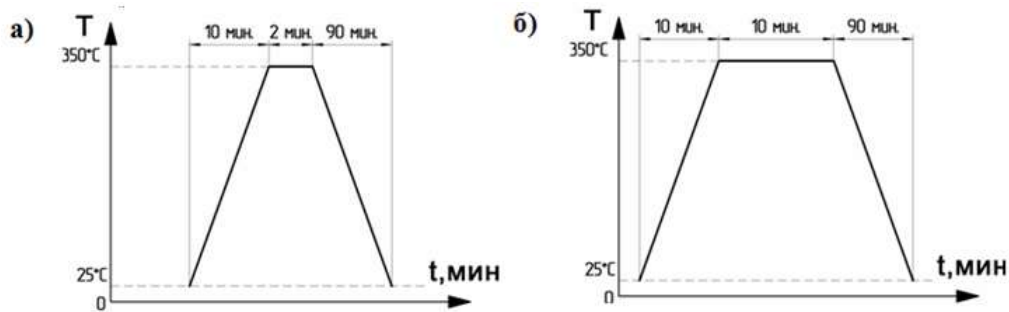


Рис. 1. Температурно-временные профили процесса сборки

Для определения способности изделия выдерживать значительные перепады температуры, проводились испытания на циклическое температурное воздействие в камере тепла и холода, с охлаждением до $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ и с нагревом до $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении трех циклов. График изменения температуры одного цикла представлен на рис. 2. Испытания на термоциклирование широко применяют в технологических процессах, поскольку они позволяют на ранней стадии сборки выявить дефекты и не допустить их появления при эксплуатации. Для последующего определения прочности соединения стекло-ковар проводились адгезионные испытания методом отрыва. Согласно методу определяется величина усилия, необходимая для отрыва стекла от детали из ковара по всей площади контакта. Усилие, при этом, прикладывается перпендикулярно плоскости промежуточного слоя, величина адгезии характеризуется силой, отнесенной к единице площади контакта [3]. Среднее значение прочности соединения после термоциклирования составило $20\pm 2\text{ кгс/см}^2$, термоциклирование не влияло на силу адгезии.

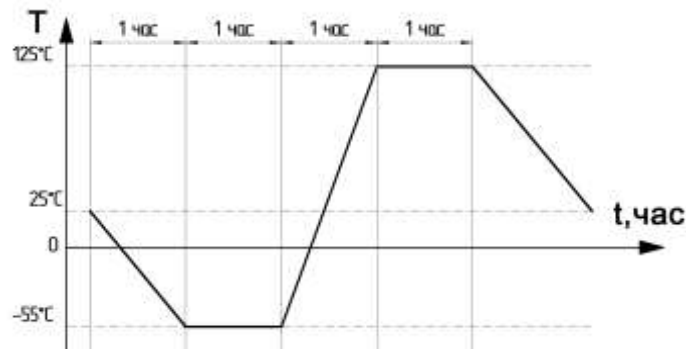


Рис.2.График изменения температуры одного цикла

Проводились исследования морфологических особенностей области соединения с применением растрового электронного микроскопа Hitachi S-3400N (рис. 3). Стеклоприпой после оплавления и соединения имеет достаточно плотную структуру, раковины на границе раздела поверхностей стеклоприпоя и соединяемых компонентов, скорее всего, связаны с недостаточным давлением, прикладываемым во время пайки. Толщина соединения составляет около 60 мкм.

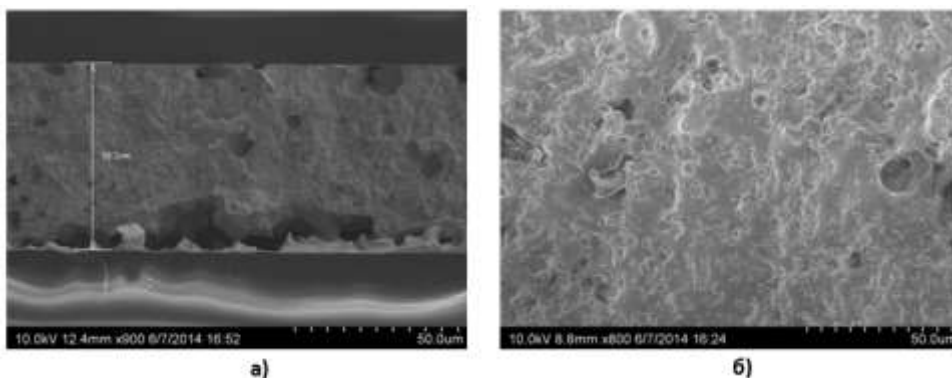


Рис.3. РЭМ-изображение соединения: а – места соединения компонентов; б – поверхности стеклоприпоя

Таким образом, проведенные исследования показали, что технологический процесс сборки микромеханических компонентов с применением стеклоприпоя может быть использован для сборки компонентов МЭМС. Температура проведения процесса (~350 °С) позволяет использовать стеклоприпой для соединения ряда материалов, широко используемых в микросистемной технике.

Список использованных источников:

1. Тимошенко С.П., Бойко А.Н., Симонов Б.М., Заводян А.В. Технологии вакуумной герметизации МЭМС // Известия вузов. Электроника, №1, 2010. С. 11-24
2. Qiang Wu, Norbert Lorenz, Kevin Cannon, Duncan Hand. Glass Frit as a Hermetic Joining Layer in Laser Based Joining of Miniature Devices // School of Electrical and Electronic Engineering, 2010.
3. Абрамов А. А., Сачко В.Н. и др. Адгезия и устойчивость тонких металлических пленок // ФТТ Т.18, №6 (1976).

Выражение благодарности. Выражаю благодарность научному руководителю, д.т.н., профессору, заведующему кафедрой «Микроэлектроника» МИЭТ Тимошенко Сергею Петровичу и научному консультанту, к.т.н, доценту кафедры «Микроэлектроника» Бойко Антону Николаевичу.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОЛУЧАЕМОГО НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОБРАЗЦЕ УСТАНОВКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ

Григоренко А.В.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, press29@gmail.com

Оксид алюминия является одним из видов сырья, глубина переработки которого определяет технологический уровень промышленности страны. Развитие высокотехнологичных отраслей приводит к увеличению спроса на монокристаллический корунд, который является материалом для изготовления оптических систем, светодиодов высокой яркости, лазеров, материалов для средств безопасности и сверхзвуковой авиации. Искусственные кристаллы корундов используются в медицине, а также в ювелирной и часовой промышленности. Высокочистый корунд в целом затрагивает отрасли космической и военной промышленности, оптики и электроники. Без оксида алюминия высокой чистоты не могут быть реализованы проекты по энергосбережению, например, выращивание сапфира для подложек светодиодов и солнечных батарей. Однако промышленно распространенные технологии получения оксида алюминия обладают существенными недостатками с экономической и экологической точек зрения. В связи с вышеизложенным, поиск новых способов получения оксида алюминия высокой чистоты является актуальной задачей.

Цель работы – разработка промышленной технологии получения α -оксида алюминия (корунда) высокой чистоты путем гидротермального окисления алюминия и высокотемпературной вакуумной обработки и исследование химической чистоты конечного продукта

Преимущество гидротермального окисления алюминия состоит в том, что в процессе гидротермального окисления алюминия в качестве реагентов используются только технический алюминий (чистота 99,8 % и меньше) и вода; дополнительные растворяющие добавки или реактивы отсутствуют. Реализация данного метода позволила увеличить производительность, снизить стоимость и повысить экологическую безопасность производства ВЧ-корунда. Для получения ультрачистого α -оксида алюминия (содержание примесей 30 ppm и менее) продукты гидротермального окисления алюминия прокачиваются в вакууме или атмосфере инертного газа при повышенных температурах. Осуществление гидротермального окисления алюминия и термической обработки позволило повысить экологическую чистоту, энергоэффективность, а также дает возможность получения продукта высокой чистоты при производстве α -оксида алюминия.

Планируется, что разработанный экспериментальный образец установки получения α -оксида алюминия высокой чистоты, реализующий описанную выше методику, станет прототипом для промышленных установок, которые смогут удовлетворить потребность отечественного потребителя в ВЧ-корунде, а также обеспечат возможность экспорта конкурентоспособного продукта.

Назначением экспериментального образца установки является технологическое обеспечение метода получения α -оксида алюминия высокой чистоты, основанного на гидротермальном

окислении алюминия. В результате работ создан комплекс, реализующий гидротермальное окисление алюминия с получением промежуточного продукта (бемит), сушку и грануляцию продукта, а также последующую термическую обработку бемита для получения α -оксида алюминия высокой чистоты.

Установка получения α -оксида алюминия высокой чистоты используется, главным образом, для наработки α -оксида алюминия высокой чистоты; кроме того, за счет утилизации побочных продуктов производства (водород и тепло) вырабатывается электроэнергия, которая используется для частичного покрытия потребности в электроэнергии на собственные нужды.

Установка получения α -оксида алюминия высокой чистоты представляет собой комплекс, состоящий из следующих основных блоков: блок гидротермального окисления алюминия (установка КЭУ-10), блок сушки (сушильный шкаф), блок грануляции (гранулятор) и блок термической обработки бемита.

Технические характеристики экспериментального образца установки для получения α -оксида алюминия высокой чистоты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технические характеристики экспериментального образца установки

Параметр	Значение
Производительность по бемиту, не менее, кг/ч	20
Производительность по водороду, не менее, $\text{нм}^3/\text{ч}$	10
Производительность по α -оксиду алюминия (за 12 ч), не менее, кг	10
Потребляемая электроэнергия в расчете на 1 кг α -оксида алюминия, не более, кВтч	25
Химическая чистота (по массе) полученных экспериментальных образцов α -оксида алюминия, не менее, %	99,994

В результате работ, проделанных на этапе эскизного проектирования, были сформулированы основные технические требования к комплексу экспериментального образца установки для получения α -оксида алюминия высокой чистоты. На основании данных требований были разработаны отдельные блоки данного комплекса, позволяющие реализовывать все необходимые стадии процесса производства ВЧ-корунда.

В качестве оптимального решения для конструктивного оформления экспериментального образца установки для получения α -оксида алюминия высокой чистоты был предложен комплекс из четырех блоков, включающий БГТО (блок гидротермального окисления алюминия), термостат (сушильный шкаф Binder FD 115), ГШБ (шнековый гранулятор бемита) и БТОП (блок термической обработки продукта).

Разработанная система позволит осуществлять эффективное исследования метода получения α -оксида алюминия высокой чистоты, основанного на гидротермальном окислении алюминия.

Благодарю Лисицина А.В., Власкина М.С., Амбаряна Г.Н., Мешкова Е.А., Школьникова Е.И., Жука А.З., Шейндлина А.Е. за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки по соглашению № 14.607.21.0082 от «23» октября 2014г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60714X0082).

Литература:

1. Côté M., Caudron G., Tanguay J. High-purity alumina (hpa) market potential and orbite's competitive advantages. In: Orbite, editor.2012.
2. Grinberg E.E., Saradzhev V.V., Levin Y.I., Ryabenko E.A. Preparation of Fine Alumina Powders by Hydrolysis of Aluminum Isopropylate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. vol. 75. № 2. p. 245-247.
3. Khishigbayar K.E., Moon Y.G., Bae E.J., Shim K.B., Kim C.J. Impurity control with the precise measurement of alumina powders synthesized by hydrolysis method // Journal of Ceramic Processing Research. 2013. vol. 14. № 2. p. 168-171.
4. Mekasuwandumrong O., Silveston P.L., Prasertdam P., Inoue M., Pavarajarn V., Tanakulrungsank W. Synthesis of thermally stable micro spherical χ -alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in mineral oil // Inorganic Chemistry Communications. 2003. vol. 6. № 7. p. 930-934.

МЕЗОПОРИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Загайнов И.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, igorscience@gmail.com

Интерес к катализаторам на основе диоксида церия связана с тем, что он обладает большим запасом кислородной емкости (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что обеспечивает их высокую каталитическую активность. Допирование диоксида церия различными ионами приводит к увеличению OSC и подвижности решеточного кислорода за счет образования высокодефектной структуры. В наших работах [1-4] продемонстрирована возможность использования твердых растворов $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ в качестве носителей катализаторов экологического назначения.

Показана перспективность применения данных катализаторов в реакции окисления монооксида углерода в смеси $CO-O_2-N_2$ или его избирательного окисления в $CO-CH_4-O_2-N_2$. Температура полной конверсии CO составляла 260-270°C, а при селективном окислении – 320-350°C. Сдвиг в сторону более высоких температур, по-видимому, связан с конкурирующими процессами окисления монооксида углерода и метана. Окисление метана в области температур 250-500°C не наблюдалось, что, возможно, связано с образованием прочных адсорбционных комплексов на поверхности катализатора, что приводит к уменьшению количества доступных активных центров и, как следствие, к снижению каталитической активности. Наибольшей активностью обладает катализатор $Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$. Также показана перспективность использования $CuO-Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$ катализаторов. Полная конверсия монооксида углерода в смеси $CO-O_2-N_2$ достигалась при 65°C.

Установлено, что биметаллические NiCo катализаторы с носителем $Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$ проявляют высокую активность и стабильность в реакциях парциального окисления и углекислотной конверсии метана при 850-900°C без образования сажи.

Таким образом, использование таких мезопористых систем позволит достичь решения проблемы увеличения каталитической активности (т.е. снижения температуры конверсии), кислородонакопительной емкости и мобильности ионов кислорода в кристаллической решетке, а также продлить срок службы катализатора за счет увеличения стабильности материала.

Литература:

1. Zagaynov I.V. *Ceramics International*, 2015, 41, 8730-8734.
2. Zagaynov I.V., Liberman E.Yu., Naumkin A.V. *Surface Science*, 2015, 642, L11-L15.
3. Zagaynov I.V., Loktev A.S., Arashanova A.L., Ivanov V.K., Dedov A.G., Moiseev I.I. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290, 193-200.
4. Zagaynov I.V., Liberman E.Yu. *Journal of Chemical Sciences*, 2016, DOI 10.1007/s12039-016-1101-5.

Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории № 31 ИМЕТ РАН, а также Локтеву А.С. (РГУ нефти и газа) и Либерман Е.Ю. (РХТУ).

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО КОНДЕНСАТА ПРИ РАФИНИРОВАНИИ В ВИП

Зубарев К.А.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», stkirill@mail.ru

Проблемой выплавки сплавов на основе железа в вакуумной индукционной печи (ВИП) является обеспечение рафинирования металла, одновременно сохранение легирующих элементов и обеспечение заданного состава. Решить эту проблему невозможно без адекватного количественного описания процессов рафинирования сплавов в глубоком вакууме. Задачей данной работы являлось создание адекватной модели испарения компонентов сплава на основе железа при плавке в ВИП. В качестве лимитирующей стадии процесса испарения принят акт перехода компонента в газовую фазу. Величину потока каждого компонента сплава в газовую фазу в этих условиях рассчитывали по уравнению Лангмюра:

$$w_i = \alpha_i (p_i - p_{\text{ост}}) \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}}$$

где p_i - равновесное давление пара данного компонента над расплавом заданного состава, Па;

$p_{\text{ост}}$ - остаточное давление в вакуумной индукционной печи, Па;

M_i - относительная атомная (или молекулярная в случае удаления H_2 , N_2 , O_2 и др.) масса компонента i ;

R - универсальная газовая постоянная, $R=8314$ Дж/(К·кг – моль);

T - температура сплава, К;

α_i - коэффициент Лангмюра.

Разработанная модель дает адекватные результаты прогноза по испарению компонентов высоколегированных сплавов на основе железа при их выплавке в вакуумной индукционной печи в глубоком вакууме (Рис. 1, 2 и 3). Созданный алгоритм дает возможность рассчитывать изменение состава сплава и массы на основе железа в ходе его рафинирования в вакуумной индукционной печи выбранной вместимости при заданном остаточном давлении и температуре. Зная начальные и конечные массы и составы сплава, можно определить состав и массу конденсата, который чрезвычайно вреден для окружающей среды и человека.

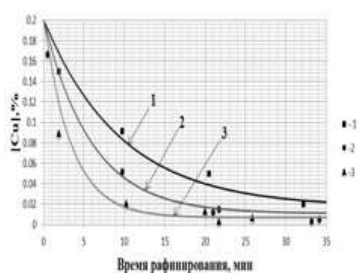


Рис. 1. Испарение меди из железа в ВИП при давлении аргона 0,13 Па. Линии - расчет по представленной методике. Точки – экспериментальные данные. 1 – 1550 °С, 2 – 1600 °С, 3 – 1650 °С

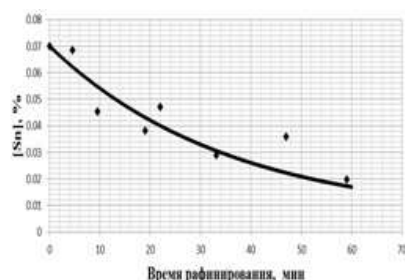


Рис.2. Испарение олова из жидкого железа в ВИП при давлении аргона 0,13 Па и температуре 1550 °С. Линия - расчетные данные по предложенной методике. Точки – экспериментальные данные.

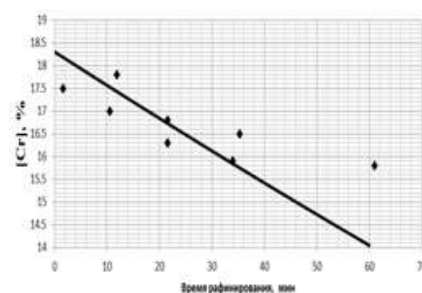


Рис.3. Испарение хрома из сплава Fe–18%Cr–9%Ni в ВИП при давлении аргона 0,13 Па и температуре 1650 °С. Линия - расчетные данные по разработанной методике. Точки – экспериментальные данные.

Таким образом, созданный алгоритм позволяет рассчитывать изменение состава и массы сплавов на основе железа при рафинировании их в вакуумной индукционной печи при низком остаточном давлении и заданной температуре. Результаты расчетов могут быть использованы для совершенствования действующей технологии и разработки инновационных технологий выплавки сплавов на основе железа, а также для определения массы, состава и токсичности конденсата.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н, доценту Котельникову Г.И.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Проект №14.578.21.0023 «Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий производства сложнолегированных марок сталей и сплавов с заданными свойствами для деталей и узлов авиакосмической техники». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57814X0023.

ЛЁГКИЕ И ПРОЧНЫЕ АЛЮМОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ: ТЕХНОЛОГИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Al-Mg-Me_xO_{y(нано)}, Al-Ni-Me_xO_{y(нано)}

Иванов Б.С.

Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», ibs@live.ru

В работе исследованы состав, микроструктура и прочностные свойства алюмокомпозигов, дисперсноупрочнённых добавками оксидных наночастиц и легированных магнием или никелем.

Данные материалы перспективны для применения в изделиях ракетно-космической техники при изготовлении рабочих колёс турбонасосных агрегатов жидкостных или ядерных ракетных двигателей, а также различных втулок, шпонок, зубчатых колёс и др. [1-4].

В качестве порошка матрицы использовали алюминий марки АСД-4. Легирующие металлы применялись в виде порошков: магний – МПФ-4, никель – ПНК-УТЗ. Для смешения порошка матрицы и наночастиц в малых концентрациях приготавливались суспензии в спиртовых растворах с обработкой в ультразвуке. Затем, после сушки и сухого перемешивания в шаровой мельнице осуществлялось прессование. Спекание подготовленных прессовок производилось в форвакууме при температуре ~640 °С в течение 90 мин.

Исследовали прочностные свойства полученных алюмокомпозитов. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости прочности на изгиб спечённых порошков в системах Al-Mg и Al-Ni без добавок наночастиц.

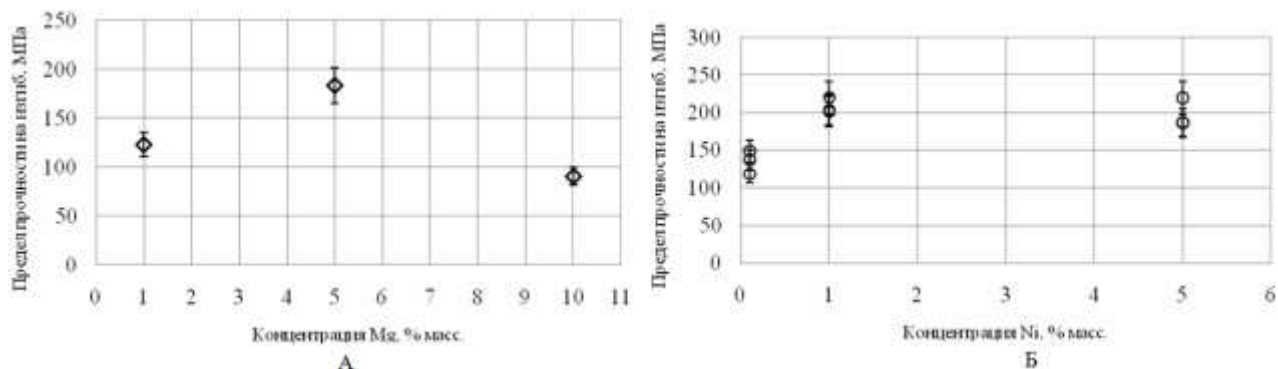


Рис. 1. Изменение прочности на изгиб спечённого порошка алюминия с добавками порошков Mg (А) или Ni (Б)

Автор благодарит своего научного руководителя д.т.н. профессора Еремееву Ж.В. и научного сотрудника Агуреева Л.Е.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00774мол_а.

Список литературы:

1. Agureev L.E., Kostikov V.I., Rizakhanov R.N., Eremeeva Zh.V., Barmin A.A., Savushkina S.V., Ashmarin A.A., Ivanov B.S., Rudshstein R.I. Aluminum powder composites reinforced by oxide nanoparticles used as microadditives. //Nanomechanics Science and Technology. An International Journal, Volume 5, 2014 Issue 3. -p. 1–11.

2. Костиков В.И., Агуреев Л.Е., Еремеева Ж.В., Ситников Н.Н., Казаков В.А.. Алюмоматричные композиты с малыми добавками наночастиц оксидных материалов //Перспективные материалы – 2014. – №7. –С. 13-20.

3. Lurie S., Volkov-Bogorodskiy D. Solyaev Y., Rizahanov R., Agureev L. Multiscale modeling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nano-inclusions. //Computational Materials Science, 2016. -Volume 116. – P. 62–73.

4. Заявка на патент №2015116514 от 30.04.2015 (одобрена Роспатент). Агуреев Л.Е., Ризаханов Р.Н., Бармин А.А., Савушкина С.В., Рудштейн Р.И. «Дисперсно-упрочненный композиционный материал на основе алюминиевой матрицы и способ его получения».

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Истомин А.В.

Россия, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
c6h5nh2@yandex.ru

Среди всего ассортимента высокотемпературных волокнистых материалов особое место занимают волокна диоксида циркония как наиболее перспективные для работы в окислительной

среде и температуре выше 1600°C, низкой теплопроводностью, а также высокой химической стойкостью.

Волокна оксида циркония могут быть получены как в непрерывной форме, так и в дискретной, методом аэродинамического формования по золь-гель технологии (основные производители «Saffil», «Denki Kagaku», «3M»). Одним из перспективных методов получения волокнистых материалов является метод электроформования, который отличается аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью и гибкостью технологического процесса. По своему аппаратурному оформлению и характеру он является сухим бесфильтренным методом, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется исключительно электрическими силами в едином рабочем пространстве. Преимуществом данного метода является возможность получения ультратонких и нановолокон (рис. 1), что открывает новые области применения керамических волокон.

Для получения нановолокна, использовалась лабораторная установка без капиллярного электроформования со свободной поверхности, собранная на основе источника высокого напряжения FUG НСР 350-65000. Как видно из рис. 1 было получено ультратонкое бездефектное волокно в виде тонкого слоя (толщиной менее 1 мм).

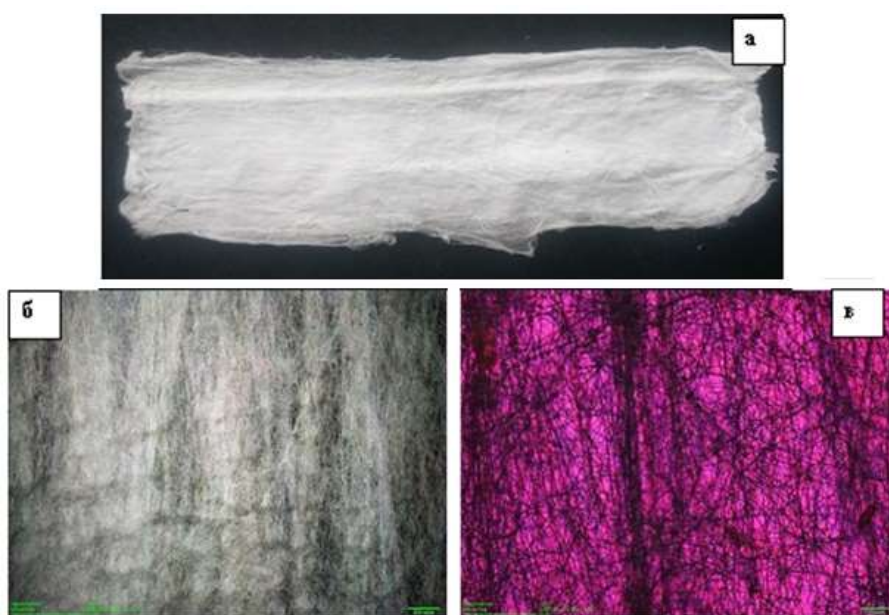


Рис. 1 Изображение волокон ZrO_2 , полученных электроформованием: а – внешний вид тонкого мата; б – изображение волокон в оптическом микроскопе, проходящий свет; в – изображение волокон в оптическом микроскопе, поляризованный свет.

Сравнение волокон, полученных методами электроформования и пневмодинамическим методом из идентичных по составу и реологическим свойствам формовочных растворов, показывает, что под воздействием электрического поля формируются более тонкие волокна (Рис. 2).

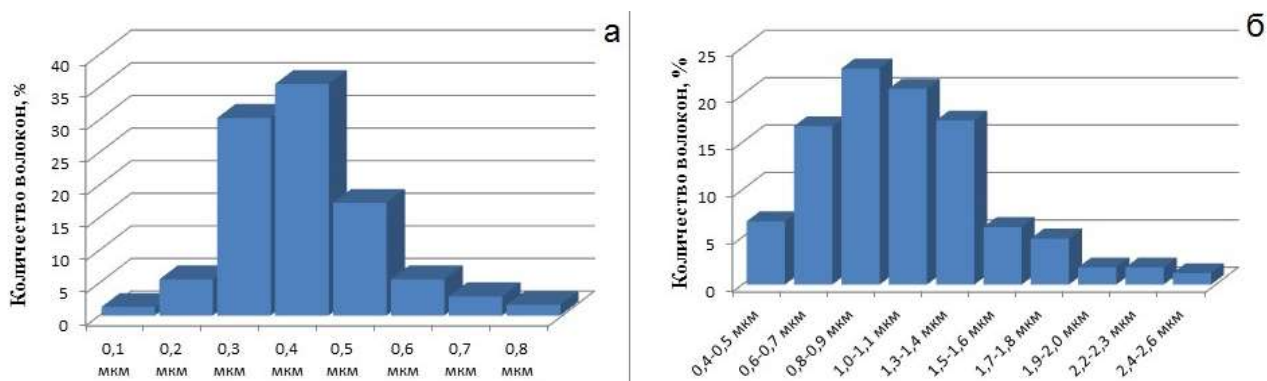


Рис. 2 Гистограммы распределения волокон ZrO_2 по диаметру: а – электроформование, $d_{cp} = 0,4$ мкм; б – форсуночное распыление, $d_{cp} = 1,1$ мкм

Из гистограмм распределения волокон по диаметру видно, что основной процент электроотформованных волокон составляют волокна с диаметром 0,3-0,4 мкм, при этом гистограмма распределения является довольно узкой. Длина волокон при электроформовании определяется природой полимера и растворителя, реологическими свойствами формовочного раствора, а также технологическими параметрами процесса и может достигать нескольких десятком сантиметров, обладая дендривидной структурой.

Основная масса волокон, полученных пневмодинамическим методом, имеет диаметр 0,7-1,6 мкм при широкой гистограмме распределения. Длина волокон, как правило, не превышает нескольких сантиметров и является функцией многих переменных.

Еще одним преимуществом электроформования перед пневмодинамическим методом, является получение частично ориентированной структуры (Рис. 1 а), поскольку волокна вытягиваются преимущественно в направлении действия электрического поля. При этом дендритная структуры получаемых волокон и накопленный статический заряд позволяют волокнам эффективно сцепляться между собой (Рис. 1 б). Благодаря указанным факторам метод электроформования представляется возможным получение довольно тонких функциональных покрытий, например теплозащитных, на поверхностях материалов. Толщина покрытия может варьироваться от нескольких микрон до десятков миллиметров.

При термообработке гель-волокна переходят в оксидную форму, в нашем случае – тетрагональный оксид циркония (Рис. 3), без разрушения целостности, как волокон, так и материала (Рис. 2 б).

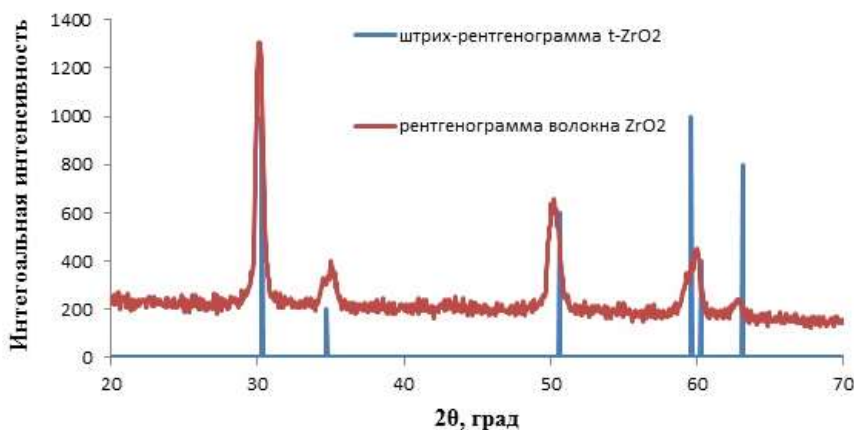


Рис. 3 Рентгено-фазовый состав волокон на основе ZrO_2 , полученных электроформованием

Таким образом, метод электроформования является наиболее перспективным методом получения новых высокотемпературных функциональных материалов, а также является перспективным путем повышения эксплуатационных характеристик существующих разработок.

Автор выражает благодарность к.т.н. Балиновой Ю.А. за оказание помощи в проведении исследований и описании результатов.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ БИОКЕРАМИКИ

Казакова Г.К.

Россия, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, gilyanakk@gmail.com

Потребность ортопедии и реконструктивно-восстановительной хирургии в имплантатах с качественно улучшенными свойствами для регенерации костной ткани в области дефекта сложной формы возрастает с каждым годом. Следует отметить, что керамические имплантаты, содержащие фазы трикальцийфосфата ($Ca_3(PO_4)_2$) и/или гидроксиапатита ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), одобрены и разрешены к клиническому применению на территории большинства стран мира. Главное преимущество этих материалов состоит в том, что они обладают высокой биосовместимостью и остеокондуктивностью *in vivo*, имеют большое сходство по составу с костью животных и человека,

не вызывают аллергических реакций и не токсичны. Однако они имеют следующие недостатки: низкая скорость биорезорбции, слабое стимулирующее воздействие на рост новой костной ткани (остеоиндукция), низкая трещиностойкость и малая усталостная прочность в физиологических условиях. Идеальный материал в отношении таких характеристик как остеокондуктивность, остеоиндуктивность, способность связываться с костной тканью до настоящего времени не создан. Биорезорбция костного имплантата коррелирует со способностью материала, из которого он изготовлен, к растворению. Способность к растворению кальций-фосфатных материалов возрастает с уменьшением соотношения Са/Р, которое достигается введением в состав материала конденсированных фосфат-ионов, например пирофосфат-иона. Повысить же биоактивность и прочность кальций-фосфатной керамики можно за счет добавления фосфатов магния, поскольку магний интегрирован в решетку гидроксиапатита костной ткани и принимает участие в процессах клеточного метаболизма. Подобные материалы, компенсируя утраченный участок костной ткани, должны создавать необходимые условия для ее регенерации.

В связи с этим целью данной работы было получение пористых композиционных керамических материалов в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на основе синтетических порошков гидратированных фосфатов кальция и магния.

Для достижения поставленной цели были синтезированы высокодисперсные порошки, фазовый состав которых был представлен фосфатами кальция и магния: гидратированным фосфатом кальция – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (данные РФА аналогичны ГАП), струвитом – $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или смесью этих двух фаз. При этом содержание струвита росло по мере увеличения содержания магния в исходном растворе. В качестве прекурсоров использовали водные растворы гидрофосфата аммония, сахаратов кальция и магния (соотношение Са/Мг в исходных растворах составляло $(1-x)/x$, где $x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$).

Порошковые заготовки, отпрессованные при удельном давлении прессования 50 МПа, обжигали со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ с выдержкой в течение 2 часов при конечной температуре в интервале $900\text{-}1200^\circ\text{C}$. После обжига при 500°C с выдержкой в течение 15, 30, 60 и 120 минут были получены окрашенные порошковые заготовки. Окрашенные порошки могут быть использованы для приготовления суспензий в мономере, предназначенной для стереолитографической печати. Порошковые заготовки обжигали в интервале $900\text{-}1200^\circ\text{C}$. После обжига из синтетически порошков гидратированных фосфатов кальция и магния были получены керамические материалы, фазовый состав которых представлен трикальцийфосфатом, пирофосфатом магния, твердыми растворами ортофосфатов кальция/магния и пирофосфатов кальция/магния.

Полученные керамические материалы пригодны для создания костных имплантатов, в том числе и в виде неорганической основы конструкций тканевой инженерии для лечения дефектов костной ткани.

Работа поддержана грантом РФФИ 13-08-01056 Высокотехнологичные керамические композиты в системе СаО-МgО-Р2О5 на основе нанопорошков с высокой степенью гомогенизации компонентов для конструкций тканевой инженерии.

При анализе образцов использовалось оборудование, приобретенное за счет Программы развития Московского университета.

Выражаю благодарность научным руководителям: к.т.н. Сафроновой Т.В. и к.х.н., доценту Путляеву В.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НИТИНОЛА С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ИЗ БИОСОВМЕСТИМОГО И БЕОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОЛИЛАКТИДА

Каплан М.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mihakaplan@yandex.ru

В медицине металлы и сплавы играют важную роль в качестве имплантируемых материалов. Сегодня тяжело представить область медицины, где имплантаты не использовались бы в качестве важнейших функциональных элементов. С появлением никелида титана – TiNi, который обладает высокими физико-механическими свойствами (эффектом памяти формы и сверхэластичностью), появилась возможность разработать имплантаты, практически для всех областей медицины.

Сплав из никелида титана выбран, как наиболее эффективный материал, для изготовления медицинских изделий типа «стент», которые применяются в области малоинвазивной хирургии. При этом наноструктурирование материала позволяет улучшить механические и геометрические характеристики производимого из него изделия.

Но к сожалению, иногда происходит повторное сужение артерии (рестеноз), образование тромбов, развитие воспалительной реакции в месте установки медицинского изделия типа «стент». В настоящее время используются стенты различных производителей и имеются различные модификации, отличающиеся конструктивными особенностями, но ни один из них не может полностью обеспечить устранение данной проблемы.

Одним из возможных решений является покрытие медицинского изделия типа стент полимерным поверхностным материалом, который должен обладать необходимыми свойствами: нетоксичность, антибактериальность, биосовместимость, хорошие механические свойства как композиционного материала, так и покрытия и самое главное контролируемая биodeградация, обеспечивающая доставку лекарств к локальному месту болезни в нужной концентрации.

В качестве такого полимера был выбран полимерный слой природного происхождения – полилактид, который к тому же может служить матрицей для внесения некоторых соединений, например, лекарственных веществ, и подлежит постепенной биodeградации, что можно использовать для дополнительного мадикаментозного воздействия при использовании имплантатов.

На данный момент созданы стенты из микроструктурного нитинола, которые уже используются в медицине, а также разработана технология получения наноструктурной проволоки из никелида титана (Ni-55,91 вес %, Ti-44,03 вес %) с улучшенным комплексом свойств различных диаметров от 100 до 280 мкм для использования при восстановлении пищевого тракта, при шунтировании, в урологии, уринотерапии и других областях.

Растворы полилактида готовили для получения композиционного материала, на основе органического растворителя - хлороформа. Их перемешивали до гомогенного состояния с помощью верхнеприводной мешалки при температуре раствора 80 °С до полного растворения полимера.

Проволоку окунали в раствор полилактида, далее выдерживали в течении нескольких минут. Сушку проволоки проводили в течении 24 часов, при комнатной температуре.

Полученный композиционный материал подвергали микроструктурному анализу поверхности, контролю толщины покрытия и смотрели излом разрушения, а так же определяли значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела прочности σ_b и относительного удлинения δ .

Исследование механических свойств материалов проводили на испытательной машине Instron 3382, фирмы Instron (США). Обработку полученных данных проводили с помощью специальной программы BLUEHIL.

Микроструктурный анализ поверхности, излома разрушения, контроль толщины покрытия проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II SBU, фирмы Tescan (Чехия).

Нанесение поверхностного слоя не изменяет свойства материала основы. Незначительное разрушение поверхностного слоя начинается после прохождения предела текучести. Основа разрушалась с образованием шейки в отличии от поверхностного полимерного слоя. Поверхность разрушения была ориентирована практически перпендикулярно оси растяжения. Местом зарождения приводящей к разрушению магистральной поперечной трещины являются наиболее крупные дефекты на поверхности образца в зоне шейки. Толщина поверхностного полимерного слоя составила 2-4 мкм.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову и к.т.н. Е.О. Насакиной.

Список литературы:

1. Насакина Е.О., Баикин А.С., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Солнцев К.А. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе // Деформация и разрушение материалов, 2013. № 1. С. 14-23.

2. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, С.М. Баринин / Под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева - Минск: Беларус. навука, 2011. -283с.

3. Насакина Е.О., Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Баикин А.С., Клименко С.А. Использование композиционных материалов на основе никелида титана для увеличения качества медицинских изделий // Сборник материалов 12-й Международной научно-практической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий» (Киев, Украина; 04–08 июня 2012 г., Крым, г. Ялта). – Киев: АТМ Украины, 2012. – 368 с. – С. 212 — 214

4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Байкин А.С., Колмаков А.Г., Солнцев А.К. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе. // Химическая технология, 2013. - № 1. - С. 14-23.

5. Sapra S., Stewart J.A., Mraud K., Schupp R. A Canadian study of the use of poly-L-lactic acid dermal implant for the treatment of hill and valley acne scarring // Dermatol. Surg. – 2015. – Vol. 41(5). – P. 587–594.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЕЙКОСАПФИРА Козерожец И.В.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, irina135714@yandex.ru

В настоящее время лейкосапфир получают главным образом тигельными методами: Чохральского, Киропулоса, Степанова и др. В тигельных методах используют кристаллический оксид алюминия, который перед кристаллизацией расплавляют в тигле для синтеза лейкосапфира. При этом решающее значение имеет полнота заполнения тигля, определяющая производительность установки.

Предложен способ получения прекурсора для синтеза лейкосапфира, заключающийся в том, что смесь гидрагиллита с 1 масс. % электрокорунда заливают 1,5 масс. % водного раствора соляной кислоты. Полученную смесь размешивают до образования композиции из однородной дисперсной фазы. Композицию помещают в автоклав, в котором осуществляется гидротермальную обработку при температуре 200°C в течение 24 часов. Полученную смесь образовавшегося бемита с электрокорундом сначала нагревают в муфельной печи на воздухе при температуре до 1200°C, для полного удаления влаги из образца. Далее переносят в вакуумную печь и выдерживают при температуре до 1800°C в течении 2 часов. В результате получают керамическую заготовку с плотностью не менее 3,2 г/см³, являющуюся прекурсором для синтеза лейкосапфира. Способ позволяет получать прекурсор с низким содержанием примесей (не более 10 ppm) по сумме примесей.

Выражение благодарности: Семенову Е.А., Панасюку Г.П., Азаровой Л.А., Белану В.Н., Ворошилову И.Л., Першикову С.А.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Коломиец Т.Ю.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Kolomiets.timofey@gmail.com*

В представленной работе были исследованы предел прочности при изгибе, вязкость разрушения по критерию K_{1C} , а также термостойкость методом «локального» термоудара для образцов прозрачной керамики состава $Nd_xY_{3-x}Al_5O_{12}$ для $x=0.06$.

Образцы керамики были синтезированы из порошков, полученных методом соосаждения карбонатных прекурсоров из водных растворов солей соляной кислоты, взятых в стехиометрическом соотношении. В качестве осадителя использовали раствор гидрокарбоната аммония. Полученный прекурсор прокаливался при температурах 1200-1300°C для получения монофазного монодисперсного порошка ИАГ. Из полученного порошка были спрессованы и спечены в вакууме при температуре 1700°C керамические образцы в виде балок размером 4x3x50 мм с размером зерна 4-10 мкм (рис.1). Механические свойства образцов определяли на приборе Instron 5581 по методике, соответствующей международным стандартам ИСО 23146:2008 [1] и ИСО 14704:2008 [2]. Надрез на керамических образцах делали бритвенным лезвием с нанесенной на его режущую кромку алмазной пастой в соответствии с методикой VAMAS [3]. Использование алмазной пасты с малым размером частиц (средний размер частиц менее 1 мкм) позволило получить «бездефектный» надрез с радиусом кривизны в вершине - 5-7 мкм. Исследование термостойкости

прозрачной керамики составов $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{+3}$ для ее применения в мощных лазерах весьма актуально, т.к. не менее 55% (зависит от количества введенного допанта и прочих факторов) [6] энергии накачки рассеивается в виде тепла в рабочем теле лазера. По оценкам [7] для рабочего тела лазеров ИАГ:Nd критический перепад температур (ΔT) от центра рабочего тела к периферии может достигать 355 °С и более. Распространенная методика оценки термостойкости прозрачных керамических материалов по критерию R [4,6] не позволяет напрямую перенести характеристики термостойкости на изделия, так как условия термических нагрузжений (вид и скорость подачи хладагента), а так же фактор размеров и формы изделия (S) существенным образом влияют на его термостойкость. Особенности использованной в рамках данной работы методики «локального термоудара» и устройства для ее реализации были подробно рассмотрены в работе [5] на примере плотных керамических материалов. Ее основными преимуществами является высокая воспроизводимость условий термоцикла, что позволяет значительно снизить разброс значений остаточной прочности и трещиностойкости (по критерию K_{IC}), а также количественно оценить сопротивление структуры материала инициированию и развитию разрушения вследствие термоудара. При этом поток хладагента охлаждает нагретый образец преимущественно в вершине надреза. Для этого образец закрепляли в держателе и помещали в разогретую до 420 °С трубчатую печь (рис.2). Нагрев образцов в воздушной атмосфере производили в течение 15 минут, в течение которых образец успевал полностью прогреться. Хладагент (воду) с температурой $T \approx 20$ °С подавали на поверхность образца (в вершину надреза) через щелевидное сопло в течение 0,5 мин. На серии образцов после термоудара определяли остаточную прочность и трещиностойкость согласно приведенным выше методикам.

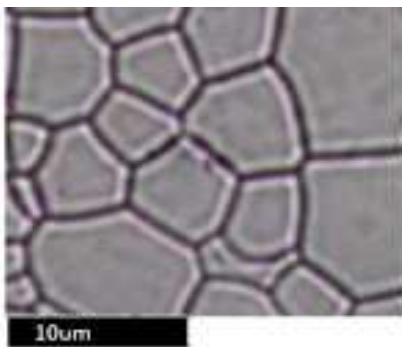


Рис.1 Микроструктура полученной ИАГ:Nd керамики



Рис.2 Устройство для нанесения «локального термоудара»

Показано, что для значения предела прочности при изгибе для полученных образцов, составляет до 356 МПа, а вязкость разрушения по критерию $K_{IC} = 2,03 \pm 0,11$ МПа·м^{1/2}, что соответствует мировому уровню исследований в данной области. Исследования термостойкости образцов керамики опытной партии методом «локального» термоудара показали, что при перепаде температур 400 °С, предел прочности при изгибе и K_{IC} снижаются в 1,75 раза.

Выражение благодарностей. Хочу выразить благодарность моим научным руководителям академику Солнцеву К.А. и к.т.н. Тельновой Г.Б., к.т.н. Ситникову А.А., а также всему коллективу лаборатории №27 ИМЕТ РАН.

1. ISO 23146:2008 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics -- Single-edge V-notch beam (SEVNB) method.

2. ISO 14704:2008 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Test method for flexural strength of monolithic ceramics at room temperature.

3. VAMAS Round Robin on Fracture Toughness Measurement of Ceramic matrix Composite. Final report. Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutuno, Atsuta-ku, Nagoya, 456, Japan, September 1997, 69 p.

4. K. Ueda, J.-F. Bisson, H. Yagi, K. Takaichi, A. Shirakawa, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii. Scalable Ceramic Lasers. Laser Physics, Vol. 15, No. 7, 2005, pp. 927–938.

5. Иванов Д.А., Ситников А.И. К вопросу о разрушении керамических материалов при термическом нагружении методом «локального термоудара». Огнеупоры и техническая керамика, №1, 2005, с. 11-13.

6. Jas Sanghera, Shyam Bayya, Guillermo Villalobos, Woohong Kim, Jesse Frantz, Brandon Shaw, Bryan Sadowski, R. Miklos, Colin Baker, Michael Hunt, Ishwar Aggarwal, Fred Kung, David Reicher, Stan

Peplinski, Al Ogloza, Peter Langston, Chuck Lamar, Peter Varrette, Mark Dubinskiy, Lewis DeSandre. Transparent ceramics for high-energy laser systems. Optical Materials 33 (2011) pp. 511–518.

7. Duck-Lae Kim and Byung-Tai Kim. Fracture characteristics of ceramic Nd:YAG. Optics Express J. Vol. 22, Issue 9, pp. 11331-11339 (2014).

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CuAlO_2 и CuCrO_2

Кондратьева Д.Ю.

Россия, Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова,
dianakonratyeva17@yandex.ru

В настоящее время активно ведутся работы по синтезу и исследованию прозрачных проводящих оксидов с дырочной проводимостью. В настоящей работе были синтезированы и исследованы однофазные керамические образцы CuAlO_2 из оксидов меди (I) и (II), а также образцы CuCrO_2 и $\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_{2-\gamma}$. Структура синтезированных образцов была исследована методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Была подтверждена однофазность образцов. Знак основных носителей заряда (дырок) в образцах определен по знаку коэффициента Зеебека. Измерены температурные зависимости электропроводности и определены энергии активации проводимости, близкие к литературным данным. Измерены спектры электронного парамагнитного резонанса. Полученные спектры указывают на присутствие небольшой концентрации (0,65 %) ионов Cu^{2+} в образцах CuAlO_2 , синтезированных из CuO . Наблюдаемая в образцах CuCrO_2 и $\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_{2-\gamma}$ линия ЭПР соответствует сигналу от взаимодействующих ионов Cr^{3+} .

Выражение благодарности

Выражаю благодарность своему научному руководителю Кытину Владимиру Геннадиевичу за предоставленную тему исследования и помощь при подготовке научного проекта.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ $\text{CaMo(W)O}_4\text{-V}_2\text{O}_5$

Котенёва Е.А.

Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Ельцина Б.Н.,
kotenyovaelena@yandex.ru

Настоящее исследование посвящено фундаментальной проблеме изучения нового класса материалов твердотельной ионики – микро- и нанокompозитным объектам, принадлежащим к бинарным оксидным эвтектическим системам, компонентами которых являются диэлектрики и полупроводники.

В работах ученых Уральского федерального университета, было обнаружено, что добавка 1% полупроводника n-типа WO_3 к диэлектрику CaWO_4 , имеющего низкую проводимость, приводит к образованию композита Максвелловского типа и 2-х порядковому росту проводимости, которая в широком интервале концентрации WO_3 становится ионной. Поскольку оба компонента композита сами по себе не являются твердыми электролитами (ТЭ), то эти композиты были отнесены к новому классу - «метакомпозитных» ТЭ.

Ожидая, что вследствие известной низкой поверхностной энергии V_2O_5 и высокой поверхностной подвижности, хорошо известной из химии гетерогенного катализа (Knoizinger, Somorjai), для изоструктурных фаз CaMoO_4 и CaWO_4 этой системы можно было априорно ожидать реализации выше описанных эффектов. Поэтому в данной работе изучались композиты на основе $\text{CaMoO}_4\text{-xV}_2\text{O}_5$ и $\text{CaWO}_4\text{-xV}_2\text{O}_5$.

Согласно данным РФА, проведенного при комнатной температуре, все составы композитов $\{\text{CaMoO}_4 - x \text{V}_2\text{O}_5\}$ и $\{\text{CaWO}_4 - x \text{V}_2\text{O}_5\}$ в интервале $x = 1 \dots 30$ %, были двухфазными и содержали только CaMo(W)O_4 и V_2O_5 .

Температурные зависимости общей проводимости образцов $\text{CaMo(W)O}_4\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ в интервале $0 < x < 30$ показаны на рис. 1.

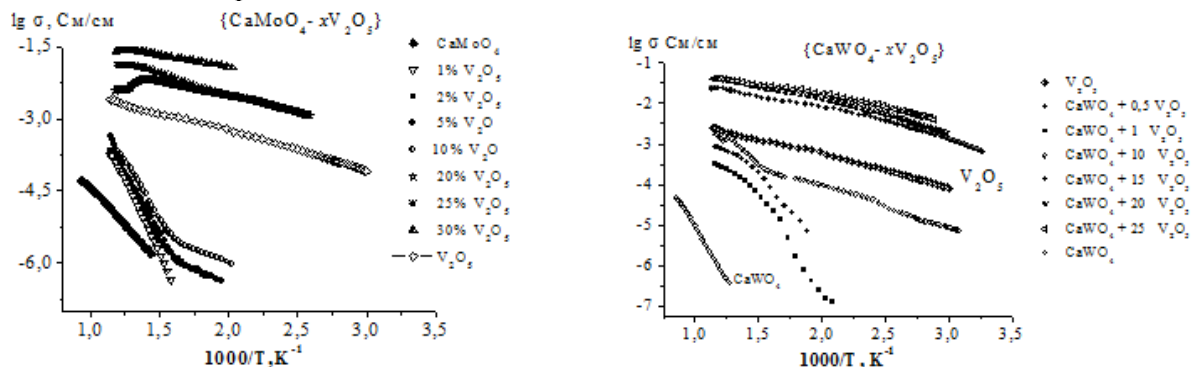


Рис. 1 Температурные зависимости общей проводимости фаз системы $\text{CaMo(W)O}_4\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$

Концентрационные зависимости общей проводимости показаны на рис. 2. Как показано на рисунке системы ведут себя практически аналогично. В обеих системах наблюдается 3-5 порядковый рост проводимости при $x \leq 20$ моль%.

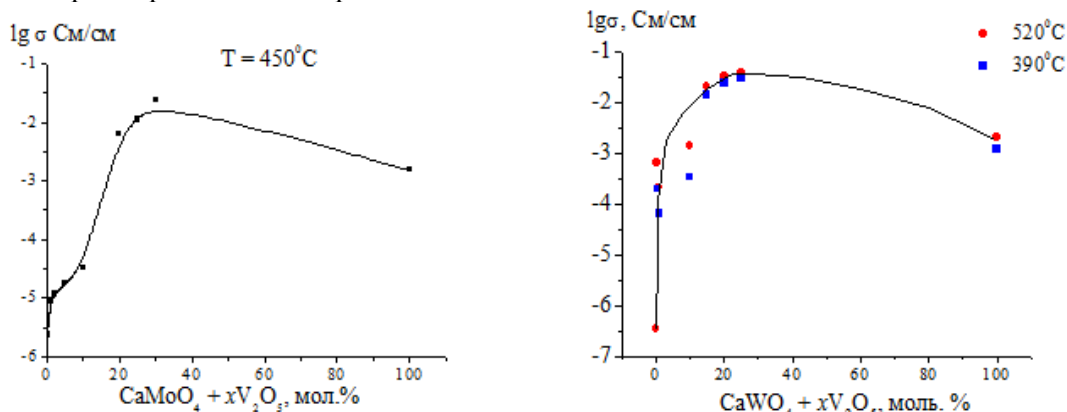


Рис.2 Концентрационные зависимости общей проводимости композитов $\{\text{CaMo(W)O}_4\text{-V}_2\text{O}_5\}$

Отметим, что все синтезированные образцы – порошковые и спеченные имели оранжевую окраску, близкую к окраске V_2O_5 . Уже этот факт дает основания полагать о том, что V_2O_5 легко распространяется по внутренней поверхности CaMo(W)O_4 , образуя непрерывную перколяционную плёнку.

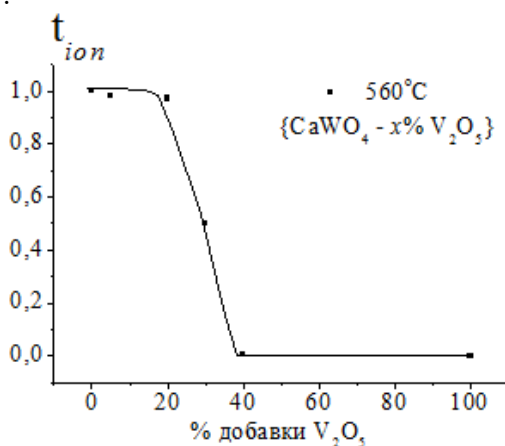


Рис.3 Концентрационная зависимость ионных чисел переноса по методу ЭДС для композитов $\{\text{CaWO}_4\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5\}$

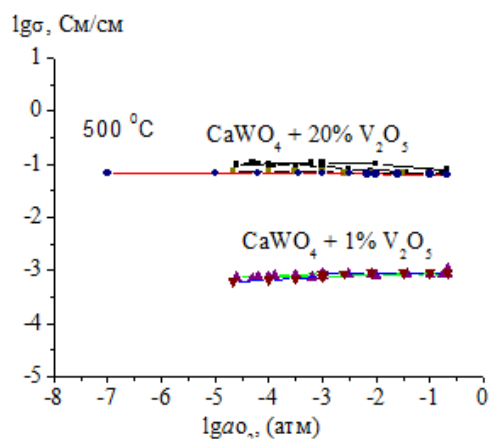


Рис.4 Зависимость проводимости композитов $\{\text{CaWO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\}$ от активности кислорода в газовой фазе

Концентрационные зависимости общей проводимости композитов $\{\text{CaMo(W)O}_4\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5\}$ во многом уникальны: (i) это первая система, где скачок проводимости достигает 5 порядков величины; (ii) в интервале $0 < x < 25$ является чисто ионной; ионный характер проводимости

надёжно подтверждён измерениями $\sigma(aO_2)$ – в указанном интервале общая σ не зависит от aO_2 , что является одним из наиболее надёжных указаний на характер проводимости (рис.4).

Механизм генерации концентрационной зависимости составов данной системы по всей видимости следующий: V_2O_5 , имея низкую поверхностную энергию и высокую поверхностную подвижность (Нойзингер), быстро распространяется по внутренней поверхности зёрен $CaWO_4$, образуя перколяционную связную матрицу, условно обозначенную как $CMo(W):V-s$ ($CMo - CaWO_4$, $CMo - CaMoO_4$, $V - V_2O_5$) Максвелловского типа, обладающую, согласно данным рис.3 и 4., твёрдо-электролитными свойствами. С увеличением концентрации V_2O_5 , последний быстро распространяется по поверхности описанной плёнки $CMo:V-s$, формируя вторую Максвелловскую матрицу состоящую из V_2O_5 . Поскольку последний является высокопроводящим проводником n -типа, то это приводит как к резкому падению вклада ионной проводимости, так и превалированию проводимости обусловленной V_2O_5 , рис.2-3.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России и при поддержке грантов РФФИ 13-03-96114_урал и 14-03-00804_а.

Выражение благодарности. Автор признателен научному руководителю Анимиче И.Е. и консультанту Пестеревой Н.Н. за помощь в постановке задачи, организации эксперимента и обсуждение полученных результатов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИОДА ШОТТКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ (SiC)

Краюшкина Е.Ю.

Россия, Брянский государственный технический университет, senichenkova@mail.ru

Исследования карбида кремния (SiC) как материала для полупроводниковой электроники начались в Ленинграде (С.-Петербурге) с работ О.В. Лосева, которые он проводил в ФТИ им. А. Ф. Иоффе в тридцатых годах прошлого века. С тех пор были разработаны прототипы целого ряда полупроводниковых приборов на основе SiC: диодов Шоттки, полевых транзисторов, УФ фотоприёмников, $p-i-n$ диодов и др. В настоящее время весьма перспективным материалом для изготовления диодов Шоттки (ДШ) является политип $4H-SiC$, который предпочтительнее для силовых полупроводников благодаря большей подвижности электронов.

Подобные ДШ для силовой электроники на основе $4H-SiC$ изготавливаются в промышленных масштабах на отечественных заводах, в частности, на заводе ЗАО «ГРУППА КРЕМНИЙ ЭЛ» (г. Брянск). Очевидно что для развития компонентной базы на основе SiC необходимо изучение и оптимизация такого важного прибора, как ДШ.

В настоящей работе проведено моделирование вольт-амперной характеристики (ВАХ) в прямом направлении для диода Шоттки на основе политипа $4H-SiC$. Для расчета электрических характеристик ДШ применялась термоэмиссионно-диффузионная теория [1], учитывающая электрон-фононное взаимодействие, квантовомеханическое туннелирование носителей через барьер и уменьшение высоты барьера под влиянием сил изображения. В соответствии с классической теорией термоэлектронной эмиссии [1] для прямой ветви вольт-амперной характеристики (ВАХ) зависимость силы прямого тока I от приложенного напряжения V для полупроводников описываются следующей формулой:

$$I = I_o e^{\frac{qV}{nk_B T}} \left(1 - e^{-\frac{qV}{k_B T}} \right) \quad (1)$$

где I_o – ток насыщения [А]; T – температура, [К]; V – приложенное напряжение, [В]; q – элементарный электрический заряд, [Кл]; VR – обратное напряжение, [В]; k_B – постоянная Больцмана, [Дж/К]; n – коэффициент идеальности диода Шоттки.

$$I_o = SA^* T^2 e^{-\frac{\phi_B}{k_B T}} \quad (2)$$

где S – площадь контакта Шоттки, [см²]; A^* – эффективная константа Ричардсона, [А/(К²·см²)]; T – температура, [К]; ϕ_B – эффективная высота барьера Шоттки, [эВ]; k_B – постоянная Больцмана, [Дж/К].

Для компьютерной модели (КМ) ВАХ, концентрации носителей заряда, распределения электрических полей и т.д. решалось электростатическое уравнение Пуассона совместно с уравнениями переноса заряда, связывающими концентрацию носителей заряда и электрическое поле. В частности, предполагали, что в предельном случае статистика Ферми-Дирака может быть аппроксимирована распределением Максвелла-Больцмана, подвижности и коэффициенты диффузии описывались уравнениями Эйнштейна. Итоговая система уравнений имела для компьютерной модели диода Шоттки следующий вид [1]:

$$\nabla(\varepsilon_r \nabla V) = q(n - p - N_D^+) \quad (3)$$

$$\frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{j}_n = -V_n \quad (4)$$

$$\frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{j}_p = -V_p \quad (5)$$

$$\mathbf{j}_n = n\mu_n \nabla E_c + \mu_n k_B T_l \nabla n \quad (6)$$

$$\mathbf{j}_p = p\mu_p \nabla E_v + \mu_p k_B T_l \nabla p \quad (7)$$

$$E_c = -q(V + \chi) \quad (8)$$

$$E_v = -q(V + \chi + E_g) \quad (9)$$

где $\varepsilon_r = 9.7$ – относительная диэлектрическая проницаемость, n, p – концентрация электронов и дырок, $N_D^+ = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ – концентрация донорной примеси, $N_c = 1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ – плотность состояний в зоне проводимости, $N_v = 2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ – плотность состояний в валентной зоне, $E_g = 3.23 \text{ В}$ – ширина запрещенной зоны $4H\text{-SiC}$, \mathbf{j}_n , и \mathbf{j}_p – плотность потока носителей n и p -типа, $\chi = 3.7 \text{ В}$ – сродство электронов, $\mu_n = 800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – подвижность электронов, $\mu_p = 115 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – подвижность дырок в соответствии с данными [2,3]. Граничные условия между металлическими контактами и слоем $4H\text{-SiC}$ и на боковой поверхности цилиндра задавались стандартные для ДШ [1].

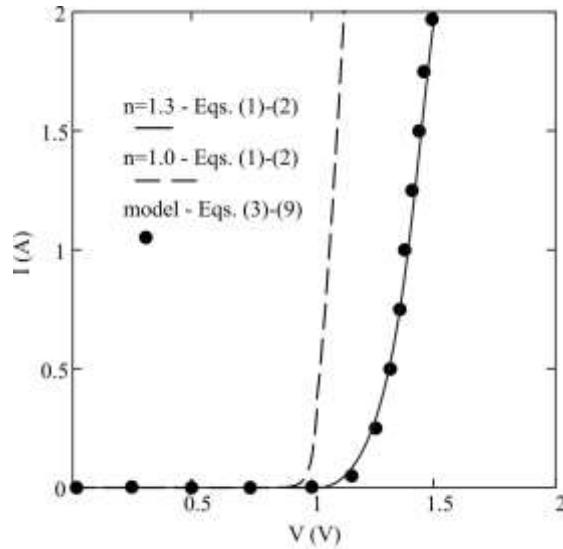


Рис. 1. Прямые ветви вольт-амперной характеристики для $4H\text{-SiC}$ диода Шоттки

Для расчета силы прямого тока I от приложенного напряжения V в рамках теории термоэлектронной эмиссии в соответствии с уравнениями (1) и (2) использовали данные: $A^* = 34.8 \text{ А}/(\text{К}^2 \cdot \text{см}^2)$ – эффективная константа Ричардсона, $T = 298 \text{ К}$ – температура, $\phi_B = 1.4 \text{ эВ}$ – эффективная высота барьера Шоттки в соответствии с данными [3,4]. В качестве модели ДШ использовали цилиндр радиусом $R = 2.54 \text{ мм}$, состоящий из слоя $4H\text{-SiC}$ высотой $h = 254 \text{ мкм}$, контакта Шоттки из Ni и омического контакта. Результаты расчетов в рамках классической теории термоэлектронной эмиссии по уравнениям (1)-(2) и численных расчетов компьютерной модели по уравнениям (3)-(9) представлены на Рис. 1.

Как видно из Рис. 1, результаты компьютерной модели ДШ удовлетворительно описывают ВАХ в прямом направлении Ni/ $4H\text{-SiC}$ ДШ. При этом, в результате сравнения теоретического

анализа и компьютерной моделью ДШ установлено, что высота барьера Шоттки составляет 1.4 эВ при коэффициенте идеальности ДШ n равном 1.3, что примерно соответствует экспериментально наблюдаемому значению для 4H-SiC-диода с Ni контактом Шоттки [3].

Работа выполнена в рамках комплексного проекта при финансовой поддержке Минобрнауки России (договор № 02.G25.31.0201).

Автор выражает благодарность научным руководителям к.ф.-м.н. С.Б. Рыбалка, к.ф.-м.н. А.А. Демидову и к.т.н. В.А. Хвостову за помощь в обсуждении и интерпретации результатов.

Литература:

1. M. Shur. Physics of semiconductor devices, Prentice-Hall Int., New Jersey, 1990.
2. Т.Т. Мнацаканов, Л.И. Поморцева, С.Н. Юрков. Полуэмпирическая модель подвижности носителей заряда в карбиде кремния для анализа ее зависимости от температуры и легирования. // Физика и техника полупроводников, 2001, Т. 35, Вып. 4, С. 406-409.
3. А.С. Потапов, П.А. Иванов, Т.П. Самсонова. Влияние отжига на эффективную высоту барьера и фактор неидеальности никелевых контактов Шоттки к 4H-SiC // Физика и техника полупроводников, 2009, Т. 43, Вып. 5, С. 640-644.
4. J. H. Zhao, K. Sheng and R. C. Lebron-Velilla. Silicon Carbide Schottky Barrier Diode // "SiC materials and devices", ed. by M. Shur, S. Romyantsev and M. Levinshtein, World Scientific, Singapore, 2006, Vol. 1., P. 117-162.

СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_x\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Кружков Д.А.

Россия, Уральский федеральный университет, dimaetk@yandex.ru

В настоящее время остается актуальной проблема поиска катодных материалов для создания ТОТЭ. Особое место среди катодных материалов занимают перовскитоподобные соединения на основе LaMnO_3 . Допируя манганит лантана различными элементами можно добиться улучшения электропроводящих характеристик и химической стабильности по отношению к материалу электролита.

Целью настоящей работы является синтез и исследование структурных и транспортных свойств твердых растворов $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_x\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$. В качестве заместителей были выбраны следующие элементы: в подрешетку La были выбраны ионы Sr^{2+} и Bi^{3+} , в подрешетку Mn вводили ионы Ni^{2+} .

Образцы $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_x\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, где $x=0.1-0.2$, $y=0.0-0.4$ и $x=0.05$, $y=0.0-1.0$ синтезированы с помощью классического твердофазного метода синтеза. Аттестацию полученных образцов проводили с помощью РФА. Соединения, где $x=0.1-0.2$, $y=0.0-0.4$ обладают орторомбической (Пр. гр. $Pnma$) структурой, которая при повышении концентрации NiO переходит в ромбоэдрическую (Пр. гр. $R-3C$). В соединениях с $x=0.2$, где концентрация Ni $y=0.3-0.4$, обнаружена примесная фаза NiO. Соединения, где $x=0.05$, $y=0.0-1.0$, обладают орторомбической (Пр. гр. $Pnmb$), ромбоэдрической (Пр. гр. $R-3C$) и тетрагональной ($P42/ncm$) структурой. При концентрации Ni больше $y=0.5$ наблюдается переход в La_2NiO_4 . Обнаружены примесные фазы на основе Bi_2O_3 и NiO.

На основании данных РФА рассчитаны кристаллографические характеристики. Построены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки.

Методом гидростатического взвешивания определена пористость спеченных брикетов для образцов состава $x=0.1-0.2$, $y=0.0-0.4$ и $x=0.05$, $y=0.0-1.0$, равная 19-28% и 14-34% соответственно. Для образцов состава $x=0.1-0.2$, $y=0.0-0.4$ методом лазерной дифракции установлено распределение частиц порошков по размерам, которое составляет 0.5-20 мкм. Методом растровой электронной микроскопии установлены границы зерен порошков и определен элементный состав исследуемого образца - $\text{La}_{0.86}\text{Bi}_{0.07}\text{Sr}_{0.06}\text{Mn}_{0.69}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_{3\pm\delta}$ по 11 точкам.

Для образцов состава $x=0.1-0.2$, $y=0.0-0.4$ проведено ТГ/ДСК исследование для определения термической стабильности образцов в интервале температур 300-1273К. Образец термически стабилен, фазовых переходов не обнаружено. Исследования магнитных характеристик в интервале температур 2-300К показали, что при температурах ближе к 300К образцы обладают парамагнитными свойствами. При понижении температуры до 2К наблюдается переход от

парамагнитных к ферромагнитным свойствам. Определены температуры Кюри для данных соединений.

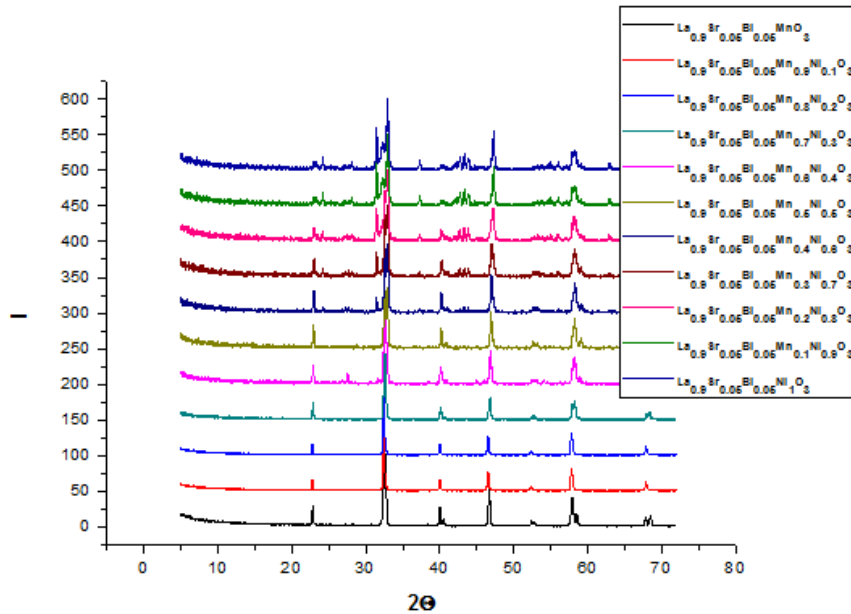


Рис. 1 Дифрактограммы образцов состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ синтезированных в интервале температур 600 - 1200°C

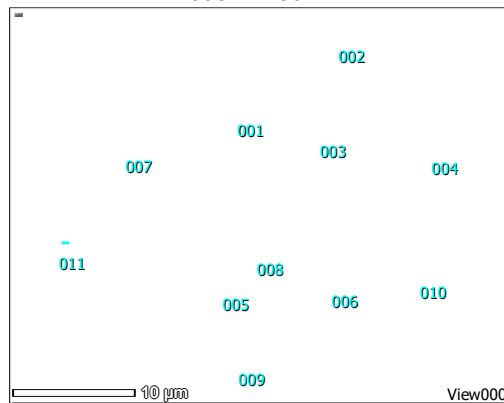


Рис. 2 Микроизображение поверхности образца состава $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$

Благодарности. Автор благодарен своим научным руководителям аспиранту Каймиевой О.С., к.х.н. Буяновой Е.С. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-00390 «Синтез, структура и совместимость сложных оксидов на основе ниобатов и манганитов висмута-лантана»

СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ.

Крылов А.И.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, kai.90@mail.ru

Целью данной работы была разработка технологии спекания керамических материалов на основе ZrO_2 , содержащих фосфаты кальция. Основная проблема получения данных композиционных материалов заключается во взаимодействии ZrO_2 с фосфатами кальция при низких температурах (около 1200 °С) с образованием цирконата кальция. При таких температурах невозможно получить плотные прочные материалы.

Для снижения температуры спекания композиционных материалов было предложено введение спекающих добавок. Исследование спекания проводилось на материалах системы $\text{ZrO}_2 - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфат кальция, ПФК) и ZrO_2 -ГА (гидроксиапатит). Материалы системы $\text{ZrO}_2 - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$,

содержали 0, 20, 40, 60 и 80 масс.% ZrO_2 . В материалах ZrO_2 -ГА количество ZrO_2 составляло 60%. Ожидалось, что для материалов $ZrO_2 - Ca_2P_2O_7$ введение ПФК будет способствовать спеканию ZrO_2 вследствие образования низкотемпературных расплавов. Кроме того, в процессе взаимодействия между ZrO_2 и ПФК образуется биосовместимое кальцийфосфатное соединение – трикальцийфосфат (ТКФ). Для интенсификации спекания в материалы также вводились добавки с температурой плавления около $1150^\circ C$ на основе силиката натрия в количестве до 5 масс.%. Исследование проводили в широком интервале температур от 1100 до $1250^\circ C$. Наиболее плотные и прочные материалы (200 МПа при изгибе) были получены при температуре $1150^\circ C$, состава 60 % $ZrO_2 - 40\%$ ПФК. При увеличении температуры прочность резко снижалась, что являлось следствием взаимодействия между компонентами и образованием непрочной моноклинной фазы ZrO_2 . Уменьшение прочности являлось также следствием увеличения размеров кристаллов. Рост кристаллов диоксида циркония составлял от 200-300 нм до 1-3 мкм, для фосфатов кальция от 1-3 мкм до 3-15 мкм, соответственно при $1150^\circ C$ и при $1250^\circ C$. Проводились также исследования влияния катионных замещений кальция на ионы магния и стронция в количестве 20 и 40 % в материалах состава ZrO_2 -ГА. Показано, что при замещении на магний образуется в основном моноклинная фаза, а при замещении на стронций количество тетрагональной фазы возрастало до 50 %.

По результатам работы были получены прочные кальцийфосфатные материалы с низкой температурой спекания. При этом фазовый состав удалось сохранить за счет применения добавок и специального газового режима.

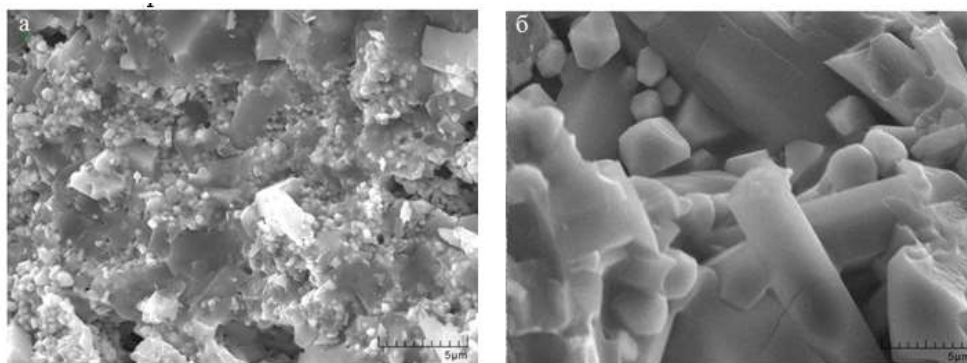


Рис. 1 Композиционный материал состава 60 % $ZrO_2 - 40\%$ ПФК, спеченный при 1150 (а) и $1250^\circ C$ (б)

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Грант No. 14-08-00575а.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В., м.н.с., в.н.с., к.х.н. Шворневой Л.И., м.н.с. Антоновой О.С. и всем сотрудникам лаборатории КKM №20 ИМЕТ РАН.

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ ТИТАНА

Кузнецов К.Б.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ku-zma@yandex.ru

Объектом исследования служили образцы длиной 60 мм и сечением 3.0×0.3 мм, изготовленные из фольги титана марки ВТ1-0. Нитридизацию проводили в атмосфере азота (квалификация "особо чистый") посредством быстрого ($1\ 000^\circ C/мин.$) нагрева [1] до температуры синтеза ($1\ 300 - 2\ 100^\circ C$). Заданную температуру поддерживали в течение 60 мин.

Кинетику насыщения титана азотом определяли по привесу массы образца. Погрешность измерения массы составляла ± 0.0001 г.

Фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA, Thermo Scientific с $\Theta-\Theta$ -геометрией. Дифрактограммы получали с приповерхностного слоя (~ 3 мкм) и поперечного скола образца.

На рис. 1 приведены зависимости привеса массы поглощенного титаном азота от времени процесса для разных температур: ниже температуры плавления титана ($T_{пл.} = 1\ 668\ ^\circ\text{C}$) – 1 300, 1 500 $^\circ\text{C}$; вблизи $T_{пл.}$ – 1 700 $^\circ\text{C}$ и выше $T_{пл.}$ – 2 000 $^\circ\text{C}$.

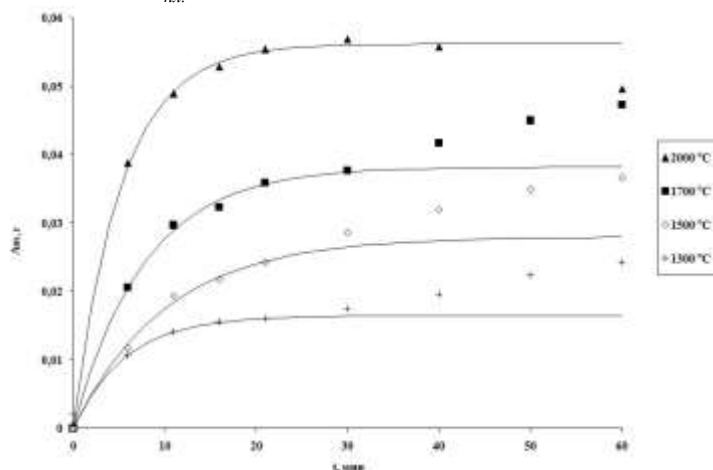


Рис. 1 Зависимость привеса массы поглощенного титаном азота от времени процесса. Линия – расчет, точки – эксперимент.

Из сопоставления экспериментальных и расчетных кинетических кривых для 1 300–1 700 $^\circ\text{C}$ можно выделить два этапа процесса нитридации. На первом этапе (до 20–30 мин.) процесс аппроксимируется экспоненциальной зависимостью $\Delta m = m_0[1 - \exp(-kt)]$. На втором этапе наблюдается значительное отклонение от экспоненциальной зависимости, которое характеризуется линейным законом. При этом экспериментальная зависимость аппроксимируется суммой экспоненциальной и линейной составляющих.

При 2 000 $^\circ\text{C}$ процесс нитридации выходит на насыщение уже на первом этапе, то есть количество поглощенного титаном азота достаточно для образования нитрида стехиометрического состава, и второй этап процесса отсутствует. Начиная с 40 мин. отчетливо проявляется уменьшение привеса массы образца. По причине высокой упругости паров как для нитрида титана, так и для составляющих его компонентов при 2 000 $^\circ\text{C}$ [2] имеет место возгонка нитрида с поверхности образца.

С целью установления природы двухстадийности процесса был исследован фазовый состав образца, полученного в течение 6 мин. при 1 300 $^\circ\text{C}$. На рис. 2 приведены дифрактограммы приповерхностного слоя ($\sim 3\ \mu\text{м}$) (а) и поперечного скола (б) образца. Из них следует, что приповерхностный слой состоит из нитрида состава $\text{TiN}_{0.82}$ ($a = 4.2309 \pm 0.0009\ \text{Å}$). В объеме образца состав двухфазный: ведущая фаза представляет собой твердый раствор азота в титане, сопутствующая фаза – нитрид титана $\text{TiN}_{0.37}$ ($a = 4.210 \pm 0.006\ \text{Å}$).

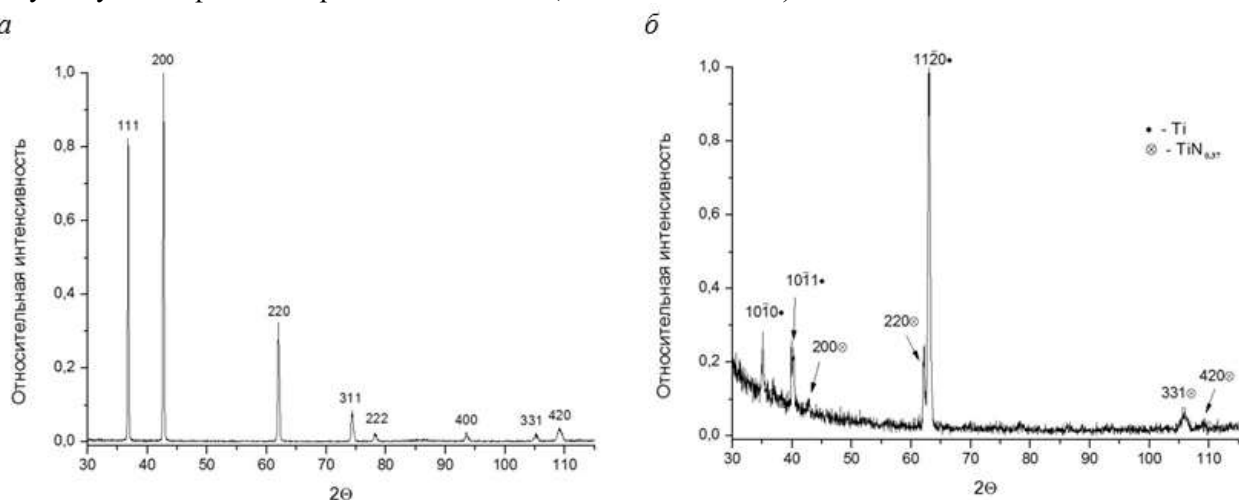


Рис. 2 Рентгеновская дифрактограмма нитризованного в течение 6 мин. при 1 300 $^\circ\text{C}$ образца. а – приповерхностный слой; б – поперечный скол

Заключение. Процесс нитридации титана при температурах $< 2\ 000\ ^\circ\text{C}$ характеризуется двухстадийностью. Первый этап процесса, аппроксимирующийся экспоненциальной зависимостью,

обусловлен поглощением титаном азота с образованием твердого раствора и фазы TiN_x . В дальнейшем развитии процесса (второй этап), когда основной вклад в привес массы образца описывается линейным законом, происходит насыщение нитрида с недостатком по азоту и увеличение содержания азота в нитриде. Существование экспоненциальной зависимости совместно с линейной на втором этапе процесса объясняется наличием в объеме фазы твердого раствора азота в титане, которая может сохраняться локально в форме островков вплоть до 60 мин.

1. Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Получение монолитного нитрида титана // Перспективные материалы. 2008. No. 1. С. 56–59.

2. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. 2-е изд. М.: Металлургия. 1976. 560 с.

За помощь в проведении работы автор выражает благодарность академику РАН Солнцеву К.А., академику РАН Иевлеву В.М., к.т.н Чернявскому А.С., к.х.н Шевцову С.В., Зуфману В.Ю. Ковалеву И.А., Огаркову А.И.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИОННО-ТРАНСПОРТНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО И ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОСОБО ЧИСТОГО КИСЛОРОДА ИЗ ВОЗДУХА

Кульбакин И.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivkulbakin@mail.ru

Особо чистый кислород с содержанием примесей менее 0,0001% - важнейший стратегический продукт, необходимый во многих сферах производства и жизнедеятельности: в медицине, в фармацевтике, в микро- и нанoeлектронике. Цена такого продукта за 1 м³ во многих развитых странах, таких как Великобритания и США, колеблется от 100 до 120 тыс. \$. В целях существенной экономии средств многие высокотехнологичные производства во всем мире оснащены собственными портативными газогенераторами особо чистых газов со встроенными сменными мембранными блоками. Принцип работы такого генератора кислорода состоит в следующем: очищенный воздух под давлением 4-5 бар, предварительно прошедший через систему фильтров грубой и тонкой очистки, попадает в мембранные блоки, нагретые до рабочих температур 800-900 °С, где происходит его газоразделение на чистый кислород и воздух, обедненный по кислороду. При этом чистый кислород, прошедший через мембранные блоки, состоящие из единичных трубчатых или плоскопараллельных мембран, откачивается через систему соединительных элементов конструкций-патрубок (0,001-0,05 бар) и попадает прямо к потребителю. Основным материалом, используемый при создании единичных мембран – перовскиты BSCF или LSCF, демонстрирующие максимальную проницаемость по кислороду среди всех известных на данный момент материалов, функционирующих в интервале рабочих температур 800-900 °С. Однако, такие мембраны испытывают серьезные проблемы, связанные с ухудшением транспортных характеристик в процессе длительной эксплуатации ввиду процессов двойникования и сегрегации примесей на границах зерен, «закарбоначивания» и вспучивания интерфейсов, появления микротрещин при термоциклировании «нагрев-охлаждение», что сопровождается значительным снижением их селективности по кислороду и долговечности. В связи с этим, необходимы новые материалы для более долговечных мембран, лишенные вышеупомянутых недостатков.

Как сообщалось нами ранее, высоких результатов по кислородопроницаемости удалось достичь для мембран составов $In_2O_3 - 48 \text{ мас.}\% Bi_2O_3$ и $NiO - 48 \text{ мас.}\% Bi_2O_3$ со структурой «твердый оксид – оксидный расплав», функционирующих при 850 °С, в которых твердая фаза обладает электронной проводимостью, а расплав – преимущественно проводимостью по ионам кислорода. Однако, оба этих композитных материала имеют недостаточно высокий уровень электронной проводимости ввиду невысокой электронной проводимости чистых In_2O_3 и NiO в сравнении с величиной ионной проводимости расплава на основе Bi_2O_3 . Кроме того, наблюдается недостаточная химическая совместимость материала расплава с конструкционными материалами оснастки мембран (кварц, благородные металлы, корунд). В связи с этим, в рамках предложенной

нами концепции одновременного сосуществования в композите как твердой электронпроводящей, так и расплавленной ионпроводящей фазы, остается по-прежнему актуальным вопрос поиска электропроводящего материала, химически совместимого не только с расплавленным оксидом висмута, но и с материалами оснастки мембранных блоков.

В качестве такого материала в данной работе был впервые предложен оксид кобальта Co_3O_4 , кристаллизующийся в структуре типа шпинели. Выбор этого материала обусловлен следующими причинами: во-первых, он образует с оксидом висмута простую эвтектику в интервале температур свыше 780°C , а значит, схож с исследованными нами ранее материалами ZnO , NiO и In_2O_3 , химически совместимыми с висмутсодержащим расплавом. Во-вторых, при температурах ниже 760°C он образует с оксидом висмута фазу силленита, $\text{Bi}_{88}\text{Co}_3\text{O}_{136}$ ($44\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{Co}_3\text{O}_4$), изоструктурного $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и сосуществующего, согласно фазовой диаграмме состояния системы $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, с оксидом кобальта Co_3O_4 в широком диапазоне составов и температур. Следовательно, поскольку кристаллические структуры $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ схожи по объему элементарной ячейки, при термоциклировании материал мембраны будет лишен растрескивания, характерного для чистого Bi_2O_3 . В-третьих, т.к. в интервале рабочих температур ($780\text{-}850^\circ\text{C}$) Co_3O_4 обладает приемлемой величиной электронной проводимости ($7\text{-}28 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), превышающей ионную проводимость расплава на основе Bi_2O_3 практически на порядок величины, лимитировать процесс массопереноса будет уже ионпроводящий расплав, обладающий максимальной среди всех известных материалов величиной кислород-ионной проводимости. В-четвертых, из литературных данных известно о хорошей каталитической активности 3d-катионов металлов, находящихся в тетраэдрическом поле лигандов с частично заполненным e_g подуровнем. При этом также известно, что нормальная шпинель, в которой кристаллизуется Co_3O_4 , в широком температурном интервале свыше 600°C испытывает постепенное превращение из низкоспинового $t_{2g}^6 e_g^0$ в высокоспиновое состояние $t_{2g}^5 e_g^1$, сопровождающееся стабилизацией Co^{3+} в тетраэдрическом поле атомов кислорода с изменением степени обращенности шпинели Co_3O_4 . Ясно, что такое структурное превращение в Co_3O_4 будет сопровождаться существенным увеличением каталитических свойств (в направлении $[1\ 1\ 1]$ шпинели), необходимых для поверхностно-обменных процессов в мембранных материалах. В-пятых, из литературы известен габитус кристаллитов шпинели с наличием граней в направлениях $[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$ и $[1\ 1\ 1]$, существенно отличающихся как по геометрии поверхности, так и по координации атомов, расположенных в их вершинах. Также известно, что значения поверхностной энергии граней $[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$ и $[1\ 1\ 1]$ в материалах со структурой шпинели существенно различаются, а значит, можно предположить, что и смачиваться расплавом эти грани будут по-разному. Так, судя по высоким величинам поверхностных энергий граней $[1\ 0\ 0]$ и $[1\ 1\ 0]$ нетрудно догадаться, что эти грани будут проявлять большую тенденцию к смачиванию висмутсодержащим расплавом и понижению избыточной поверхностной энергии в системе. С другой стороны, смачивание граней по направлению $[1\ 1\ 1]$ будет гораздо менее энергетически выгодным, т.к. поверхностная энергия грани $[1\ 1\ 1]$ шпинели и висмутсодержащего расплава примерно одинакова по величине. Кроме того, из литературы известно, что грани $[1\ 1\ 1]$ кварца (соединительного элемента конструкций мембран) и $[1\ 1\ 1]$ шпинели также изоструктурны и изоэнергетичны, а следовательно, и химически совместимы. По-видимому, будет наблюдаться структурно-эпитаксиальное срастание материала мембраны с конструкционным материалом оснастки мембраны-кварцем, которое, соответственно, может привести к долговечности мембраны в процессе ее длительной эксплуатации, ликвидирует возможные натечки из-за неплотностей соединений конструкций, а также существенно повысит селективность мембраны. Следовательно, ввиду химической и энергетической совместимости используемых материалов может быть получен неожиданный и крайне интересный результат, заключающийся в инертности материала оснастки мембранного блока-кварца к агрессивному висмутсодержащему расплаву, что позволит решить конструкционные проблемы мало применяемых до настоящего времени высокопроницаемых и высокоселективных мембран на основе Bi_2O_3 .

В связи с вышеизложенным, представляется принципиально возможным подобрать такой состав мембраны на основе композита $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{расплав}$ на основе Bi_2O_3 , для которого грани $[1\ 0\ 0]$ и $[1\ 1\ 0]$ кристаллитов шпинели будут смочены, а грани $[1\ 1\ 1]$ и материал оснастки-кварц останутся практически не смоченными. Вычислив соотношение площади поверхности граней $[1\ 1\ 1]$ к общей поверхности всех граней шпинели, можно сказать, что доля всех смоченных расплавом граней в композите не должна превышать $80\text{-}85\%$. С другой стороны, необходимо, чтобы доля жидкой фазы в композите была как можно выше, т.к. процесс массопереноса в мембране будет лимитироваться переносом ионов кислорода в расплаве. Таким образом, объемная доля жидкой ионпроводящей

фазы в композите Co_3O_4 – расплав на основе V_2O_5 должна составлять не более 25-30%. При этом для каждой различной системы конкретный состав необходимо подбирать эмпирически, т.к. параметры смачивания (краевой угол смачивания, вязкость расплава, его состав, поверхностное натяжение границы раздела «твердое тело-газ» и «жидкость-газ») могут отличаться, т.к. зависят не только от температуры, но и от варьируемой величины парциального давления кислорода в газовой смеси.

Так, в настоящей работе было показано, что мембранный материал Co_3O_4 – 36 мас.% V_2O_5 со структурой «твердый оксид – оксидный расплав» демонстрирует при рабочих температурах 790 – 850 °С (объемная доля расплавленной фазы \approx 30%) высокую амбиполярную проводимость 0,65-0,85 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, число переноса ионов кислорода 0,105–0,045, высокий коэффициент кислородопроницаемости $1,7-2,5\cdot 10^{-8}$ моль·см⁻¹·с⁻¹, сравнимый по порядку величины с мировыми аналогами, селективность кислорода по отношению к азоту свыше 10^5 , существенно превышающую мировые аналоги, обладает химической совместимостью с конструкционным материалом оснастки-кварцем, что позволяет его эффективно использовать в современных мембранных блоках для концентрирования особо чистого кислорода из воздуха. В дальнейшем планируются ресурсные испытания данного материала на долговечность в условиях эксплуатации при 790 – 850 °С в течение 1000 ч.

Автор выражает благодарность зав. лаб. № 31 функциональной керамики ИМЕТ РАН д.-ф.м.н. Белоусову В.В. за ценные замечания и всестороннее обсуждение работы, а также пом. зав. лаб. № 31, в.н.с., к.х.н. Федорову С.В. за помощь и дружеские советы. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-19-10608 «Расплавно-оксидные мембраны: материалы, свойства, применение».

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ ФОРМОВАНИЕМ ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ

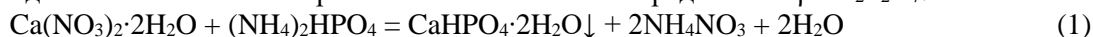
Мухин Е.А.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, emukhin@lenta.ru

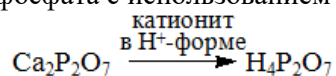
Создание неорганических материалов для искусственных костных имплантатов — одно из важнейших направлений развития современного медицинского материаловедения. В настоящее время одним из наиболее перспективных является регенеративный подход лечения костной ткани с применением биорезорбируемых керамических материалов. Данный подход предполагает постепенное замещение материала имплантата растущей костной тканью. При этом сам материал играет роль опоры и источника элементов фосфора, кальция и магния для восстановления утраченной ткани. Разработка новых видов керамики на основе фосфатов кальция с мольным соотношением $\text{Ca/P} \leq 1,5$ расширит основу для продвижения регенеративного метода лечения. Снижение соотношения Ca/P позволит повысить растворимость материалов на основе фосфатов кальция.

Целью данной работы является получение керамических материалов с низкой температурой обжига/спекания в системе $\text{CaO} — \text{P}_2\text{O}_5$, содержащих фазу пирофосфата кальция.

Синтезирован прекурсор фазы пирофосфата кальция — дигидрат гидрофосфата кальция (брушит) $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (реакция 1). Полученный порошок обжигали в течение 2 часов при 700°С (реакция 2). По данным РФА состав порошка после обжига был представлен $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



Для получения керамических материалов подготовлены высококонцентрированные суспензии (пасты) из пирофосфата кальция. В качестве дисперсионной среды использовали кислоту, синтезированную из исходного полифосфата с использованием ионного обмена.



При формовании с использованием вибрации соотношение твердая фаза/жидкая фаза варьировали от 0,675 до 0,825 г/мл, концентрация кислоты составляла 0,5 М. Возможно, что при взаимодействии $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ образуется дигидропирофосфат кальция $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Однако, по данным РФА фазовый состав образцов после формования был представлен пирофосфатом кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Полученные объемные образцы подвергали обжигу в интервале температур 700 – 1000 °С.

Данные РФА показали, что фазовый состав керамики после обжига в интервале температур 700 – 1000 °С был представлен β -Ca₂P₂O₇ и Ca₃(PO₄)₂.

Установлено, что в результате обжига в интервале температур 900 – 1000 °С линейная усадка образцов составила 15 – 30%, что не является характерным для керамики на основе порошка пирофосфата кальция, не содержащего спекающих добавок. Таким образом, пирофосфорную кислоту, полученную с помощью ионного обмена, можно рассматривать в качестве добавки, понижающей температуру спекания керамики на основе пирофосфата кальция.

В настоящей работе предложен способ получения керамики с пониженной температурой спекания на основе порошка пирофосфата кальция с использованием формования из высококонцентрированных суспензий, содержащих пирофосфат кальция как прекурсор основной фазы и пирофосфорную кислоту в качестве спекающей добавки.

Научный руководитель: к.т.н, с.н.с. Химического факультета МГУ Сафронова Т.В.

МЕЗОПОРИСТЫЙ TiO₂ В КАЧЕСТВЕ КОНТЕЙНЕРА ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Оводок Е.А.

Республика Беларусь, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
Минск, ovodok@bsu.by

Исследование направлено на создание функционального материала на основе фотохимически активного TiO₂, характеризующегося мезопористой структурой и высокой адсорбционной емкостью. Оценена способность материала выступать в качестве «резервуара» для красителей и люминофоров.

Формирование структуры диоксида титана изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), инфракрасной спектроскопии (ИК). Удельную поверхность определяли по физической адсорбции азота методом БЭТ. Провели исследование зависимости ζ-потенциала частиц TiO₂ от pH раствора. Адсорбционную емкость порошка TiO₂ исследовали по отношению к красителю Родамину Б.

Мезопористый порошок TiO₂ синтезировали окислением TiC азотной кислотой при нагревании. Полученный порошок прогревали при 200 °С и 400 °С на воздухе и 400 °С в аргоне. Структурные характеристики образцов представлены в таблице 1.

Дифрактограммы прогретых образцов показывают образование фазы анатаза. Помимо фазы анатаза, рентгеноаморфная фаза наблюдается в образце, прогретом при 200 °С на воздухе. Размер кристаллитов (ОКР), рассчитанный из рентгенограмм, увеличивался в 2 раза при повышении температуры прогрева от 200 °С до 400 °С. По данным БЭТ образцы имеют мезопористую структуру и высокоразвитую поверхность. При увеличении температуры прогрева от 200 °С до 400 °С наблюдается уменьшение площади поверхности и объема пор в 2,5 и 1,5 раза соответственно (см. таблицу 1). Данные СЭМ исследования показали, что порошки состоят из агломератов частиц ($d = 2\text{--}10$ мкм) с развитой поверхностью. (Рис. 1).

Таблица 1.
Структурные характеристики синтезированных образцов

T, °C	Фаза	ОКР, нм	S, м ² /г	d _{ср} , нм	V _{пор} , см ³ /г
200, воздух	Анатаз, РФ*	3,9	353	3,4	0,300
400, воздух	Анатаз	7,4	135	5,5	0,185
400, аргон	Анатаз	7,5	125	6,2	0,193

*РФ – рентгеноаморфная фаза

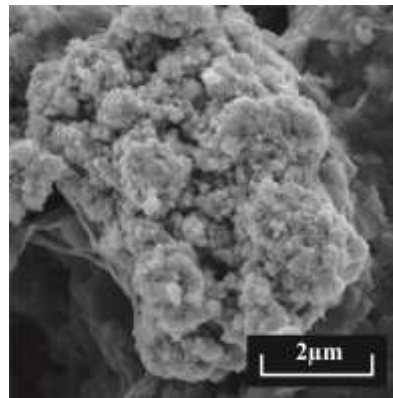


Рис. 1. Снимок СЭМ образца TiO₂ прогретого при 200 °С на воздухе.

По данным ИК спектроскопии на поверхности образца, прогретого при 200 °С, наблюдаются нитратные и нитратные группы с различной координацией на поверхности оксида титана. Линии

при 1408 cm^{-1} и 1120 cm^{-1} относятся к колебаниям нитритных групп. Поглощение в области $1645\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$ и линии при 1537 , 1267 , 1095 cm^{-1} обусловлены колебаниями моно- и бидентатно координированных нитратных групп. Прогрев при $400\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе приводит к удалению нитратных групп с поверхности. Прогрев при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в аргоне вызывает удаление нитратных групп и появление карбонатно-карбоксилатных групп (линии поглощения при 1382 , 1437 , 1529 cm^{-1}). Во всех образцах наблюдается деформационное колебание адсорбированной воды (1630 cm^{-1}) (Рис. 2 а).

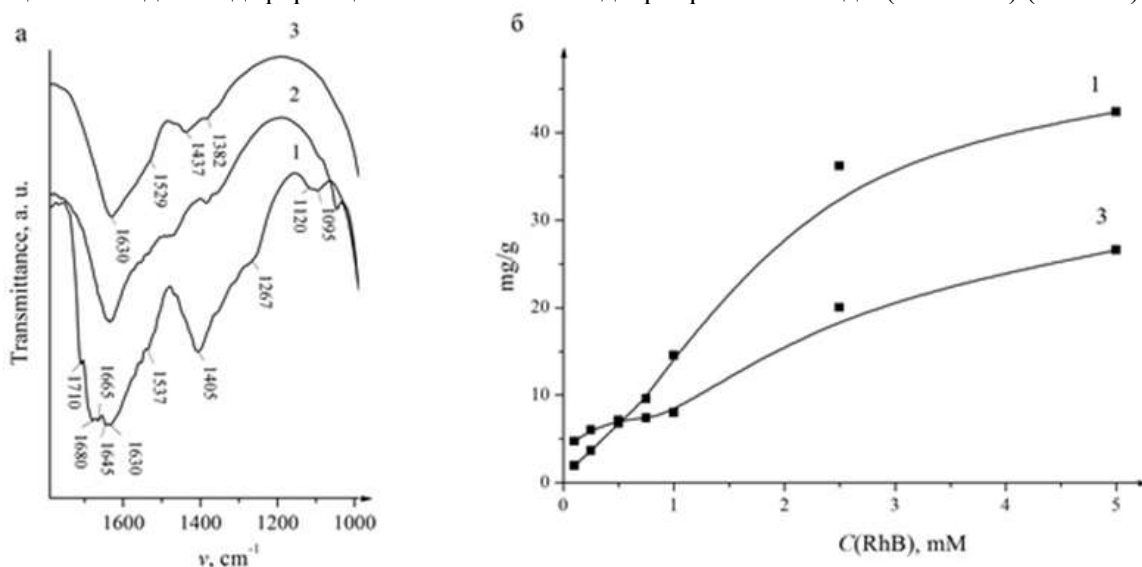


Рис. 2. Фрагменты ИК спектров (а) и адсорбционная емкость по отношению к Родамину Б (б) образцов TiO_2 , прогретых при $200\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе (1), $400\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе (2) и $400\text{ }^\circ\text{C}$ в аргоне (3) (образец 2 не адсорбирует Родамин Б).

Наличие различных групп на поверхности TiO_2 обуславливает изменение заряда поверхности частиц. Точка нулевого заряда TiO_2 зависит от способа получения порошка и находится в области рН 5,5 – 6,5. Точка нулевого заряда синтезированных частиц TiO_2 , прогретых при $200\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, находится при рН 3,5. Прогрев при $400\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе приводит к её смещению до рН 5, а после прогрева в аргоне точка нулевого заряда наблюдается при рН 4,5. Таким образом, присутствие на поверхности TiO_2 нитрат-нитритных и карбонатно-карбоксилатных групп смещает точку нулевого заряда в сторону меньших значений рН и увеличивает величину отрицательного заряда частиц при более высоких значениях рН, что, в свою очередь, влияет на адсорбционную способность частиц.

Проведено исследование адсорбционной емкости синтезированных порошков по отношению к положительно заряженному красителю Родамину Б (Рис. 2 б). Согласно полученным данным максимальное количество красителя адсорбируется на поверхности образца TiO_2 прогретого при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и составляет 43 мг/г, на порошке, прогретом при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в аргоне, адсорбируется до 25 мг/г, на порошке, прогретом при $400\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, адсорбция не происходит.

Из представленных данных следует, что адсорбционная емкость синтезированных образцов TiO_2 определяется, с одной стороны, удельной поверхностью, с другой стороны, состоянием поверхности: наличием связанных нитрат-нитритных или карбонатно-карбоксилатных групп. Порошок, прогретый при $200\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, обладает наибольшей удельной площадью поверхности, его поверхность модифицирована нитритными и нитратными группами и он показывает наибольшую адсорбционную емкость по отношению к Родамину Б. Это позволяет использовать данный порошок в качестве контейнера для положительно заряженных молекул в составе «умных» защитных покрытий сенсорного типа, позволяющих контролировать длительность УФ воздействия на объект.

Выражаю благодарность за помощь в проведении научно-исследовательской работы руководителям: ведущему научному сотруднику, доценту, к.х.н. Ивановской Марии Ивановне и ведущему научному сотруднику, к.х.н. Позняку Сергею Кондратьевичу.

Работа выполнена за счет средств международного проекта 645662 – SMARCOAT – H2020-MSCA-RISE-2014 европейской программы «HORIZON-2020».

ЭФФЕКТ ОБЛУЧЕНИЯ НИТРИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА

Огарков А.И.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ogarkov_al@rambler.ru

Цель работы – установление структурно-морфологических изменений в результате облучения высокоэнергетическими ионами ксенона образцов нитридов Ti, Zr и Hf.

Процесс нитридации титана осуществляли при 1 700°C, циркония и гафния – при 2 000°C в течение 60 мин.¹ В качестве заготовок использовали ленты длиной 60 мм и сечением 3.0 мм × 0.5 мм, изготовленные из фольги титана ВТ1-0 (ГОСТ 19807-74), циркония Э-110 (ТУ 95.166-83) и гафния ГФИ-1 (ГОСТ 22517-77). Облучение ионами $^{24}\text{Xe}^{136}$ (энергия 167 МэВ до флюенса 5.3×10^{14} см⁻², температура 20±25°C, суммарное время облучения – 10 суток) проводили на ускорителе ИЦ-100, входящем в состав циклотронного комплекса Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна). Использование иона ксенона с данной энергией, не являющегося радиоактивным, позволяет имитировать образование осколков деления урана.

Фазовый состав. Фазовый состав компактных образцов нитридов Ti, Zr и Hf после облучения практически не изменяется, параметр кристаллической решетки сохраняется.

Морфология свободной поверхности и поверхности поперечного скола. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения свободной поверхности образца TiN_x до облучения (а), после облучения (б) и поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя (в), из которых следует, что в результате облучения увеличивается открытая пористость приповерхностного слоя. Судя по кристаллографической огранке пор можно сделать заключение о том, что структурная релаксация, инициированная облучением, завершена.

РЭМ-изображения поверхности поперечного скола облученного образца HfN_x (рис. 2) свидетельствуют об аналогичном проявлении эффекта облучения: радиационное стимулирование образования вакансий и их коалесценция с последующим ограничением пор. Поверхность открытых пор имеет более совершенное ограничение. Размер пор, характерный для HfN_x, на порядок величины больше, чем для TiN_x.

На рис. 3 приведены РЭМ-изображения поверхности поперечного скола образца ZrN_x до облучения (а), свободной поверхности после облучения (б) и поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя (в). Из них следует примерно равная плотность пор для исходного и облученного образцов. Размер пор, характерный для облученного ZrN_x, больше, чем для необлученного образца. Это можно объяснить тем, что образующиеся в результате облучения вакансии диффундируют к уже имеющимся порам, и образование новых пор практически не происходит.

На рис. 4 представлено ПЭМ-изображение "cross-section" образца ZrN_x после облучения. Электронограмма выделенного участка характеризует ориентацию кристаллита осью <110> перпендикулярно поверхности образца (плоскость изображения (001)). Поры, в основном, сосредоточены в зоне свободной поверхности образца. Изгибные контуры экстинкции свидетельствуют о напряженном состоянии. В приповерхностной области образца (рис. 5) выявлены границы зерен (а) и ряды дислокаций, образующие границы субзерен (б).

На рис. 6 представлено ПЭМ-изображение высокого разрешения облученного образца ZrN_x. Наблюдаемые локальные нарушения трансляционной симметрии могут быть следствием облучения. Плотность нарушений порядка 10¹¹ см⁻² при толщине исследуемого образца 5÷10 нм. Недислокационный характер наблюдаемых нарушений в отличие от наблюдаемых в необлученных образцах ZrN_x² позволяет связать их природу с воздействием высокоэнергетических ионов ксенона.

¹ Патент на изобретение RU 2337058. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН). – 2008.

² Кузнецов К.Б., Шашкеев К.А., Шевцов С.В., Огарков А.И., Третьяков Н.Н., Саприна М.П., Костюченко А.В., Чернявский А.С., Иевлев В.М., Солнцев К.А. Структура и твердость керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридации циркониевой фольги // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 893-900.

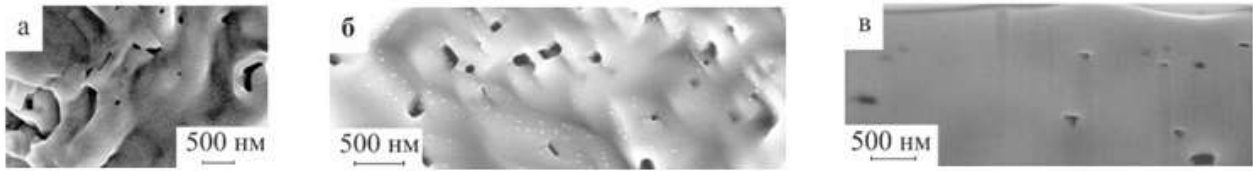


Рис. 1 РЭМ-изображения свободной поверхности образца TiN_x до облучения (а), после облучения (б) и поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя (в)

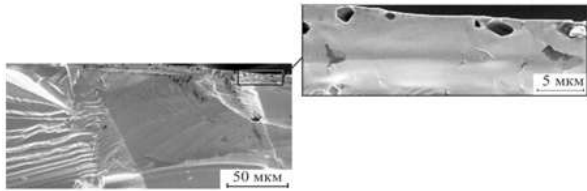


Рис. 2 РЭМ-изображения поверхности поперечного среза облученного образца HfN_x .

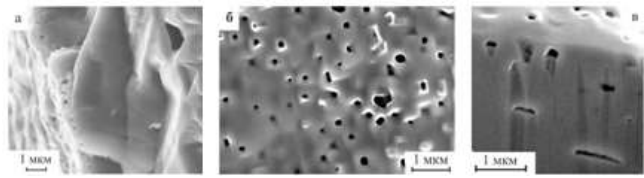


Рис. 3 РЭМ-изображения поверхности поперечного среза образца ZrN_x до облучения (а), свободной поверхности после облучения (б) и поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя (в).

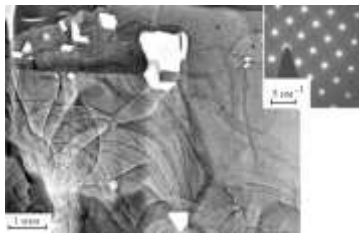


Рис. 4 ПЭМ-изображение "cross-section" образца ZrN_x после облучения.

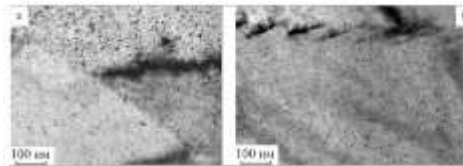


Рис. 5 ПЭМ-изображения "cross-section" приповерхностной области образца ZrN_x после облучения.

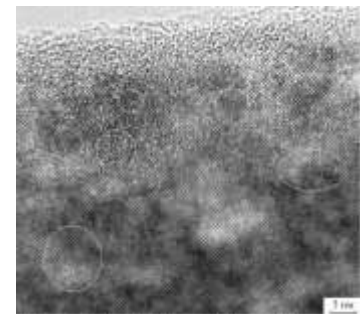


Рис. 6 ПЭМ-изображение высокого разрешения облученного образца ZrN_x (выделены области с нарушением трансляционной симметрии).

Заключение

Эффект облучения нитридов титана и гафния проявляется в образовании нано- и микропор в приповерхностном слое образцов.

Для приповерхностного слоя необлученных и облученных образцов нитрида циркония характерна нанопористость. Наличие пор в необлученных образцах ZrN_x , по-видимому, дает возможность структурной релаксации без образования дополнительного количества пор при облучении. Размер пор, характерный для облученного ZrN_x , больше, чем для необлученного образца. Методом высокоразрешающей ПЭМ в облученных образцах ZrN_x выявлены локальные нарушения кристаллической структуры недислокационного характера, природа которых связана с воздействием высокоэнергетических ионов ксенона.

Благодарность

Автор выражает благодарность академику РАН Иевлеву В.М. (Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва), академику РАН Солнцеву К.А., канд. технич. наук Чернявскому А.С., канд. химич. наук Шевцову С.В., канд. химич. наук Кузнецову К.Б., Ковалеву И.А. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва) и канд. химич. наук Нечаеву А.Н. (Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна) за помощь в проведении исследовательской работы и интерпретации результатов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbGeO}_3$: ЭВОЛЮЦИЯ ОТКЛИКА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ РЕЛАКСОРНОГО К КЛАССИЧЕСКОМУ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМУ СОСТОЯНИЮ

Павелко А.А.

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, aapavelko@svedu.ru

Изучение дисперсионных свойств керамик многокомпонентной системы твердых растворов (ТР) на основе хорошо известных бинарных систем $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС, PZT) (классические сегнетоэлектрики, СЭ), $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) (СЭ – релаксоры) дало возможность рассчитать степень диффузности $\gamma_{\text{дифф.}}$ и меру размытия δ_γ , характеризующие размытие фазового перехода (ФП) и степень отклонения хода зависимости диэлектрической проницаемости при ФП от закона Кюри-Вейсса. Это позволило поставить пропорциональное соотношение базовых бинарных систем PMN-PT и PZT в исследуемой системе в соответствии с характером проявления СЭ свойств ее ТР: СЭ-релаксоры (СЭР), СЭ с размытым ФП (РФП), классические СЭ (КСЭ).

Исследование поведения электрофизических параметров ТР многокомпонентной системы при воздействии сильных постоянных смещающих электрических полей подтвердило принятую выше классификацию. Всё это позволило определить концентрационные области локализации ТР, проявляющих различные СЭ свойства, спрогнозировать наличие указанных свойств ТР из неисследованных областей и представить их на фазовой диаграмме системы (рис. 1).

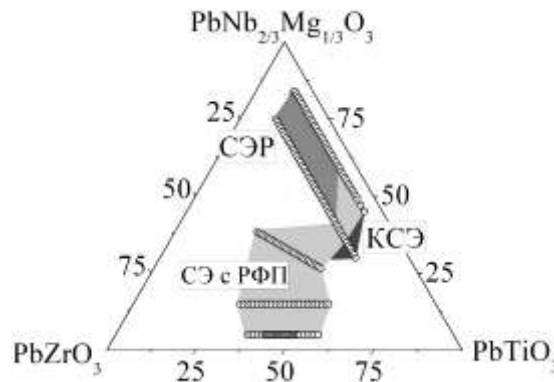


Рис. 1 Фазовая диаграмма системы $\text{PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbGeO}_3$, цветом выделены концентрационные области локализации ТР, проявляющих различные СЭ свойства

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: грант Президента РФ № МК-3232.2015.2 «Фазовые состояния, магнитоэлектрический эффект, пьезо- и диэлектрические свойства многокомпонентных сред с различным характером проявления сегнетоэлектрической и магнитной активности»; проекты базовой и проектной частей гос. задания № 1927 «Структура, фазообразование и макроотклики в функциональных нецентросимметричных материалах на основе многокомпонентных нетоксичных сред с высокой степенью поглощения электромагнитных волн СВЧ диапазона, характеризующихся особыми электрическими, магнитными и сегнетоэластическими свойствами (моно-, поликристаллы, низко- и наноразмерные гетеросистемы, фононная керамика, композиты), № 213.01-2014/012-ВГ «Неупорядоченные системы с ионами 3d-металлов: фазовые состояния твердых растворов, структура кластерных, доменных комплексов и наноразмерных областей, проявляющих пьезоэлектрический и магнитоэлектрический эффекты. Новые материалы для энергонезависимых устройств памяти произвольного доступа» и № 3.1246.2014/К «Сложнооксидные пространственно-неоднородные структуры с наномасштабными дисторсиями: от плазменной «пыли»-к интеллектуальным материалам».

ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИЙ NiO – 30 МАС.% Ag – 40 МАС. % Vi_2O_3 НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРМЕТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

Петров П.Г.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, petrov.p.g@mail.ru

Неорганические материалы со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью представляют большой интерес в связи с возможностью их использования в качестве рабочих элементов различных электрохимических устройств, таких как сепараторы газов, топливные элементы и электролизеры, а также ионно-транспортные мембраны (ИТМ) для высокоселективного концентрирования кислорода из газовых смесей, парциального окисления углеводородов. Среди всех ранее изученных материалов с высокой проводимостью по ионам кислорода оксидные системы на основе Vi_2O_3 обладают наибольшим уровнем ионной проводимости и демонстрируют максимальную кислородопроницаемость, поэтому представляют предметный интерес для изучения.

Так, ранее были в лаборатории № 31 функциональной керамики ИМЕТ РАН были получены материалы NiO - Vi_2O_3 и In_2O_3 - Vi_2O_3 со структурой «твердый оксид – расплав», в которых был достигнут высокий уровень селективной кислородопроницаемости, показана возможность их использования в качестве ИТМ. Однако, данные материалы способны функционировать в качестве ИТМ лишь при 820 - 900°C, что не очень выгодно по экономическим соображениям. Кроме того, было показано, что электронная проводимость этих материалов недостаточно высока, поэтому актуален вопрос как понижения температур работы этих мембран, так и существенного повышения электронной проводимости при сохранении высоких показателей по ионной. В связи с этим, введение химически совместимого серебра, обладающего максимальным уровнем электронной проводимости среди всех известных материалов, в состав данных композитов, способно как понизить температуру появления в системе расплавленной ионпроводящей фазы, так и существенно увеличить уровень электронной проводимости, а также скорость процессов поверхностного обмена кислорода на интерфейсах мембран. Ранее в лаборатории был рассмотрен вопрос выбора составов порошковых композиций на основе NiO - Ag - Vi_2O_3 для получения на их основе керметов, обладающих высокой смешанной ионно-электронной проводимостью и кислородопроницаемостью при 750 - 800 °C. Было показано, что для достижения связности как по электрон-, так и по ионпроводящей фазе оптимальным является состав NiO – 30 мас.% Ag – 40 мас.% Vi_2O_3 . В связи с этим, целью данной работы было рассмотрение роли предыстории синтеза порошковых композиций данного состава на транспортные свойства (электропроводность, число переноса ионов кислорода и кислородопроницаемость) керметов, получаемых на их основе.

Порошковые композиции получали тремя способами:

- 1) механическим смешением оксидов металлов в планетарной мельнице Pulverisette 7 в спирте в течение 30 минут с последующей сушкой при 120 °C для удаления спирта и влаги;
- 2) путем сжигания глицерин-нитратных комплексов соответствующих металлов при 400 °C на воздухе;
- 3) осаждением из растворов нитратов соответствующих металлов при добавлении избытка щелочи с последующей прокалкой образующихся гидроксидов при 600 °C.

По данным рентгенофазового анализа было найдено, что при синтезе способом 2 в качестве побочного продукта реакции образуется карбонат висмута $\text{Vi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, разлагающийся, по данным термогравиметрического анализа, при 630-640 °C. Бесспорно, это нежелательный продукт реакции, т.к. при формировании кермета на его основе с разложением карбоната висмута образуются нежелательные поры, которые при залечивании будут способствовать существенной рекристаллизации серебра, сопровождающейся ухудшением связности электронпроводящей фазы в кермете.

С другой стороны, при синтезе порошка методом 3 на рентгенограмме наблюдается присутствие значительного количества нитрата висмута ViONO_3 , разлагающегося, по данным термогравиметрии, при 680 °C, вблизи температуры плавления двойной эвтектики в системе Ag – Vi_2O_3 , что также нежелательным образом сказывается на качестве кермета ввиду существенного порообразования с последующей рекристаллизацией серебра, ухудшающей перколяцию в композите. Таким образом, показано существенное влияние способа синтеза порошков на транспортные свойства материалов на их основе. При этом наилучшую кислородопроницаемость при 800 °C ($2,3 \cdot 10^{-8}$ моль·см⁻¹·с⁻¹) показал образец, полученный керамическим методом синтеза.

Автор благодарит научных руководителей: зав. лаб. № 31 функциональной керамики, д.ф.-м.н. Белоусова В.В. и к.х.н., н.с. лаб. № 31 Кульбакина И.В. за помощь в обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-06296-а «Керметные катодные материалы для среднетемпературных топливных элементов».

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗУЮЩЕЙ ФАЗОЙ

Синолиц А.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mighty-mouser@yandex.ru

Применение композиционных материалов на основе алмаза с металлической связующей фазой позволяет существенно повысить производительность инструмента как при механообработке цветных сплавов и волокнистых композиционных материалов, так и разработке нефтяных и газовых месторождений, поэтому композиты на основе алмаза все более активно вытесняют «классический» твердосплавный инструмент в данных отраслях промышленности [1]. Известно, что сверхтвердые композиты на основе алмаза имеют наибольшую твердость. Однако при механической обработке чугунов, сталей и сплавов, содержащих железо, никель и кобальт, происходит реакция на границе резания обрабатываемый материал - режущая кромка, что приводит к катастрофическому износу алмазного инструмента [2]. Алмаз обладает более низкой термостойкостью по сравнению с другим сверхтвердым материалом - кубическим нитридом бора. Так, окисление алмаза на воздухе при нормальном давлении начинается при 600 °С, а обратный переход в графит - около 900 °С, в то время как кубический нитрид бора стабилен при более высоких температурах и обладает высокой химической инертностью и стойкостью к окислению [1].

Проблемы применения алмазного инструмента возникают и в добывающей отрасли, хотя его значительное превосходство по сравнению с твердым сплавом не вызывает сомнений. Так, коммерчески доступные алмазно-твердосплавные вставки для бурового инструмента имеют низкую термостойкость из-за входящей в состав композита связующей металлической фазы - кобальта. Необходимо отметить, что кубический нитрид бора в данной отрасли практически не применяется, хотя на мягких породах, содержащих железо и никель, можно получить целый ряд преимуществ от применения таких композитов как по сравнению с алмазом, так и твердым сплавом [3].

На сегодняшний день актуальной задачей является разработка технологии получения новых композиционных материалов на основе алмаза с металлической нанокаталитической связующей фазой и добавками тугоплавких компонентов, которые имеют повышенную химическую и термическую стойкость. Целью данной работы является разработка модифицированных составов композиционного материала на основе алмаза с введением наноразмерных каталитических добавок металлов и иных тугоплавких компонентов, а также подбор термобарических параметров спекания с целью улучшения его эксплуатационных характеристик по сравнению с существующими композитами на основе алмаза с кобальтовой связкой.

Список литературы:

1. Sergio Neves Monteiro, Ana Lúcia Diegues Skuryb, Márcia Giardinieri de Azevedob, Guerold Sergueevitch Bobrovitchii «Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material» - an overview //jmr&t, 2013;2(1):68-74;
2. S. Anokhin, S. S. Strel'nikova, E. V. Kukueva, A. N. Shipkov, V. V. Tkachenko, and S. M. Nikitenko «Properties of large-size superhard composite blanks based on cubic boron nitride» //Steklo i Keramika, No. 8, pp. 26-29. August, 2015;
3. S. M. Nikitenko, A. V. Kol'ba, A. S. Anokhin, and E. V. Kukueva «Prospects of using superhard materials and wear-resistant alloys for rock-breaking tools» //Steklo i Keramika, No. 12, pp. 27 - 34, December, 2015.

Автор выражает благодарность к.т.н. Анохину А.С. (ИМЕТ РАН), к.т.н. Стрельниковой С.С. (ИМЕТ РАН), к.т.н. Филоненко В.П. (ИФВД РАН), д.х.н., проф., Михайличенко А.И. (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Смирнов С.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
serega_smirnov92@mail.ru

Материалы из диоксида циркония нашли применение в качестве особо ответственных элементов конструкций в машиностроении, авиакосмической технике, а также в медицине, что связано с уникальным сочетанием свойств – высокой механической прочностью, химической стойкостью и износостойкостью [1,2].

Недостатком данных материалов является высокая температура спекания 1700-1750 °С. Таким образом, такие материалы возможно получить только с использованием дорогостоящего специального оборудования.

Несмотря на множество исследований по получению керамических материалов на основе диоксида циркония, в литературе практически отсутствуют публикации по использованию добавок, образующих расплавы. Использование таких добавок могло способствовать существенному снижению температуры спекания и формированию мелкокристаллических или нанокристаллических материалов.

В данной работе проводились исследования влияния комплексных добавок, образующих низкотемпературные расплавы, на температуру спекания, микроструктуру, фазовый состав и механические свойства диоксидциркониевой керамики.

Использовали 2-х и 3-х компонентные добавки, образующие расплавы на основе силикатов щелочных металлов с температурой плавления от 1000 до 1400 °С [3, 4].

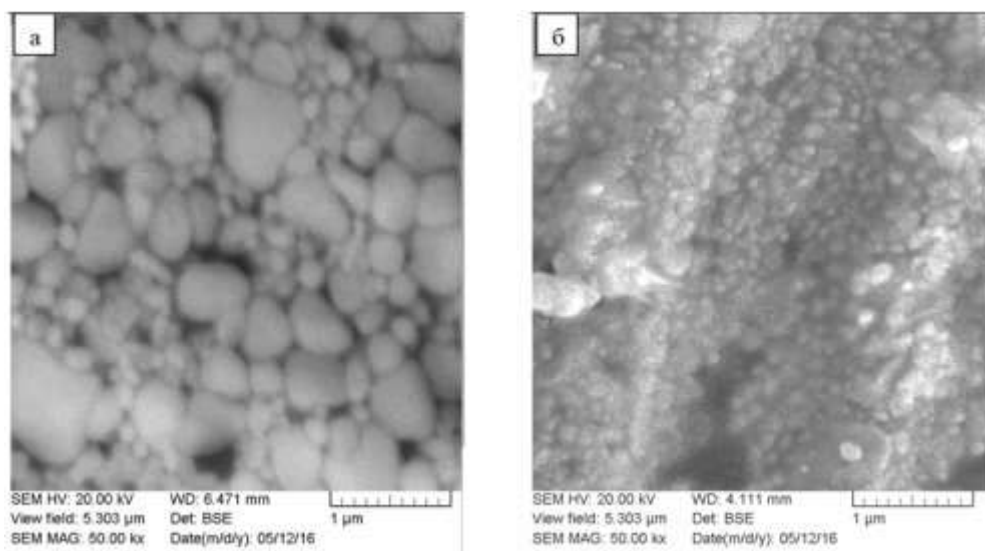


Рис. 1 Микроструктура керамических образцов, спеченных при 1350 °С, в которых материалы содержат добавки на основе, а - силиката лития, б - силиката калия.

Спекание проводили в широком диапазоне температур: от 1000 до 1350 °С, с различными выдержками при конечной температуре. С нулевой пористостью материалы были получены при 1350 °С. Наиболее эффективные спекающие добавки содержали силикат лития. Однако наибольшую прочность (380 МПа при изгибе) показали материалы, содержащие комплексную добавку на основе силиката калия. Это объясняется формированием наиболее мелкодисперсной структуры (рис. 1). Была выявлена тенденция влияния щелочных оксидов на размер кристалла диоксида циркония.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Грант No. 16-38-00686.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В., в.н.с., к.х.н. [Шворневой Л.И.], асп. Баикину А.С., м.н.с. Антоновой О.С. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, Ю.М. Мосин, Б.С. Скидан // учеб. пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериаль», 2011. – 496 с.

2. Barry C.C., Grant N.M. Ceramic Materials: Science and Engineering. – Springer, 2007. – 716 p.

3. Барзаковский В. П., Лапин В. В., Бойкова А. И., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск четвертый. Тройные окисные системы. Изд. «Наука», 1974, 1-514.

4. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н., Бойкова А. И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. Изд. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1972, 1—448.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ ФОСФАТОВ И СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ Солоненко А.П.

Россия, ГБОУ ВПО ОмГМУ Минздрава России, annsolenko@gmail.com

В последнее время все большее внимание исследователей уделяется вопросам создания и возможности применения в травматологии, ортопедии, челюстно-лицевой хирургии, стоматологии материалов, включающих два или более различающихся по физическим и/или химическим свойствам компонента. Наиболее распространены и активно изучаются композиты на основе фосфатов кальция (ФК), в частности гидроксиапатита (ГА). Последний ввиду (кристалло-)химического подобия минеральному веществу костной ткани рассматривается как идеальный синтетический аналог биоапатита. Однако, малая растворимость $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ обуславливает крайне низкую степень интеграции в живую систему имплантантов на его основе. При этом отмечено, что сочетание основного ФК с более растворимым кальциевым соединением положительно влияет на биоактивность препаратов, т.к. лабильный компонент обеспечивает вовлечение синтетического тела в процессы резорбции и минералообразования *in vivo*. Сообщается о допировании ГА фазами α -/ β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 [1-4], которые обладают свойством биосовместимости и по растворимости превосходят $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Перспективными компонентами подобных смесей могут выступать также силикаты кальция, поскольку содержащиеся в их составе ионы SiO_3^{2-} активно участвуют в процессах репаративного восстановления костной ткани [5]. Однако вопрос создания композитов на основе фосфатов и силикатов кальция в настоящее время слабо изучен.

Цель исследования - теоретический и экспериментальный анализ процессов кристаллизации в системах $\text{CaX}_2 - \text{M}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ для определения условий получения смесей фосфатов и силикатов кальция.

Теоретический анализ природы процессов фазообразования выполнен для водных сред состава $\text{CaX}_2 - \text{M}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, в которых X - Cl^- , NO_3^- и M - NH_4^+ , K^+ , Na^+ (ионы с одинаковой величиной заряда, образующие растворимые соединения с целевыми ионами (Ca^{2+} и HPO_4^{2-} , соответственно) и не участвующие в процессах формирования собственной малорастворимой фазы). Вычисления проводили при $x = C_{\text{Ca}}/C_{\text{P}} = 1.70$, $C_{\text{P}} = 0.010 \div 0.040$ моль/л, $y = C_{\text{Si}}/C_{\text{P}} = 0 \div 5$, $\text{pH} = 7.0 \div 12.0$, $t = 25$ °C и $C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0.0339$ моль/л (открытая система). Для $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CaSiO_3 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ рассчитывали изменение величины энергии Гиббса в процессе их кристаллизации (ΔG) [6].

Экспериментальная проверка результатов теоретического анализа выполнена в ходе опытов по кристаллизации в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Исследования проводили при $x = C_{\text{Ca}}/C_{\text{P}} = 1.70$, $y = C_{\text{Si}}/C_{\text{P}} = 1, 2, 5$, $\text{pH} = 10.00 \pm 0.05$, $t = 20 \div 22$ °C, $\tau = 2$ суток. Реакционные среды получали путем покапельного приливания раствора, содержащего заданные количества $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и Na_2SiO_3 , к раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Образовавшиеся твердые фазы отделяли от раствора фильтрованием, высушивали и исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА), ИК-Фурье-спектроскопии (ИКС).

Установлено, что изучаемые системы пересыщены одновременно относительно $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 . Области устойчивого существования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ отсутствуют. При увеличении C_{P} , y и pH изменение энергии Гиббса в процессе кристаллизации солей стремится в область больших отрицательных значений, термодинамическая устойчивость соединений нарастает (рис. 1). По уменьшению вероятности образования вещества

образуют ряд: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \approx \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CaCO}_3 > \text{CaSiO}_3$ (или $\approx \text{CaSiO}_3$ при $\text{pH} \geq 11$). Согласно данным [7], формирование $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при изучаемых значениях pH невозможно по причине неустойчивости солей из-за протекающего гидролиза (кинетический контроль прохождения реакций). ΔG кристаллизации CaCO_3 меньше нуля при всех уровнях варьирования параметров C_p , y , pH , соль находится в метастабильном состоянии по отношению к ГА. pH начала осаждения CaSiO_3 лежит в щелочной области и сдвигается в сторону меньших значений по мере увеличения C_p и y . ΔG достигает -12 кДж/моль (при $\text{pH} = 11 \div 12$), что сопоставимо с энергией Гиббса кристаллизации CaCO_3 . Таким образом, в изучаемых системах наиболее вероятна кристаллизация ГА, при щелочном pH и высокой исходной концентрации силикат-ионов совместно с ним возможно осаждение CaCO_3 и CaSiO_3 .

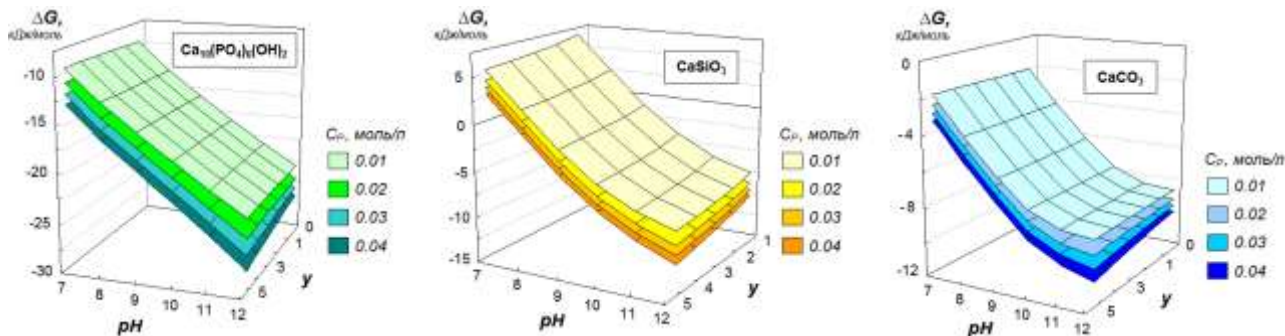


Рис. 1. Диаграммы изменения энергии Гиббса кристаллизации соединений кальция в системах $\text{CaX}_2 - \text{M}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - / \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от pH и мольной доли силикат-ионов при различных концентрациях фосфатов

По результатам экспериментального исследования установлено, что в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ формируются нестехиометрические плохо окристаллизованные фазы ГА и гидратированный силикат кальция (ГСК) (рис. 2). CaCO_3 в составе осадков не обнаружен. При прокаливании осажденных смесей при 1000°C происходит кристаллизация входящего в их состав аморфного ГСК с образованием $\beta\text{-CaSiO}_3$ и разложение исходного нестехиометрического ГА на $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

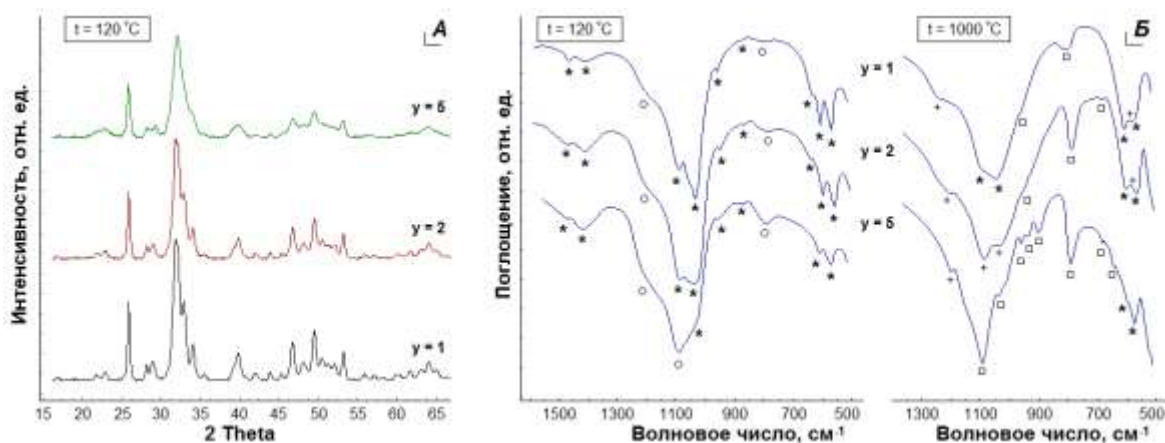


Рис. 2. Дифрактограммы (А) и ИК-спектры (Б) продуктов кристаллизации. Обозначения полос на ИК-спектрах: * - ГА, о - ГСК, + - $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, □ - $\beta\text{-CaSiO}_3$

На основании представленных результатов теоретического и экспериментального исследования можно заключить, что в системах $\text{CaX}_2 - \text{M}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - / \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ при щелочной реакции среды и высокой исходной концентрации силикат-ионов ($y \geq 1$) протекает совместная кристаллизация смесей слабо окристаллизованных ГА и ГСК. В результате термической обработки свежесоздаваемых твердых фаз могут быть получены композиты на основе кристаллических форм солей $\beta\text{-CaSiO}_3$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Автор выражает благодарность В.В. Боксгорн, лаборанту-исследователю Научной лаборатории стоматологического факультета ОмГМУ за помощь в выполнении исследований.

Список литературы:

1. О.Л. Кубарев, В.С. Комлев, М. Майтц, С.М. Баринов, ДАН, 2007, **413**, 360.
2. Е.В. Кукуева, В.И. Путляев, Т.В. Сафронова // Тезисы докладов конференции

«Нанотехнологии в онкологии 2010». М., 2010. С. 25.

3. А.П. Солоненко, О.А. Голованова, ЖНХ, 2014, **59**, 12.

4. М.А. Гольдберг, В.В. Смирнов, В.М. Иевлев, С.М. Баринов, С.В. Куцев, Т.В. Шибеева, Л.И. Шворнева, Неорг. мат., 2012, **48**, 225.

5. В.А. Тутельян, В.Б. Спиричев, Б.П. Суханов, В.А. Кудашева. Микронутриенты в питании здорового и больного человека // М.: Колос. - 2002. - 424 с.

6. S. Koutsopoulos, E. Dalas, J. Cryst. Growth, 2000, **216**, 443.

7. L. Wang, G. H. Nancollas, Chem. Rev., 2008, **108**, 4628.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РУТИЛЬНОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУТИРОВАНИЯ, В ФАЗЫ АНАТАЗА И БРУКИТА ДЛЯ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ

Тарасов А.Б.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
alexey.bor.tarasov@gmail.com*

С каждым годом проблема загрязнения воды и воздуха в крупных городах приобретает все большее значение для их устойчивого развития. Одним из наиболее перспективных способов очистки является метод фотокаталитического разложения загрязнителей в присутствии высокодисперсных полупроводниковых оксидов (TiO_2 , ZnO , WO_3) под действием ультрафиолетового излучения[1]. Для практического развития данного метода очистки, необходимо создание конструкционных материалов, обладающих собственной фотокаталитической активностью или пригодных для закрепления на них фотокатализаторов. Одним из наиболее подходящих для этого материалов могут служить изделия из рутильной (TiO_2) керамики, полученные способом окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК)[2]. Данный метод основывается на контролируемом окислении тонкостенных металлических преформ до наиболее термодинамически устойчивых оксидов в высших степенях окисления, сохраняющих исходные форму и размеры металлической преформы.

В настоящей работе исследована возможность поверхностной модификации рутильной керамики, полученной методом ОКТК, посредством наращивания на нее наночастиц более фотокаталитически активных фаз TiO_2 - анатаза и брукита. Процедуру поверхностной модификации проводили последовательной двухстадийной гидротермальной обработкой (ГО) пластинок рутильной керамики по методике, предложенной для конверсии в анатаз наночастиц рутила [3]. В ходе первой ГО в растворе 15М NaOH, на поверхности рутильных пластинок были выращены нитевидные кристаллы титаната натрия переменного состава длиной 3-5 мкм и сечением 200-300 нм. Полученные нитевидные кристаллы переводили в протонированную форму титановой кислоты (Н-форму) посредством многократного промывания в растворе HCl. Конверсию Н-формы нитевидных кристаллов в фазы анатаза и брукита проводили посредством второй ГО модифицируемых пластинок в растворе 0,05М HNO_3 . Свойства полученных материалов были исследованы методами РЭМ, РФА, СДО, БЭТ.

Покрyтия, полученные на поверхности рутильной керамики в результате синтеза представляют собой полые нитевидные кристаллы длиной 3-5 мкм и сечением 200-300 нм, покрытые наночастицами диаметром 50-100 нм. Удельная площадь поверхности наращённого на керамику модифицирующего слоя составила $\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$ по данным низкотемпературной адсорбции азота. Фазовый состав модифицирующего слоя, согласно данным РФА соответствует фазам анатаза и брукита. Длительности первой и второй ГО варьировали в диапазоне 6 - 48 часов для исследования динамики образования соответствующих фаз. На основе полученных данных был предложен механизм процессов, протекающих при поверхностной модификации рутильной керамики. Исследование фотокаталитической активности полученных покрытий на примере модельной реакции фотокаталитического разложения озона показали значительное повышение активности поверхностно модифицированных образцов в сравнении с исходными образцами рутильной керамики.

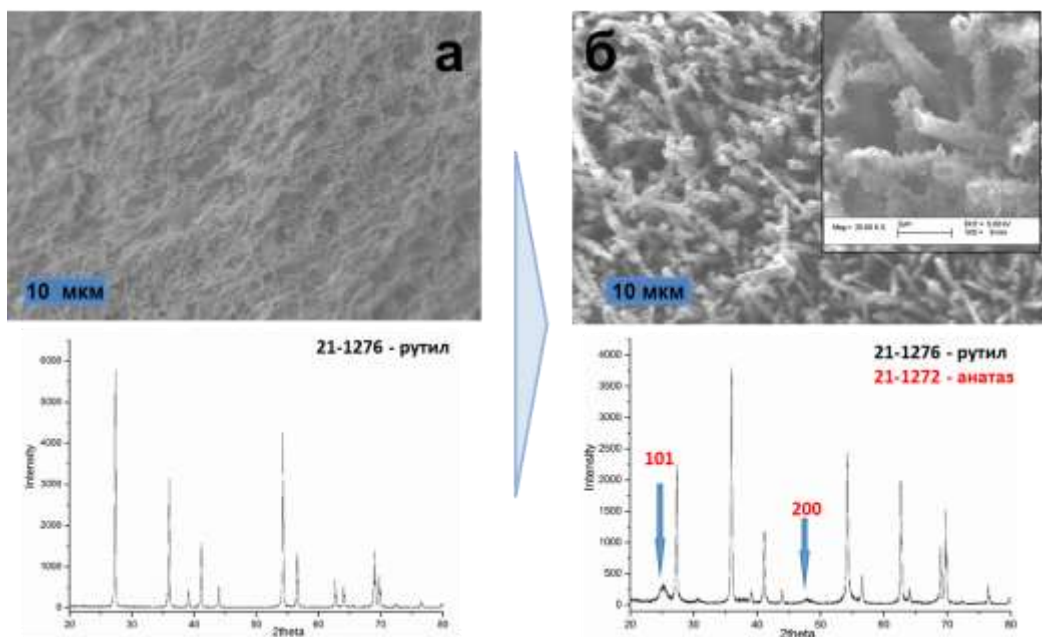


Рис. 1. Морфология и данные рентгеновской дифракции поверхности рутильной керамики до (а) и после (б) модификации

Список литературы:

1. kira Fujishima. Titanium dioxide photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1–21;
2. И. А. Ковалев, А. В. Воробьев, А. С. Чернявский, А. Н. Нечаев, К. А. Солнцев. Изучение газовой проницаемости рутильной керамики, полученной окислительным конструированием;
3. u-2005-Phase Transition between Nanostructures of Titanate and Titanium Dioxides via Simple Wet-Chemical Reactions.

Благодарности

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов Эверстовой О. А., Ковалеву И.А. и Шокодько А.В. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00984 мол_а.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$

Титов Д.Д.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mitytitov@gmail.com

В настоящее время значительные усилия в науке и технике направлены на поиск и изучение материалов, способных работать в условиях окислительных сред и высоких температур. Дисилицид молибдена (MoSi_2) не окисляется в интервале 1000–1700°C. Применению керамики из MoSi_2 в чистом виде препятствуют хрупкость при температурах ниже 1000°C, низкое сопротивление ползучести и интенсивное окисление в интервале от 500°C до 850°C [1]. В работе [2] было показано, что литые твердые растворы состава 70 мас.% MoSi_2 + 30 мас.% WSi_2 (70/30) обладают максимальной прочностью и низкой пористостью. В статье [3] было показано, что наиболее перспективной добавкой для повышения стойкости к низкотемпературному окислению и увеличению предела прочности при изгибе, является Si_3N_4 .

Настоящая работа посвящена исследованию системы $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ (70/30) с добавлением от 1 до 20 мас.% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Были получены образцы с относительной плотностью 96%, проведены дилатометрические исследования процессов усадки композитов от концентрации добавки $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Измерены электрофизические и механические свойства. Построены кинетические кривые низкотемпературного окисления на воздухе при 750°C в течение 100 часов и рассчитаны параболические константы скорости окисления для всех составов.

Литература:

1. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Попова Н.А., Горшков В.А., «Влияние содержания вольфрама и добавок алюмосиликатов магния на окисление и прочностные свойства композитов MoSi₂/WSi₂». Материаловедение, М., № 7 (2012) с. 45-50.

2. D.D. Titov, Yu.F. Kargin, A.S. Lysenkov, N.A. Popova and V.A. Gorshkov «Influence of WSi₂ Content and Addition of Magnesium Aluminosilicates on Oxidation and Strength Properties of MoSi₂-WSi₂ Composites», J. Inorg. Mat: App. Res. V 4, № 1, (2013), P. 66-70.

3. Титов Д.Д. «Влияние дисперсности порошка нитрида кремния на стойкость к низкотемпературному окислению в системе MoSi₂-Si₃N₄» // Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии». М.: Интерконтакт Наука, (2015), Т.2, с. 896-900.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АРМИРУЮЩЕЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

Ушакова И. Н.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
ushakovairaida@yandex.ru*

В настоящий момент для разрывных контактов, определяющих срок службы коммутационных аппаратов и работающих в тяжелых условиях электрических и механических нагрузок, используют спеченные материалы Ag-C, с содержанием углерода в виде графита 3-5%. В случае больших токов содержание графита увеличивают до 10-20%. Присутствие в матрице даже 3%С исключает приваривание. Но твердость такого материала низка - до 40НВ, а дуговая эрозия велика. Основными служебными характеристиками разрывных контактов являются высокая электроэрозионная стойкость под воздействием дуги, низкое и стабильное контактное сопротивление, высокая механическая износостойкость..

Для оценки возможности использования в качестве разрывных контактов композиционных (КМ) материалов на основе серебра, армированных сверхупругими твердыми углеродными частицами, были синтезированы образцы с разным содержанием сверхупругого твердого углерода, полученного из 5 - 30 вес.% неразделенной смеси фуллеренов C_{60/70}. Фуллереновый порошок был предварительно подвергнут механоактивации, а затем в течение 20 мин. перетирался вручную совместно с матричным металлом. Термобарические условия синтеза (800°С, 8 ГПа) обеспечивали коллапс фуллереновых молекул и превращение фуллеренов в металломатричном КМ в частицы сверхупругой твердой углеродной фазы [1].

Микроструктуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа Olympus GX51. С помощью многофункциональной испытательной установки УМТ-3МО фирмы (США) измеряли абразивную изнашиваемость (по свежему следу под нагрузкой 10 Н по абразиву зернистостью 18 мкм.), трибологические испытания (по схеме кругового движения со скоростью 300 мм/сек в течение 2 час по контртелу из стали твердостью 62 HRC под нагрузкой 10 Н). Электроконтактное сопротивление измеряли по методу Ван-дер-Пау. Для оценки электроэрозионной износостойкости исследуемых материалов использовали методику и установку, описанные в патенте [2].

Анализ трибологических свойств и износостойкости КМ, армированного сверхупругими твердыми углеродными частицами показал, что армирование существенно улучшает трибологические свойства (табл.1). Повышение доли армирующей фазы в Ag матрице от 10 до 30 вес.% практически не влияет на коэффициент трения (ФТР), тогда как износостойкость(потеря веса при изнашивании, Ам) КМ на основе Ag при этом возрастает в 5 раз (табл. 1). В микроструктуре таких КМ после испытаний на углеродных частицах отсутствуют следы изнашивания (рис. 1).

Удельное электросопротивление КМ на основе серебра, армированных 10 вес. % частиц сверхупругого твердого углерода, в пределах ошибки измерения не выше, чем у чистого серебра (1,6x10⁻⁸ Ом*м), при этом износостойкость КМ в 20 раз выше, а коэффициент трения почти в 1,5 раз ниже, чем у чистого серебра. Повышение содержания армирующей фазы до 30 вес. % приводит к дальнейшему повышению износостойкости КМ более чем в 100 раз, однако удельное электросопротивление КМ повышается до 2-3x10⁻⁷ Ом*м.

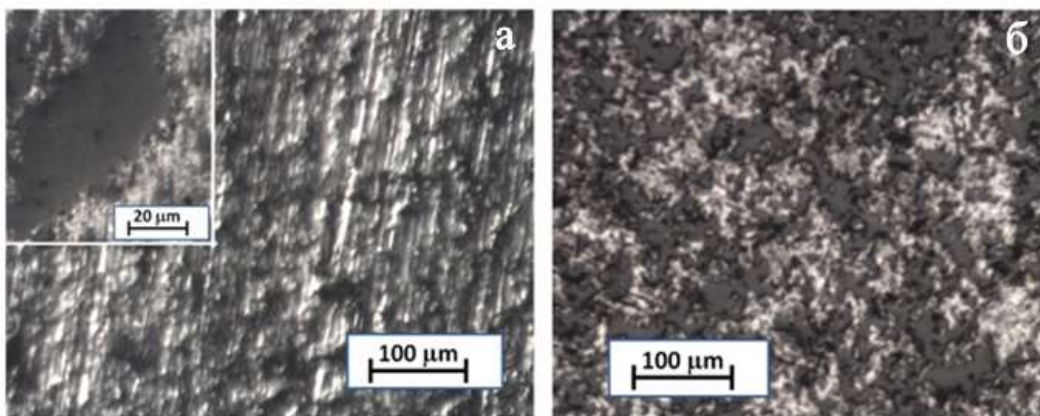


Рис. 1. Микроструктура КМ на основе серебра с 10 вес. % (а) и 30 вес. % (б) углеродной фазы. КМ с 10% фазы после испытаний на абразивное изнашивание. На вставке: армирующая частица после испытаний.

Характеристики электроэрозионной износостойкости исследованных материалов представлены в таблице 1, где l — среднее значение величины линейного износа (глубина лунки); $l_{\text{ц}}$ — среднее значение величины линейного износа за один цикл коммутации; l_{q} — среднее значение величины линейного износа в расчете на единицу заряда, прошедшего через контакт в момент коммутации (рис.2). Для сравнения в таблице 1 приведены также характеристики электроэрозионной износостойкости образца из серебра без армирования.

Табл.1.

Триботехнические свойства, электроэрозионный износ и удельное электросопротивление образцов на основе серебра

Номер образца	Ag100%	Ag+5%С _{60/70}	Ag+10%С _{60/70}	Ag+20%С _{60/70}	Ag+30%С _{60/70}
$F_{\text{тр}}$	1,12	0,71	0,74	0,76	0,78
Δm , мг	51,3	2,5	2,4	0,9	0,43
$l_{\text{ц}}$, мкм/цикл	5,1	1,3	1,4	1,2	0,5
l_{q} , мкм/Кл	77,6	19,7	21,0	17,4	6,8
$l_{\text{тр}}$, 10^{-4} мм ³ /цикл	40	8	11	9	2
ρ , мкОм*см	1,6	1,6	1,6	5-10	20-30

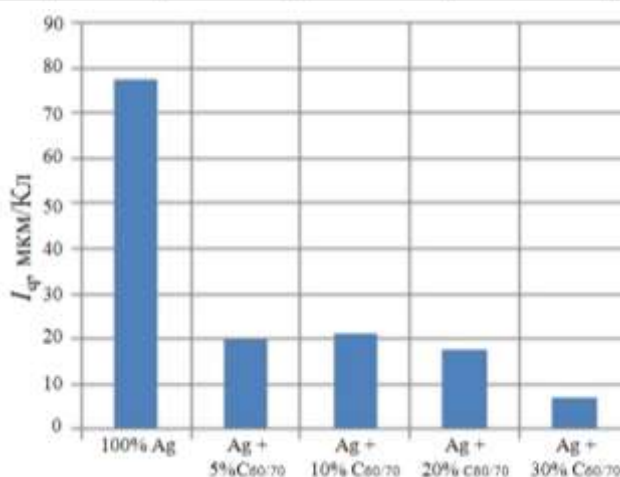


Рис.2 Электроэрозионный износ образцов на основе серебра

Показано, что, электроэрозионная износостойкость повышается почти в 4 раза при введении 5 вес.% углеродной фазы в серебряную матрицу. При увеличении содержания армирующей углеродной фазы до 30 вес % электроэрозионная износостойкость возрастает в 11 раз по сравнению с чистым серебром.

Автор выражает благодарность к.т.н. Черногоровой О.П., к.т.н. Дроздовой Е.И. и к.т.н. Екимову Е.А.

Литература:

1. O. Chernogorova, E. Drozdova, I. Ovchinnikova (I.N. Potapova), A. Soldatov, E. Ekimov, Structure and properties of superelastic hard carbon phase created in fullerene-metal composites by high temperature-high pressure treatment, Journal of Applied Physics 111, 112601- - 112605-5 (2012)
2. Пат. 2265862 Способ оценки электроэрозионной износостойкости материалов для электрических контактов / Измайлов В.В., Новоселова М.В. - опубл. 10.12.2005

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ ДОБАВКАМИ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

Чайникова А.С.

Россия, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, appanichnikova@mail.ru

Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание материалов функционального и конструкционного назначения для эксплуатации в условиях воздействия экстремально высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред. Возможным способом решения данной задачи является разработка композиционных материалов на основе высокотемпературных стеклокерамических матриц (СККМ), которые по сравнению с полимерными матрицами характеризуются существенно более высокими рабочими температурами ($> 1000^{\circ}\text{C}$), повышенной термостойкостью, обладают хорошей окислительной и коррозионной стойкостью и в 2-4 раза легче металлических матриц. Композиты на основе стеклокерамики уступают по температурам эксплуатации и прочностным характеристикам керамоматричным композитам, но имеют более низкие температуры синтеза, и разнообразие составов стекол позволяет в широких пределах варьировать функциональные свойства создаваемых материалов. Кроме того низкая вязкость стекла при температурах синтеза позволяет избежать деградации наполнителя. Данные преимущества СККМ обуславливают перспективность их применения в авиационной и космической технике, автомобилестроении, химической промышленности и атомной энергетике.

К числу наиболее высокотемпературных матриц СККМ, разработанных к настоящему моменту, относится стеклокерамика бесщелочных алюмосиликатных систем $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Однако эксплуатация даже этой стеклокерамики ограничена температурами порядка $1400\text{-}1500^{\circ}\text{C}$, в то время, как создание современных и прорывных технологий требует повышения рабочих температур материалов $> 1500^{\circ}\text{C}$, наряду со снижением температур их синтеза. Возможным способом решения одновременно обеих задач является модифицирование стеклокерамики данных систем добавками тугоплавких оксидов иттрия, циркония или гафния. Интерес к модифицирующим добавкам данных оксидов обусловлен, с одной стороны, их высокими температурами плавления – 2380°C (Y_2O_3), $2700\text{-}2850^{\circ}\text{C}$ (ZrO_2) и $2790\text{-}2890^{\circ}\text{C}$ (HfO_2), и способностью образовывать высокотемпературные соединения с оксидом кремния (гафнон, циркон). С другой стороны, в процессе традиционного синтеза (стекольная технология), эти оксиды могут выступать в роли катализаторов кристаллизации в алюмосиликатных системах, сдвигая процесс синтеза стеклокерамики в область более низких температур.

Среди способов получения высокотемпературной стеклокерамики наиболее многообещающим, с точки зрения снижения температур синтеза, является золь-гель метод, к основным достоинствам которого также относится возможность получения материалов с нанокристаллической структурой, обеспечивающей более высокие значения их механических и термических свойств.

Таким образом, целью данной работы являлся синтез золь-гель методом стеклокерамики на основе системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, модифицированной добавками оксида иттрия (Y_2O_3), диоксидов циркония (ZrO_2) и гафния (HfO_2), и исследование влияния природы модифицирующего оксида на процессы фазообразования стеклокерамики.

Для приготовления золь-гель растворов использовали составы, соответствующие стехиометрическому составу стронциевого анортита ($\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, SA2S) с добавками Y_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 в количестве 5 масс.%. В качестве исходных компонентов использовали тетраэтоксисилан и неорганические растворимые соединения стронция, алюминия, иттрия, циркония и гафния. В качестве растворителя применяли изопропиловый спирт. Катализ

гелеобразования осуществляли азотной кислотой. Исходные растворы готовили путем последовательного добавления компонентов.

Время гелеобразования растворов SA2S без добавок составило порядка 24 часов. Для растворов с добавками время гелирования значительно увеличилось, вплоть до нескольких десятков суток в случае оксида иттрия. Это может быть обусловлено тем, что введение модифицирующих оксидов потребовало повышения отношений спирт/алкоксид (S) и вода/алкоксид (R) в исходных растворах, что привело к значительному увеличению в них количества воды и спирта по сравнению с раствором SA2S.

После завершения процессов гидролиза и поликонденсации гели подвергали сушке. Изучение высушенных гелей методом ДСК/ТГ совместно с масс-спектрометрией показало, что, независимо от присутствия добавок, в диапазоне температур 100-900 °С происходит удаление из них кристаллогидратной воды и растворителя, а также разложение неорганических остатков солей исходных элементов. Происходящие физико-химические превращения сопровождаются значительными потерями массы – более 50%, которые стабилизируются лишь в области температуры 900°С.

Для полного удаления продуктов гидролиза и поликонденсации была проведена кальцинация высушенных гелей. По результатам изучения полученных порошков методами ДСК/ТГ и РФА было установлено, что в интервале температур 900-1400 °С происходит их кристаллизация. Наблюдается образование моноклинного стронциевого анортита путем последовательных превращений силикатов стронция и гексагонального стронциевого анортита. Однако для порошков, содержащих добавки модифицирующих оксидов, образование моноклинной формы анортита смещено в область более низких температур. Так, в порошках SA2S полное разложение силикатов стронция с переходом в моноклинную форму анортита происходит при температуре выше 1360°С, в то время, как, по результатам РФА, порошки с добавками оксидов, термообработанные при 1300°С, содержат только моноклинный анортит.

Наряду со стронциевым анортитом в порошках, содержащих модифицирующие оксиды иттрия, гафния и циркония после обработки при температуре 1300°С было зафиксировано также присутствие тугоплавких фаз иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), гафнона ($HfSiO_4$) и циркона ($ZrSiO_4$), соответственно.

Таким образом, проведенное исследование показало, что введение модифицирующих оксидов иттрия, гафния и циркония оказывает значительное влияние на температурный интервал кристаллизации и последовательность выделения кристаллических фаз в процессе золь-гель синтеза стронцийалюмосиликатной стеклокерамики.

Автор выражает благодарность Лебедевой Ю.Е., Щеголевой Н.Е., Гращенкову Д.В., Вагановой М.Л.

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ Н-БУТИЛАТА ТИТАНА.

Челпанов В.И.

Россия, ИМЕТ РАН, vitaliy.chelpanov@gmail.com

Материалы, изготовленные из различных структурных модификаций диоксида титана, находят применение в современном мире, например, при создании фотонных кристаллов со структурой прямого опала, в катализе и, в частности, в фотокатализе, а также в газовой и жидкостной хроматографии. В случае высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) одной из приемлемых микроструктурных форм являются сферические частицы. Для сфер наиболее важными являются следующие параметры материала: узкое распределение по размерам микросфер, сферичность микрочастиц, активность поверхности, удельная площадь поверхности, размер пор.

В настоящей работе предложен простой и дешёвый метод синтеза микросфер диоксида титана, основанный на гидролизе н-бутилата титана в среде абсолютизированного этилового спирта. Для реализации процессов содержание воды в реакционных смесях составляло от 1000 до 5000 ppm. В ходе выполнения работы нами было исследовано влияние различных условий синтеза, таких как температура, начальные концентрации воды и н-бутилата титана, скорость высыхания продукта, незначительных добавок ионных веществ ($NaOH$, $NaClO_4$, $Ba(OH)_2$) на размер и монодисперсность

получаемых микросфер. Варьированием условий синтеза нами были получены частицы со средним размером около 1,0 мкм и минимальным среднеквадратичным отклонением размера в ~ 8%. Во всем варьируемом диапазоне размеров частиц (~0,4 – 1,5 мкм) среднеквадратичное отклонение не превышает 20% (см. рис. 1). Синтезированные частицы были проанализированы методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, атомно силовой микроскопии, рентгенофазового анализа, динамического светорассеяния, низкотемпературной сорбции азота, а их химическая стабильность исследована с помощью масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой.

По данным термогравиметрического анализа химический состав получаемого продукта гидролиза близок к $TiO(OH)_2 \cdot 0,4 \cdot H_2O$. По данным РФА исходные частицы являются рентгеноаморфными, а по данным низкотемпературной сорбции азота удельная площадь поверхности составляет 250-300 м²/г. Для изменения удельной площади поверхности материала микросферы были подвергнуты термообработке в различных условиях (отжиг на воздухе, гидротермальная обработка в водной среде). Термообработка приводит к частичной кристаллизации диоксида титана и уменьшению удельной площади поверхности до 120 – 5 м²/г.

Также, были измерены некоторые ключевые параметры, важные для сорбентов ВЭЖХ, такие, как сопротивляемость материала механическим нагрузкам и химическая устойчивость материала. Для оценки сопротивляемости материала механическим нагрузкам при помощи АСМ была измерена микротвёрдость микросфер диоксида титана после гидротермальной обработки (170°C, 2 часа). Она оказалась почти в 2 раза выше, чем у диоксида кремния – на сегодняшний день самого популярного наполнителя хроматографических колонок (см. рис. 2.).

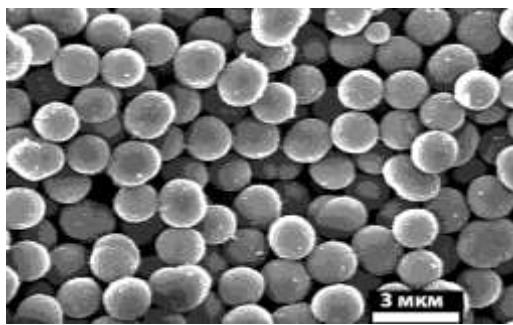
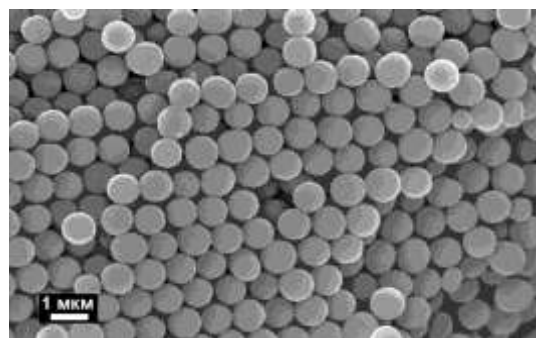
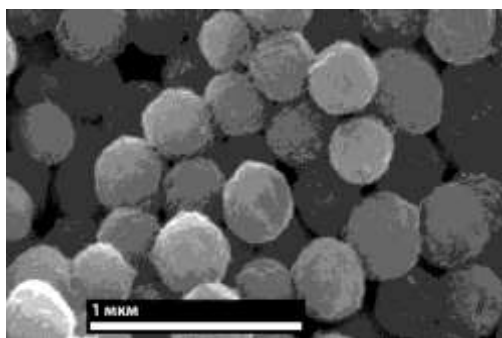


Рис. 1. Микрофотографии микросфер диоксида титана различного размера, полученные при различном содержании NaOH в реакционной смеси в процессе гидролиза (РЭМ).

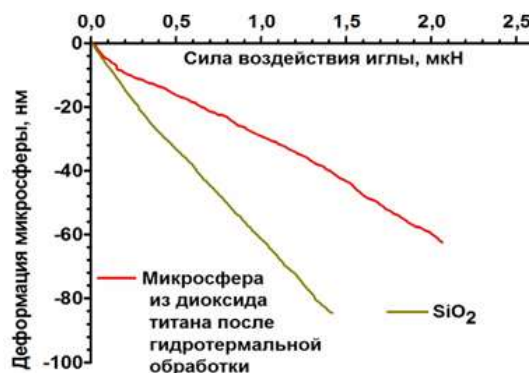


Рис. 2. Результаты наноиндентирования микросфер диоксида титана (АСМ).

Для оценки химической устойчивости получаемых микросфер фиксированные навески образцов после гидротермальной обработки (170°C, 2 часа) были выдержаны (с временами 0,5 часа, 1,5 часа и 21 час) в водных растворах соляной кислоты и гидроксида натрия в диапазоне pH от 0 до 14. После чего методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой была измерена концентрация ионов титана в растворе. Проведенные измерения показали высокую устойчивость полученных микросфер к сильноокислым и, особенно, к сильнощелочным средам.

Выражение благодарности. Научному руководителю к.х.н. Гаршеву А.В., а также к.т.н. Кантору М.М., Полубояринову А.С., Лебедеву В.А., Мелединой М.А., Смирнову Е.А., Судьбину В.И.

КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ КВАЗИПЛАСТИЧНЫХ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шестаков А.М.

Россия, ФГУП ГНЦ РФ «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», alexej-85@mail.ru

Получены полимерные керамообразующие композиции на основе поликарбосилана (ПКС) и реакционноспособных кремнийорганических (олигосилазан) и органических соединений (олигоэфиракрилат, 2,2'-диаллилбисфенол А) способные отверждаться в инертной среде и дающие в результате пиролиза высокий выход керамического остатка. Композиции были получены путем смешения исходных компонентов, взятых в различных массовых соотношениях, в растворе при температуре 25 °С. Методами синхронного термического анализа (СТА), гель-проникающей хроматографии (ГПХ), ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и экстракции исследованы процессы отверждения и пиролиза полученных композиций в инертной атмосфере (аргон), состав и структура полученных керамических матриц. Показано, что процесс отверждения композиций протекает в интервале температур 100-350 °С и приводит к образованию сшитых высокомолекулярных продуктов, являющихся продуктами взаимодействия исходных компонентов композиций. В результате пиролиза полученных отвержденных композиций до температуры 1100 °С образуются керамические матрицы, выход которых в 1,3 раза выше (79-85% мас.), чем выход пиролизатов исходных компонентов композиций. РФА показал, что основной фазой в керамических продуктах является рентгеноаморфный карбид кремния. По данным элементного анализа содержание кислорода в керамике не превышает 4,5% мас., а содержание углерода в 1,2-2,6 раза превышает содержание кремния в зависимости от состава композиции. Получаемая керамика обладает высокой термоокислительной устойчивостью: данные СТА показывают, что при температуре ниже 1200 °С потери массы образца керамики отсутствуют. В области 1200 – 1400 °С наблюдаются незначительные потери массы (доли процента), причем температура начала термических превращений зависит от состава исходной композиции. Полученные керамообразующие композиции были использованы в качестве связующих для создания наноструктурированного керамического композиционного материала (НККМ) по «полимерной технологии». Образцы НККМ системы SiC/C были получены пропиткой углеродного наполнителя раствором полимерного связующего (ПКС/олигосилазан) с введенным нанодисперсным порошкообразным модификатором (или без него), с последующим формированием, отверждением и пиролизом. Установлено, что волокна в НККМ хорошо смачиваются и пропитываются связующим. Методами электронной микроскопии и РФА показана совместимость компонентов НККМ. Фазовая стабильность материала сохранялась не только на стадии его приготовления, но и при его прогреве при температуре 1000 °С в течение 5 часов. Скол матрицы имеет мелкозернистую структуру с размером зерна 100-150 нм. Исследование изломов образцов НККМ показало, что на границе волокно/матрица наблюдается торможение микротрещин, зарождающихся в матрице, что увеличивает усилия деформации, которые затрачиваются на разрушение НККМ и способствует повышению значения его прочности. Полученные образцы НККМ имели прочность при изгибе ($\sigma_{изг}^{20}$) 150-200 МПа, плотность 1,8-2,0 г/см³ и температуроустойчивость до 1300 °С.

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении работы д.т.н. Минакову В.Т., к.т.н. Швец Н.И, к.т.н. Розенковой В.А. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00150 «Исследование влияния полиреакционноспособных олигомеров на термохимические превращения поликарбосилановых прекурсоров и свойства получаемых керамических матриц»).

АНИЗАТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА ТИПА КС25

Дормидонтов Н.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ontip@mail.ru

Магнитотвердые материалы на основе РЗМ довольно широко применяются во всех без исключения сфер жизнедеятельности, начиная от мобильных устройств, которые уже стали

неотъемлемой частью нашей жизни и заканчивая высокотехнологичными устройствами применяемыми для военных целей. В большинстве своём магниты, становятся частью более технологичного устройства, например, динамика, дефектоскопа, ротора или магнитной системы фокусировки электронных пучков электровакуумных приборов.

При проектировании того или иного узла с магнитом нельзя ориентироваться только на его гистерезисные характеристики, так же очень важно знать его прочностные, тепловые, электрические свойства и химическая стойкость материала к различным средам и др.

Целью работы является исследование механических свойств серийно выпускаемых магнитов типа KC25 (Sm-Co-Fe-Cu-Zr) в различных направления относительно их магнитной текстуры. Исследуются образцы с поверхностью подверженной тонкой шлифовке.

Для исследования твердости образцов и модулей упругости и пластичности использовалась установка НаноТест; (Micro Materials Ltd.). Работа прибора основана на точном измерении нагрузки на индентор и соответствующей и соответствующей глубины внедрения индентора в поверхность образца, а также акустико-эмиссионной регистрации момента разрушения исследуемых покрытий. Основной режим работы нано- и микроиндентометров реализуется внедрением геометрически аттестованного индентора заданного профиля под действием нормальной силы F и одновременной регистрации глубины погружения его в материал h . Чаще данные перестраивают в виде зависимости $F-h$, являющейся аналогом диаграммы $\sigma-\varepsilon$ (напряжение – относительная деформация) в традиционных макроиспытаниях. Наиболее универсальным методом извлечения из $F-h$ диаграмм различных характеристик материала при индентировании пирамидальными инденторами является метод У.Оливера и Дж. Фарра [1]. Он позволяет определять в широком диапазоне нагрузок величины твердости (H), контактной жесткости (S), модуля упругости (E), доли упругой деформации (η) и др. характеристики материала

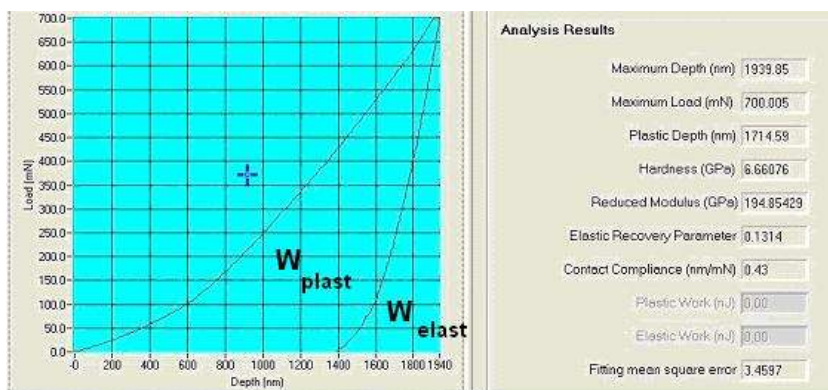
Доля упругой деформации в работе индентирования (η) рассчитывается по формуле:

$$\eta = (W_{elast}/W_{total}) \cdot 100\% = (W_{elast} / (W_{plast} + W_{elast})) \cdot 100\%$$
, где W_{total} – полная работа по совершению деформации при индентировании; W_{plast} – работа по совершению пластической деформации при индентировании; W_{elast} – работа по совершению упругой деформации при индентировании.

Акустический метод исследования свойств материалов использовался для определения скорости и коэффициента затухания ультразвука сплава с использованием стержневых образцов (40 мм длиной и 2 x 2 мм в сечении). Экспериментальные данные по скорости ультразвука и плотности позволяют рассчитать модуль Юнга E по известному соотношению $E = \rho c^2$, где ρ – плотность, c – скорость звука.

Исследовались образцы магнитов типа KC25 (Sm-Co-Fe-Cu-Zr) после спекания при 1210⁰С (1 час), гомогенизирующего отжига при 1175⁰С (3 часа) с последующей закалкой газообразным гелием, низкотемпературной обработки при 800⁰С (16 часов) и медленным охлаждением до 400⁰С в течение 6 часов (образцы магнитов для исследования предоставлены предприятием АО «Спецмагнит»).

На рис. 1 показаны результаты микротестирования образцов. В таблице приведены данные по основным механическим параметрам.



Механические характеристики постоянных магнитов

Параметр	E_{\parallel} (ГПа)	E_{\perp} (ГПа)	E_R (ГПа)	W_{plast} (нДж)	W_{elast} (нДж)	η (%)	H_v
Значение	170	140	195	0.5	3.9	88.6	660

Механические характеристики хорошо коррелируют с механическими свойствами магнитов известных марок. Показано существование различий в величинах модуля Юнга, измеренных вдоль и поперек текстур магнитов.

1. Oliver W., Pharr G. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res.- 1992.- V.7.- N6.- P. 1564-1583.

Выражаю благодарность чл.- кор. РАН, д.т.н. Бурханову Г.С., к.т.н. Кольчугиной Н.Б., Прокофьеву П.А.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ДЛЯ НАНОПОРОШКОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Синайский М. А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ms18@mail.ru

Введение. Наноматериалы и нанопорошки представляют огромный научный и экономический интерес, являясь основой для разработки конструкционных и функциональных материалов с особыми свойствами. Синтез в потоках термической плазмы является универсальным и эффективным методом получения различных нанопорошков в результате конденсации из газовой фазы в контролируемой атмосфере – инертной, восстановительной или окислительной. Дисперсный состав нанопорошков является их важнейшей характеристикой и определяет возможность их дальнейшего использования при решении научных задач и в практических приложениях.

Синтез нанопорошков в плазменном реакторе включает в себя сложную совокупность физико-химических процессов, протекающих в турбулентных газодисперсных неизотермических потоках с изменяющимися свойствами газовой и конденсированной фаз. При формировании наночастиц в объеме реактора происходит изменение их дисперсного и фазового составов в результате различных процессов роста частиц (конденсация, коагуляция, спекание и агрегация). Управление этими процессами может обеспечиваться за счет изменения различных параметров синтеза. При этом характеристики дисперсного состава нанопорошка в большей степени определяются закономерностями роста частиц по коагуляционному механизму. В некоторых случаях, в полученных нанопорошках могут присутствовать микронные частицы, образованные либо вследствие неполного испарения сырья, либо из-за неконтролируемого течения газодинамических процессов в реакторе.

Результаты данной работы позволяют расширить представления о дисперсном составе нанопорошков, получаемых в плазменных процессах, установить влияние условий проведения процессов на параметры распределения наночастиц по размерам и обеспечить научные основы для создания технологий получения нанопорошков с заданными свойствами.

Условия проведения плазмохимического синтеза

В данной работе осуществлено исследование дисперсного состава нанопорошков различных типов материалов (Al_2O_3 , TiO_2 ; W, Cu; TiN, TiCN; W-C), синтез которых был проведен при участии разных макромеханизмов (пар-жидкость-кристалл и пар-кристалл) при различных параметрах проведения плазмохимического процесса.

Синтез выбранных объектов был реализован на плазмохимической экспериментальной установке, защищенной патентом РФ № 2311225, с использованием электродугового плазмотрона мощностью до 25 кВт, сырья в разном агрегатном состоянии (порошок и пар) и плазменных реакторов различного типа. С целью определения влияния организации плазменного потока на дисперсный состав получаемых объектов было реализовано получение этих порошков с использованием реактора с ограниченным струйным течением и реактора канального типа.

Для предотвращения роста частиц после выхода из реакционной зоны реактора продукты синтеза подвергали газовой закалке. Для увеличения высокотемпературной зоны протекания реакции использовалась поддерживающая высокие температуры углеродная форкамера, для повышения температуры в объеме плазменного реактора и на его стенках использовался кварцевый канал.

Методы анализа дисперсного состава нанопорошков. Для получения информации о первичных частицах использовались методы СЭМ и ПЭМ (приборы Carl Zeiss, FEI и Jeol), метод тепловой десорбции БЭТ (анализатор удельной поверхности Micromeritics TriStar 3000) – для

оценки среднего размера частиц, методы лазерного светорассеяния (лазерная дифракция - Malvern Mastersizer 2000, и фотокорреляционная спектроскопия - Malvern Zetasizer Nano) – для определения индекса агрегации частиц, проведено исследование областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения (на рентгеновском дифрактометре Ultima-IV Rigaku по программному пакету “PDXL” и “MAUD”), отработана методика фракционной классификации методами центрифугирования и седиментации в жидкой среде. С помощью программного комплекса ImageScore M проведена статистическая обработка полученных микрофотографий, получены гистограммы распределения, функция распределения и основные характеристики – средний размер и дисперсия. Сравнение дисперсных характеристик показало хорошую воспроизводимость результатов в пределах физической погрешности каждого метода, которая находится в диапазоне 10- 25%.

Результаты работ. Установлено, что объекты, формирующиеся по макромеханизму «пар-жидкость-кристалл» имеют сферическую или округлую форму; объекты, формирующиеся с участием макромеханизма «пар-кристалл» имеют огранку – что хорошо описывает механизмы образования наночастиц.

Было проведено исследование влияния типа сырья, конструктивных и технологических особенностей на дисперсный состав получаемых порошков. Установлено, что тип используемого дисперсного сырья в плазмохимическом процессе не влияет на параметры распределения (средний размер и дисперсия практически одинаковы). При этом увеличение температуры стенки реактора приводит к увеличению среднего размера частиц и дисперсии распределения, а также может приводить к спеканию и изменению дисперсных характеристик получаемого продукта.

Установлено оптимальное расстояние закалочной струи от линии смещения дисперсного сырья с плазменной струей. Слишком короткая камера приводит к неполному испарению сырья, при использовании более длинной камеры получается порошок с меньшей дисперсностью. Изменение параметров закалки влияет также и на фазовый состав получаемых нанопорошков.

Использование канального типа реактора приводит к увеличению дисперсии распределения по сравнению с реактором с ограниченным струйным течением - влияет более длительное время пребывания наночастиц в зоне роста. При этом логнормальная функция распределения остается неизменной для описания дисперсного состава нанопорошков, полученных в реакторах разного типа.

Использование газодисперсного сырья накладывает определенные морфологические особенности (отклонения от характерной формы частиц) на образовавшиеся частицы, и расхождение дисперсных характеристик может достигать 20-30%. Так при синтезе наночастиц TiO_2 , TiN и $TiCN$ из парообразного $TiCl_4$ наблюдается присутствие и округлых и ограненных частиц, поскольку реакции с участием хлорида могут протекать ниже температуры кристаллизации конечного продукта. Присутствие ограненных частиц характерно и для синтеза наночастиц W при водородном восстановлении из оксида (данный факт связан с присутствием газообразных оксидов вольфрама). В описанных случаях при формировании наночастиц участвуют оба макромеханизма.

Было установлено, что значение индекса агрегации для нанопорошков в большинстве случаев находится в диапазоне $1,5 \div 3,0$. Для объектов, полученных в плазменном реакторе канального типа, индекс агрегации был немного меньше в сравнении с объектами, полученными в реакторе с ограниченным струйным течением. Это напрямую связано с различными значениями скоростей протекания газодинамических процессов в реакторе.

Для некоторых объектов и процессов их получения обнаружено присутствие частиц микронного диапазона размеров в получаемых нанопорошках (в количестве до 25 % масс.). Изучена морфология и элементный состав типовых частиц, определены возможные механизмы их формирования. Предложены решения для организации процесса, исключаящие их образование.

Выводы. Обнаружено, что логарифмически нормальная функция распределения частиц по размеру наиболее достоверно (с коэффициентом корреляции более 0,95) описывает все исследуемые объекты для всех механизмов формирования частиц (пар-жидкость-кристалл и пар-кристалл) в широком диапазоне дисперсного состава получаемых нанопорошков независимо от параметров проведения процесса и организации течения газодисперсного потока в плазменном реакторе. Предположительно, установленное логнормальное распределение частиц по размерам определяется логнормальным распределением наночастиц по времени их пребывания в зоне роста.

Установлена взаимосвязь между средним значением и дисперсией для исследуемых объектов, определена взаимосвязь между дисперсным и фазовым составом многокомпонентных и многофазных систем. Определены корреляции между параметрами функций распределения и

условиями проведения плазменных процессов, и установлены обобщенные закономерности для описания и прогнозирования дисперсного состава нанопорошков в плазменных процессах.

Результаты получены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», соглашение №14.607.21.0103, уникальный код RFMEFI60714X0103.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории №16 ИМЕТ РАН (Цветкову Ю.В., Самохину А.В, Алексееву Н.В. и Пахило-Дарьял И.О.) за помощь в постановке и проведении исследований, сотруднику лаборатории №13 Сиротинкину В.П. за помощь в проведении рентгенофазового анализа порошков.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1 500 И 2 400 °С, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ

Шевцов С.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shevtsov_sv@mail.ru

В качестве исходного материала были использованы пластины циркония с размерами 0,5×3×60 мм. Процесс нитридации циркония осуществляли при 1 500 и 2 400 °С (до и после температуры перитектической реакции) в атмосфере азота с применением подхода окислительного конструирования [1]. Исследуемые образцы были получены при различных временах процесса до 60 мин.

Методом рентгенофазового анализа исследовали состав полученных образцов с помощью дифрактометра XRD-6000, Shimadzu. Морфологию поверхности поперечных сколов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп LEO 1420, Carl Zeiss).

Анализ дифрактограмм порошковых проб образцов полученных в условиях синтез при 1 500 °С в течение 21 мин. и при 2 400 °С в течении 16 мин. указывает на присутствие в объеме материала двух фаз: нитрида циркония ZrN и твердого раствора азота в цирконии. Качественная оценка указывает на уменьшение доли твердого раствора с увеличением времени нитридации. Параметр кристаллической решетки ZrN рассчитанный по данным, полученным от приповерхностной области образцов, изменяется немонотонно: при 1 500 °С от 4.583±0.0005 Å (4 мин.) до 4.577±0.0005 Å (60 мин.); при 2 400 °С от 4.577±0.0005 Å (4 мин.) до 4.578±0.0005 Å (60 мин.). Немонотонные изменения величины параметра в зависимости от длительности процесса можно объяснить кинетикой оттока атомов азота из приповерхностного слоя в объем.

На рис. 1 и 2 представлены РЭМ-изображения поперечных сколов образцов, получаемых при 1 500 и 2 400 °С для различного времени синтеза.

Представленные изображения позволяют выявить, что на начальном этапе процесса нитридации образуется слоистая структура. Слои морфологически четко отличаются по толщине и дисперсности зерен: приповерхностный нитрид, внутренний нитрид (основной) и твердый раствор азота в цирконии.

Полученные данные позволяют утверждать, что процесс нитридации циркония идет через стадию образования компактной гетерофазной структуры, состоящая из трех слоев. При этом соотношение объемов фаз зависит от температуры и времени процесса. Общая закономерность структурных превращений заключается в образовании на начальной стадии приповерхностного слоя нитрида циркония и твердого раствора азота в цирконии в объеме образца. С увеличением продолжительности нитридации наряду с приповерхностным слоем нитрида циркония образуется второй слой нитрида, существенно отличающийся от первого по дисперсности зерна. При этом, закономерно, происходит уменьшение слоя твердого раствора. При 1 500 °С к 21 мин. и при 2 400 °С к 16 мин. металлическая фаза в объеме образца истощается и формируется двухслойная нитридная гетероструктура. В течение 60 мин. нитридации для 1 500 °С двухслойность структуры сохраняется. В то же время происходит увеличение толщины приповерхностного слоя без существенного изменения зеренной структуры внутреннего нитридного слоя. Для 2 400 °С нитрида в течение 60 мин. приводит к формированию монофазного нитридного слоя.

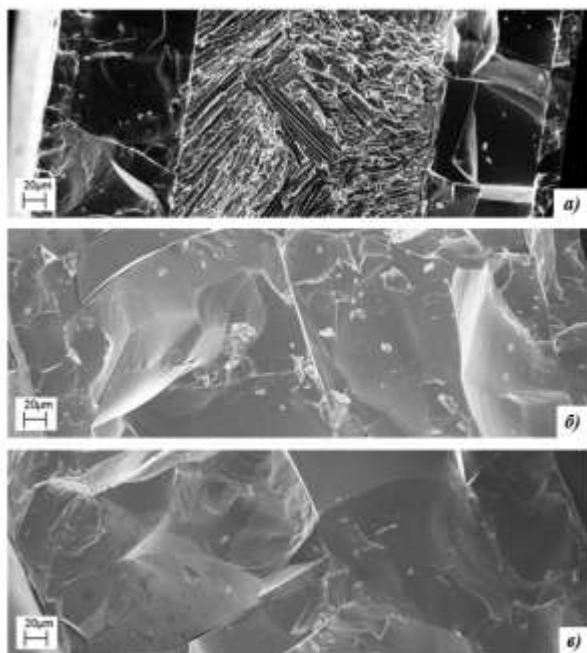


Рис. 1 РЭМ-изображения поперечных сколов образцов, синтезированных при 1 500 °С; а – 6 мин.; б – 21 мин.; в – 60 мин.

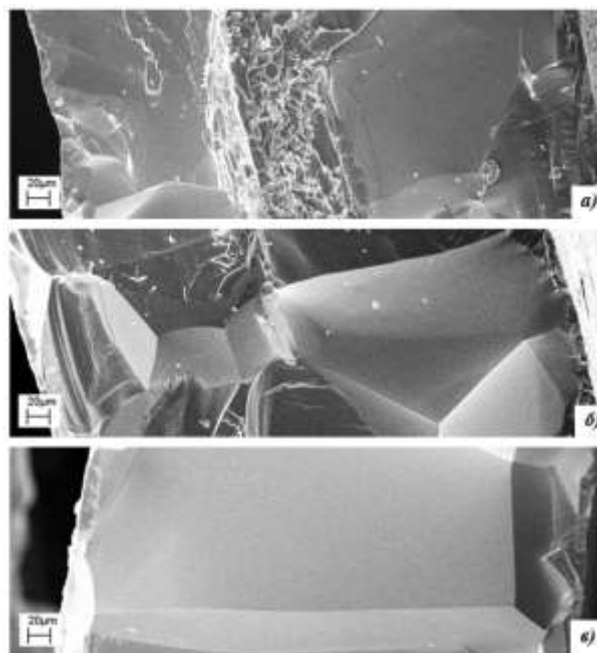


Рис. 2 РЭМ-изображения поперечных сколов образцов, синтезированных при 2 400 °С; а – 11 мин.; б – 21 мин.; в – 60 мин.

Таким образом, показана возможность получения в процессе нитридации как двух- и трехфазных композитных гетероструктур, состоящих из слоев с различной структурой (морфологией поверхности сколов), так и монофазной керамики с однородной структурой нитрида.

Литература:

1. Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Перспективные материалы 2008, №1, 56-59.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории №27 ИМЕТ РАН к.х.н. Кузнецову К.Б., Ковалеву И.А., к.т.н. Ашмарину А.А.

СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АДАПТИРОВАННЫХ К ТЕХНОЛОГИИ ПРОТОТИПИРОВАНИЯ, ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОСТНО-ХРЯЩЕВЫХ ДЕФЕКТОВ

Тетерина А.Ю.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, a.y.teterina@gmail.com

Спектр разрабатываемых остеопластических материалов довольно разнообразен (натуральные материалы, синтетические полимеры, кальцийфосфатная керамика, биостекла), но несмотря на этот факт, ведется непрерывный поиск как новых биоматериалов, так и способов формирования имплантатов для замещения костных дефектов [1]. Сочетание уникальных свойств минерал-полимерных композитов с возможностями быстрого прототипирования (3D-печати) создает предпосылки для значительного улучшения технологий тканевой инженерии кости, а также открывает возможности персонализации имплантатов в соответствии с геометрией дефекта [2,3].

В данной работе проведены исследования по созданию биоинспирированного трехмерного каркаса на основе полисахарид - фосфат кальция по технологии прототипирования с заданным составом, морфологией и микроструктурой для замещения костно-хрящевых дефектов. Так же исследованы способы насыщения экспериментальных образцов трехмерного каркаса на основе полисахарид - фосфат кальция: антибиотиком, противоопухолевым препаратом и факторами роста. Для достижения данной цели были отработаны различные способы насыщения материалов.

Автор выражает благодарность за руководство работой д.т.н. Комлеву В.С., чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., асп. Смирнову И.В., Зобкову Ю.В., к.х.н. Сиротинкину В.П.

Список литературы:

1. Комлев В.С., Федотов А.Ю., Баринов С.М. Минерализация композиционного материала хитозан-октакальциевый фосфат в модельной жидкости организма человека //ДАН. 2014. Т.459. № 4. С. 446.

2. Сергеева Н.С., Федотов А.Ю., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А., Тетерина А.Ю., Зобков Ю.В., Кувшинова Е.А., Шанский Я.Д., Баринов С.М. Исследование физико-химических и биологических свойств композиционных матриц в системе альгинат фосфаты кальция, предназначенных для использования в технологиях прототипирования при замещении костных дефектов // Материаловедение. 2016. № 3. С. 38-42.

3. Федотов А.Ю., Егоров А.А., Зобков Ю.В., Миронов А.В., Попов В.К., Баринов С.М. Трехмерная печать минерал-полимерных структур на основе кальцийфосфатных фазы полисахаридов для тканевой инженерии// Перспективные материалы. 2015. № 12. С. 48-53.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 14.604.21.0132). Уникальный идентификатор ПНИ RFMEF160414X0132.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ С ПЕРОВСКИТОВОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ АКТИВИРОВАНИИ

Адршина Е.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, elena-adrshina@mail.ru

Материалы со структурой перовскита ABO_3 на основе соединений лантана $LaMO_3$ (где М – Mn, Co, Ni и Fe), обладают рядом интересных физических свойств, таких как высокая теплопроводность, магнитные свойства, каталитическая активность, электрическая проводимость. В состав перовскита входят А и В, катионы на которые можно влиять, и изменять химический состав фазы в широких пределах. Такие материалы применяются для изготовления магнетогидродинамических генераторов, терморезисторов и твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

В данной работе порошки сложных составов $La_{1-x}A_xMO_3$ (где М – Mn, Co, Ni, Fe), легированные Sr и Ca в подрешетке лантана (А – позиция), синтезировали золь – гель методом. В качестве исходных веществ использовали оксиды соответствующих металлов, азотную кислоту, а также кристаллогидраты нитратов металлов, которые растворяли в дистиллированной воде с учетом потерь при прокаливании. Полученный раствор нагревали до 80 °С и, перемешивая, добавляли гелеобразователь – поливинилпирролидон (ПВП) 2,5 масс. %. Сушку гелей проводили в СВЧ-установке с получением ксерогеля, который затем обжигали при температуре 850 °С и 900 °С с выдержкой 1 ч при максимальной температуре. Образцы в виде дисков диаметром 10×3 мм и балочек размером 4×4×40 мм прессовали при давлении 250 МПа, а затем обжигали на корундовых подложках в засыпке в печи с хромитлантановыми нагревателями при температуре 1300 °С, 1400 °С, 1500 °С с выдержкой при максимальной температуре 3 ч. Охлаждение образцов проводили по мере остывания печи до комнатной температуры.

Структуру ксерогелей характеризовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК). Синтез порошков изучали методом дифференциальной термогравиметрии, совмещенной с масс спектроскопией (ДТА + МС). Порошки после прокаливании исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), лазерной гранулометрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Были определены керамические (открытая пористость, водопоглощение, средняя плотность), механические, теплофизические свойства материалов и их электропроводность. В работе исследовано влияние ультразвукового активирования порошков на спекание керамики состава $La_{0,8}A_{0,2}FeO_3$ (где А – Sr, Ca) при температурах 1300 °С, 1400 °С и 1500 °С. Синтезированный при 850 °С порошок весом 50 – 100 г помещали в ультразвуковую ванну и измельчали в среде спирта. Время измельчения составляло от 2 до 5 минут. По результатам анализа гранулометрического состава измельчавшихся в ультразвуковой ванне порошков, установлено, что наиболее интенсивно диспергирование происходит в течение

первых 5 минут. При дальнейшем увеличении времени разлома повышение дисперсности было незначительным. Сушку измельченных порошков проводили в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 400 °С.

Установлено, что предварительное ультразвуковое активирование порошков позволяет улучшить свойства керамики. Так на примере состава $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ средняя плотность керамики увеличивается на 10,01 %, а открытая пористость уменьшается на 5,38 %.

Научный руководитель работы – Стрельникова С.С.

КИНЕТИКА НАСЫЩЕНИЯ ЦИРКОНИЯ АЗОТОМ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ

Ковалев И.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, vankovalskij@mail.ru

Нитридам металлов подгруппы титана свойственны термическая стойкость, химическая стойкость в агрессивных средах, высокие значения электропроводности и твердости, поэтому сохраняется интерес к созданию керамических материалов на их основе. Традиционные способы создания керамических изделий базируются на компактировании и спекании соответствующих порошков. В работах [1] предложен эффективный способ получения керамических изделий посредством полной нитридации металлических заготовок заданной формы.

Цель работы – установление закономерностей изменения массы поглощенного цирконием азота в процессе высокотемпературной нитридации.

Исходные образцы металла в виде ленты длиной 60 мм и сечением 3.0×0.5 мм нагревали в среде азота классификации "особо чистый" при температурах 1 500, 1 800, 1 965, 2 400 °С. Возможность проведения процесса прямой нитридации выше температуры плавления циркония показана в работе [1]. Длительность процесса для каждой температуры составляла 4, 6, 11, 21, 30, 40, 50 и 60 мин.

Кинетику насыщения циркония азотом экспериментально определяли по приросту массы образца в течение 60 мин. Погрешность измерения массы составляла ± 0.0001 г. В процессе нагрева при каждой температуре оценивали изменение электросопротивления образца.

Установлено, что процесс насыщения азотом ленточных образцов Zr при всех исследованных температурах (1 500, 1 800, 1 965, 2 400 °С) проходит в две стадии: первая (характеризуется исчезновением металлической фазы) аппроксимируется экспоненциальной зависимостью от времени, вторая (отвечает за увеличение содержания азота вплоть до стехиометрического состава ZrN) – линейной.

Показано, что минимальная температура синтеза, при которой процесс насыщения циркония азотом начинает описываться экспоненциальным законом, составляет ~ 900 °С.

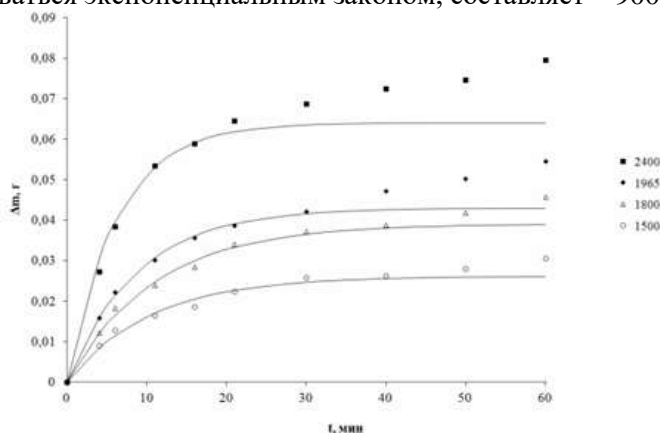


Рис. 1 Зависимости прироста массы преформы от времени процесса нитридации циркония
Линия - расчет, точки - эксперимент.

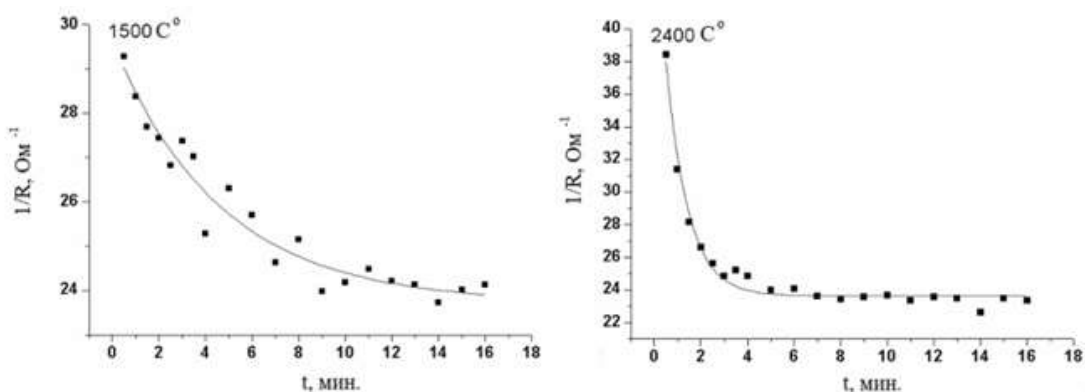


Рис. 2 Зависимости электропроводности от времени нагрева при температурах 1 500 °С (а) и 2 400 °С (б)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

Выражаю благодарность своему научному руководителю академику Солнцеву К.А. и всем сотрудникам лаборатории №27 НТК ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Патент на изобретение RU 2337058. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН). – 2008.

БИОСОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СЕРЕБРА НА НИКЕЛИДЕ ТИТАНА

Серегин А.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, alexey-seriyogin@mail.ru

В медицине при лечении заболеваний, связанных с сужением или полной закупоркой полостей организма, для раздвижения и удержания в заданном положении стенок полых протоков, для улавливания тромбов используют медицинские изделия типа «стент» и Кава-фильтр, соответственно. Для изготовления данных изделий лучше всего подходят сплавы с эффектом памяти формы, так как, в процессе доставки и установки имплантаты подвергаются значительному сжатию до и самопроизвольному расширению после установки, в зависимости от предварительной обработки. Одним из наиболее перспективных сплавов относящихся к данной группе является никелид титана, обладающий механическими характеристиками подобными живым тканям, что позволяет ему подстраиваться под физиологические нагрузки, обеспечивая необходимые условия функционирования систем организма. Однако из-за содержания в сплаве токсичного для организма никеля, необходимо создание поверхностного барьера против контакта никелида титана с окружающей средой из материала обладающего высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью, например серебра.

Поэтому целью данной работы было формирование нового композиционного материала медицинского назначения "Поверхностный слой из серебра - основа из никелида титана" и исследование его свойств, структуры и состава.

Были поставлены задачи нанесения поверхностного слоя из серебра на подложки из никелида титана и стекла (для отработки процесса) методом магнетронного напыления, с дальнейшим исследованием их структуры и состава, а также проведение испытаний коррозионной стойкости и механических свойств композитов.

Создание композитов проводили с использованием магнетрона на постоянном токе и ионного источника. Остаточное давление в камере составляло $\sim 4 \times 10^{-4}$ Па. Травление подложки проводилось бомбардировкой ионами аргона с параметрами разряда $U_e = 900$ В, $I_e = 80$ мА. При непосредственном напылении в камеру напускали аргон до рабочего давления $\sim 0,4$ Па. Скорость

потока составляла 21 сссм (стандартных кубических сантиметров в минуту), скорость ~ откачки 200 л/с. Получение слоев проводили при следующих варьируемых условиях процесса:

- $I \approx 865$ мА, $U \sim 830$ В,
- с и без вращения подложки,
- время распыления $t = 5 - 120$ мин,
- дистанция напыления (расстояние от мишени до подложки) 70 – 160 мм.

Фазовый состав покрытия определяли с помощью рентгеновского дифрактометра, морфологию и послойный элементный состав поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе и также при помощи Оже-спектроскопии. Исследовалось коррозионное поведение образцов композитов в среде растворов, имитирующих различные физиологические жидкости организма. Микротвердость определяли с помощью оснащенного оптическим микроскопом прибора DuraScan 10/20 с компьютерным управлением. Исследования ряда механических свойств полученных композитов проводили на испытательной механической машине INSTRON 3382.

В результате работы был получен композиционный материал состава «подложка - переходный слой (содержащий элементы напыляемого материала и подложки) – поверхностный слой (напыляемый материал)». Исследован ряд механических и коррозионных свойств композита: твердость серебряного слоя ниже твердости подложки, и общая микротвердость композита тем меньше, чем толще поверхностный слой; изменения температур фазовых переходов в результате формирования слоя не наблюдается, прочность и пластичность соответствуют характеристикам основы; коррозионного разрушения за месяц исследования не обнаружено.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову, к.т.н. Е.О. Насакиной.

Секция 4.
Биомедицинские материалы и
технологии

СИНТЕЗ КАТИОН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Антонова О.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, osantonova@yandex.ru

Биологические материалы на основе фосфатов кальция получили широкое распространение для лечения костных заболеваний и повреждений в результате травм. Это связано с близостью состава химического состава и структуры таких синтетических материалов к естественной костной ткани. Однако разработанные материалы не удовлетворяют по многим характеристикам, которыми должен обладать материал для костной пластики в качестве прочного несущего имплантата или резорбируемой матрицы для восстановления костной ткани. Поэтому в настоящее время продолжают множественные научные исследования, направленные на разработку новых материалов, обладающих необходимыми свойствами – биологическими, механическими и физико-химическими. Современное состояние исследований и разработок в области материалов на основе фосфатов кальция обобщено в недавних обзорах [1-4]. Основные применяемые материалы фосфаты кальция – это гидроксипатит (ГА) и трикальцийфосфат (ТКФ), обладающие близким химическим составом с соотношением Ca/P около 1,5-1,67, но имеющие различную кристаллическую структуру, что определяет их различное применение: ГА – не резорбируемое соединение для получения прочных имплантатов, ТКФ – резорбируемое соединение, используемое для синтеза матриц для регенерации костной ткани. Большое количество исследований, направленных на создание новых материалов, связано с синтезом замещенных форм ГА и ТКФ. Это объясняется возможностью достижения требуемых характеристик, например, получение необходимой прочности имплантата или высокой биорезорбции матрикса, или антимикробных свойств. Известны многочисленные данные по синтезу катион и анион замещенных форм ФК и технологии биосовместимых материалов на их основе. Однако подробный современный анализ показывает отсутствие систематических данных по влиянию природы ионных замещений и концентрационных соотношений на характеристики продуктов синтеза и особенности технологии материалов из них.

В данной работе проводились комплексные исследования по влиянию замещения биосовместимыми четырехвалентными катионами титана и циркония на параметры кристаллической решетки ГА и ТКФ в зависимости от степени замещения. Замещение проводили в интервале от 0,1 до 20 мол.% замещаемого катиона (кальция). Синтез проводили методом химического осаждения при pH близком к нейтральному (6,6-7,4) для ТКФ и щелочном (9,0-10,0) для ГА. Материалы на основе ГА подвергались старению в маточном растворе при физиологической температуре (37 С) в течение 21 суток. Порошки прокаливали в широком температурном интервале (900 – 1200 С). Порошки исследовались методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, ВЕТ (Суд).

Работа была выполнена при поддержке проекта РФФИ № 14-08-00575а.

Список литературы:

1. Баринов С.М. Успехи химии, 2010, т.79, №1.
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. Второе издание (стереотипное). // Наука, 2014, 255 с.
3. Dorozhkin S.V. Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates. // Acta Biomater. 2012. V.8. N.3. P.963-977.
4. LeGeros R.S. Calcium-phosphate based osteoinductive materials // Chem. Rev. 2008. V.108. N.11. P.4742.

СИНТЕЗ АВ-СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА: МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Бабуркин П.О.

Россия, Тверской государственный университет, gipru_oc@mail.ru

Синтез новых макромолекул, способных имитировать основные функции белковых ферментов (то есть способных самопроизвольно сворачиваются в глобулярные структуры с каталитически активными центрами на поверхности), для их дальнейшего использования в качестве основы

искусственных катализаторов, компонентов лекарств и медицинских препаратов, является актуальной задачей. Синтетические аналоги биокатализаторов смогут работать в более жестких условиях (высокие температуры, присутствие органических растворителей), что поможет расширить область их применения. В последнее время, благодаря развитию методов синтеза полимеров с помощью контролируемой радикальной полимеризации, открылись новые возможности для целенаправленного получения ранее не существовавших макромолекул. Цель настоящей работы состояла в создании компьютерной модели для предсказания условий получения искусственных ферментов на основе сополимеров из N-винилкапролактама (VCL) и N-винилимидазола (VI). Экспериментальный синтез таких сополимеров предполагается осуществлять в две стадии: 1) получить первый полиVCL-блок (VCL-блок) из L мономеров; 2) к VCL-блоку присоединить сополимерный блок из VCL и VI. Благодаря способности сополимеров на основе VCL к термоосаждению, в водных растворах при невысоких температурах (50°C), VCL-блоки приобретут гидрофобные свойства и сколлапсируют с образованием гидрофобного ядра. Поскольку VI-звенья будут сохранять свою растворимость, вокруг гидрофобного ядра должна сформироваться гидрофильная оболочка из гидрофильных VI-блоков, которая будет обеспечивать растворимость целевых глобулярных наноструктур.

Для реализации поставленной задачи была использована крупнозернистая компьютерная модель на основе метода диссипативной динамики частиц, относящегося к мезоскопическим методам моделирования. В качестве прототипов реальных мономеров использовались: VCL (гидрофобный мономер типа А) и VI (гидрофильный мономер типа В), в качестве растворителя, на разных стадиях моделирования, подразумевался диметилформамид (DMF) или вода («хороший» и «плохой» растворитель соответственно). Общая схема моделирования состояла из четырех этапов: 1 – построение реакционной смеси с одним VCL-блок, 2 – моделирование синтеза сополимера в DMF, 3 – моделирование коллапса синтезированной цепи в условиях плохого растворителя, 4 – характеристика морфологии глобулярных структур (радиус инерции, асферичность, анизотропия поверхности). Основные параметры модели: отношение концентрации сомономеров в реакционной смеси $C_A:C_B = 0.252:0.108 - 0.108:0.252$ и длина полиVCL-блока $L = 0-200$.

В ходе работы были получены и проанализированы глобулярные структуры, образовавшиеся из сополимерных цепей, содержащих 400 мономеров. Полученные результаты позволяют заключить, что целевые глобулярные наноструктуры с морфологией типа «ядро-оболочка» возникают, когда длина VCL-блока составляет 25-38% от общей длины цепи, а доля гидрофильных мономеров VI в составе реакционной смеси (в рассмотренном диапазоне концентраций) является максимальной. Рассмотренные модельные наноструктуры являются перспективными кандидатами в качестве основы для создания искусственных ферментов, поскольку они: а) могут быть получены в результате реакции контролируемого синтеза (при низкой стоимости реализации реакции); б) должны обладать высокой химической стойкостью; в) способностью менять каталитическую активность при изменении внешних условий.

Автор выражает благодарность Комарову П.В. (ИНЭОС, ТвГУ) за ценные консультации и обсуждение результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-00544 «Биомиметический дизайн ферментоподобных наноструктурированных катализаторов на полимерной основе»), с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ «НИКЕЛИД ТАТАНА – ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВ»

Банкин А.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, baikinas@mail.ru

В современном мире все больше исследований проводится в направлении создания новых функциональных материалов. Одной из важнейших и жизненно важных областей их применения является медицина. Не так давно в клинической практике стал применяться кардинально новый класс функциональных материалов на основе никелида титана.

Создание биосовместимых композиционных материалов с полимерным покрытием на основе никелида титана, обладающих необходимыми параметрами биосовместимости и механических свойств, является важной и перспективной задачей. [1-5]

Сплав из никелида титана был выбран для основы, как наиболее эффективный материал, для изготовления медицинских изделий типа «стент», которые применяются в области малоинвазивной хирургии. При этом наноструктурирование материала позволяет улучшить механические свойства и геометрические характеристики производимого из него изделия.

Основа полимерного слоя – биоинертный силоксановый каучук. Силоксановый каучук обладает стойкостью к биологическим средам, высокой адгезией к материалу подложки при сохранении параметров прочности и эластичности, что делает его перспективным материалом для использования в данной области.

Нанесение раствора полимера происходило по двум различным технологиям: напыление с использованием автоматического пульверизатора и окунанием образца имплантата в раствор силоксанового каучука. В роли растворителя использовался этилацетат. Для получения толщины покрытия, не превышающее 50 мкм, использовался 7% раствор, в то время как для достижения - 500 мкм использовался 30 % раствор при разовом нанесении обоих.

Полученные образцы изучали на сканирующем электронном микроскопе. Покрытие получилось однородное и без дефектов (рис. 1). Механические испытания полученных образцов показали хорошую адгезию полимерного слоя к материалу основы, а так же отсутствие влияния на свойства никелида титана.

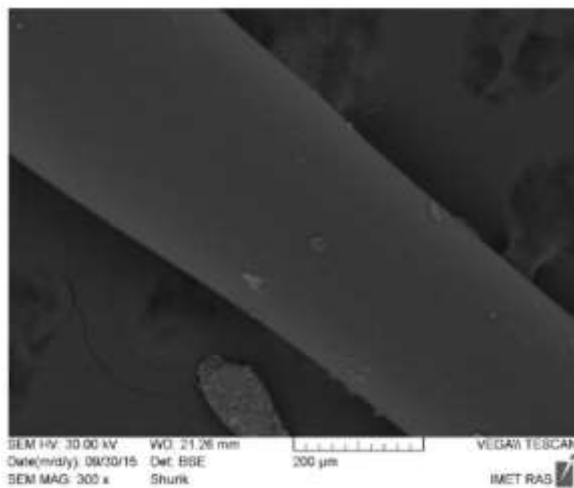


Рис. 1 Микроструктура полимерного покрытия

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову и к.т.н. Е.О. Насакиной.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «14-29-10208-офи_м».

Список литературы:

1. Насакина Е.О., Баикин А.С., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Солнцев К. А. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе // Деформация и разрушение материалов, 2013. № 1. С. 14-23.

2. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, С.М. Баринов / Под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева - Минск: Беларус. наука, 2011. -283с.

3. М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов Кинетика высвобождения антибиотиков из биodeградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады академии наук, 2015, том 465, No 2, с. 194–197

4. Насакина Е.О., Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Баикин А.С., Клименко С.А. Использование композиционных материалов на основе никелида титана для увеличения качества медицинских изделий // Сборник материалов 12-й Международной научно-практической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий» (Киев, Украина; 04–08 июня 2012 г., Крым, г. Ялта). – Киев: АТМ Украины, 2012. – 368 с. – С. 212 — 214

5. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИИ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ

Газизова К.Д.

*Россия, Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
karina.com@mail.ru*

Изучение процесса гетерокоагуляции (взаимной коагуляции различных по знаку заряда и размеру частиц) является важной и практически значимой областью исследований в коллоидной химии. Агрегативная устойчивость дисперсных систем зависит от многих факторов: природы функциональных групп, размеров частиц, состава дисперсной фазы и др.; влияние многих из них на гетерокоагуляцию в настоящее время остается недостаточно изученным.

Целью данной работы стало исследование влияния соотношения численной концентрации частиц одинакового размера, но имеющих разный заряд поверхности, на процесс гетерокоагуляции. Изучены закономерности гетерокоагуляции латексов различного знака заряда частиц, имеющих близкий размер, при соотношении концентрации частиц (n) 1:1; 1:10; 10:1.

В качестве объектов исследования выбраны латексы полистирола с известными параметрами и характеристиками (табл.1). Сферические частицы, несут на поверхности различные функциональные группы, обеспечивающие разные знаки заряда. Так, карбоксилированные латексы (содержащие карбоксильную группу $-COOH$) имеют отрицательный знак заряда частиц, аминированные латексы (содержащие аминогруппу $-NH_2$) заряжены положительно [1,2]. Размеры частиц составляют соответственно 0,23 и 0,19 мкм. В качестве дисперсионной среды использована дистиллированная вода при естественном значении pH (5,4-5,8).

Таблица 1.

Характеристики объектов исследования.

№ образца	Средний диаметр частиц, а, мкм	Природа полимера	Тип поверхностных функциональных групп	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Плотность поверхностных групп, $\mu\text{моль}/\text{м}^2$	ζ -потенциал, мВ (pНест)
1	0,23	Полистирол	-COOH	23,9	1,18	-54
2	0,19		-NH ₂	29,0	0,85	+53

Методом исследования выбран оптический метод анализа дисперсности - спектрофотометрия (метод спектра мутности) [3]. Для получения размера и числа частиц, а также определения степени агрегации системы, полученные результаты оптической плотности обрабатывались с использованием таблиц характеристических функций светорассеяния дисперсных систем [3]. Исследование гетерокоагуляции проводили в течение 70 минут; результаты представлялись в виде зависимости степени агрегации от времени. Во всех экспериментах общее исходное количество частиц в единице объема поддерживалось постоянным (10^{11} част/мл).

На первом графике (рис.1а) представлена зависимость степени агрегации ($m=n_0/n$) от времени наблюдения для дисперсий карбоксилированного (образец №1) и аминированного (образец №2) латексов, взятых в пропорции 1:1. Полученные результаты указывают на агрегативную неустойчивость системы; к 70 минуте значение степени агрегации достигает 10.

На рис.1б представлена аналогичная зависимость для соотношения частиц образца №1 и образца №2 10:1. Процесс агрегации также начинается сразу после смешения двух дисперсий, однако медленнее, чем при соотношении 1:1. Зависимость степени агрегации от времени наблюдения выражается более пологой кривой, а максимальная степень агрегации к концу эксперимента не превышает 2.

При обратном соотношении концентрации частиц исследуемых латексов (в 10 раз больше положительно заряженных частиц) получены аналогичные результаты (рис.1в), т.е. степень агрегации начинает возрастать сразу после смешения дисперсий и к 70 минуте достигает 2.

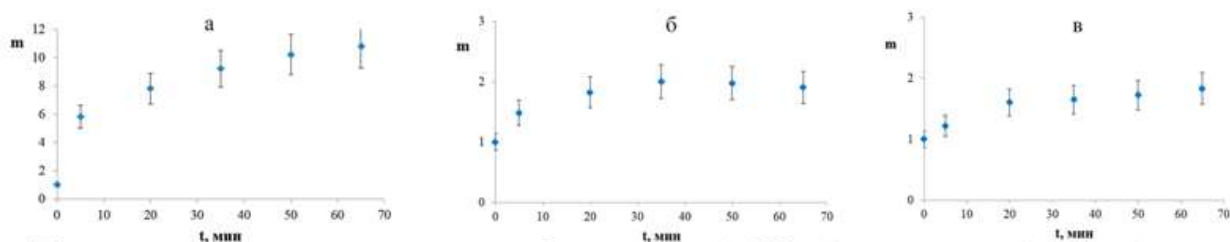


Рис.1. Зависимость степени агрегации систем из смеси карбоксилированного ($a=0,23$ мкм) и аминированного ($a=0,19$ мкм) латексов от времени наблюдения при рНестественное в соотношении 1:1 (а), 10:1 (б), 1:10(в).

С учетом условий эксперимента (исходное количество всех частиц постоянно) степень агрегации в системе 1:1 вполне может превышать степень агрегации при соотношении 1:10. В системах 1:10, полагая наличие только парного слипания, можно ожидать степень агрегации порядка 1,1. Достижение более высокого значения позволяет считать, что образовавшиеся дублеты участвуют в формировании более крупных агрегатов, аналогичных представленным на рис. 2.

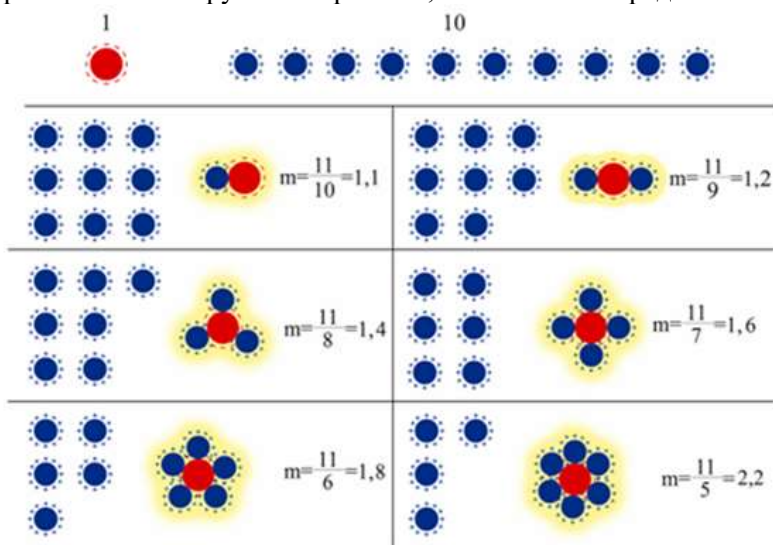


Рис.2. Возможная структура агрегатов из карбоксилированного ($a=0,23$ мкм) и аминированного ($a=0,19$ мкм) латексов в соотношении 1:10

Таким образом, при исследовании частиц различной природы и разного знака заряда во всех рассмотренных случаях протекает процесс коагуляции, то есть системы агрегативно неустойчивы. В процессе гетерокоагуляции противоположно заряженных латексов полистирола близкого размера (0,23 и 0,19 мкм) существенную роль играет концентрационное соотношение. Так, при соотношении 1:1 групп частиц близких по размеру, но различных по своей природе и знаку заряда поверхности степень агрегации приблизительно в 5 раз больше, чем при соотношении 1:10, независимо от преобладания положительно или отрицательно заряженных частиц.

Литература:

1. Широкова И.Ю., Кучук В.И., Беляев А.П., Шевченко Н.Н., Голикова Е.В. // Агрегативная устойчивость дисперсных систем. Часть 1. Исследование электроповерхностных свойств и кинетики коагуляции монодисперсных полимерных частиц с карбоксилированной поверхностью. Бутлеровские сообщения. 2014. Т.37. №2. С.29-38.

2. Широкова И.Ю., Терещенко М.С., Шпилина И.Д., Кучук В.И., Беляев А.П., Шевченко Н.Н., Голикова Е.В. // Часть 2. Исследование электроповерхностных свойств и агрегативной устойчивости монодисперсных полимерных частиц с аминированной поверхностью. Бутлеровские сообщения. 2014. Т.39. №29. С.98-106.

3. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. // Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Издательство Саратовского университета. 1977.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю – к.х.н. В.И.Кучук за руководство и курирование работы, а также И.Ю.Широковой за участие в постановке эксперимента, проверку результатов, обсуждение и помощь в обработке полученных данных.

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ В МАТОЧНОМ РАСТВОРЕ НА ПОРОШКИ СИСТЕМЫ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ – ФОСФАТЫ МАГНИЯ С СООТНОШЕНИЕМ $(Ca+Mg)/P=2$.

Гольдберг М.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, naiv.syper@gmail.com

Введение магния в фосфатно-кальциевые материалы представляет большой интерес в связи с возможностью стимулировать биорезорбцию костных матриц. [1]. Установлено, что магний напрямую стимулирует пролиферацию остеобластов, оказывая эффект, сопоставимый с инсулином (известным фактором роста для остеобластов). Получение порошков высокой дисперсности является важным технологическим этапом, влияющим на трудоемкость дальнейших технологических операций и свойства готовых керамических изделий. Для роста дисперсности порошков фосфатов кальция известен подход, основанный на старении в маточном растворе, применяемый для гетерофазной системы гидроскиапатит – карбонат кальция [2]. Старение в маточном растворе, способствующее кристаллизации аморфного осадка, может способствовать получению нанодисперсных активных к спеканию порошков. Исследование этого процесса является целью данной работы.

Исследование влияния старения порошковых материалов системы $(Ca+Mg)/P=2$ проводили после синтеза методом осаждения из водных растворов при выдержке составов при постоянной температуре 37 °С в течение 0, 3, 7, 14 и 21 суток в маточном растворе. После синтеза и старения из порошков удаляли воду выпариванием, сушили в сушильном шкафу при температуре 50 °С, подвергали термической обработке при $T=300$ °С на воздухе.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), увеличение времени старения в маточном растворе приводит к стабилизации структуры апатитовой фазы. Введение магния, при этом, дестабилизирует структуру порошков – так, материалы с 20 и 40 масс.% Mg после синтеза были рентгеноаморфными. В процессе старения, в порошках, содержащих магний, на дифрактограммах наблюдается формирование сначала гало, а потом пиков, характерных для апатитовой фазы.

Измерение удельной поверхности порошков осуществлялось методом БЭТ. Установлено, что в процессе старения порошков, их удельная поверхность существенно возрастает. Это связано с образованием ультрадисперсных кристаллов, формирующихся в результате кристаллизации аморфной фазы, о чем свидетельствует рост степени закристаллизованности порошков, согласно данным РФА. Наибольшее значение удельной поверхности наблюдаются у порошков, с замещением ионов кальция на магний 10 масс. % после 3 суток старения и составляло $79,62 \text{ м}^2/\text{г} \pm 0,50 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом, установлено, что наиболее существенный рост удельной поверхности наблюдается на 3 и 7 сутки старения, и заканчивается к 21 суткам, что свидетельствует о завершении процессов формирования апатитовой фазы и начале роста размеров кристаллов.

Исследование морфологии частиц проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Порошки после синтеза сформированы агломератами неправильной формы, состоящими из округлых частиц. Материалы, не содержащие ионы магния, характеризовались округлыми частицами размером 50-100 нм. При содержании магния 5 масс. % размер частиц не превышал 100 нм, с увеличением содержания магния до 20 масс. % размер частиц снижался и не превышал 50 нм, в то время как в порошках, содержащих 40 масс. % магния присутствовали отдельные частицы размером до 100 нм. После старения в течение 21 суток порошки всех составов состояли из агломератов размером до 1 мкм, сформированных частицами неправильной (анаксиальной) формы. Размер частиц порошков несколько снижается. При содержании от 0 до 20 масс. % Mg размер частиц составил менее 50 нм. Порошки состава 40 масс. % Mg состояли из частиц 50 - 70 нм.

Таким образом, установлено, что старение в маточном растворе приводит к стабилизации кристаллической структуры апатитовой фазы. В процессе старения формируются нанокристаллы с низкой степенью агрегированности, что приводит к росту удельной поверхности порошков до $80 \text{ м}^2/\text{г}$ ($79,62 \pm 0,50 \text{ м}^2/\text{г}$ для материала со степенью замещения ионов кальция на магний 10 масс. %). Установлено, что наиболее существенный рост удельной поверхности наблюдается на 3 и 7 сутки старения, и заканчивается к 21 суткам, что свидетельствует о завершении процессов формирования апатитовой фазы и начале роста размеров кристаллов. При этом наблюдается изменение формы и уменьшение размера частиц: для порошков с замещением от 0 до 20 масс. % магния размер частиц после старения в течение 21 суток составлял менее 50 нм, порошки с замещением 40 масс. % магния состояли из частиц 50 - 70 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 16-13-00123.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В.В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также к.ф.-м.н., в.н.с. Шворневой Л. И., к.х.н., с.н.с. Коновалову А.А., к.т.н. Титову Д.Д., к.т.н. Лысенкову А.С.

1. Webster T. J. et al. Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. II. Mechanisms of osteoblast adhesion //Journal of biomedical materials research. – 2002. – Т. 59. – №. 2. – С. 312-317.

2. Gol'dberg M. A. et al. Influence of ripening time on the properties of hydroxyapatite-calcium carbonate powders //Inorganic Materials. – 2012. – Т. 48. – №. 2. – С. 181-186.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ КЕРАМИК TZP

Губарева В.Е.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
valeriagubareva@mail.ru*

Керамика на основе диоксида циркония тетрагональной модификации является биоинертной и биосовместимой и находит широкое применение в медицине в качестве материала имплантатов. Проведение тестов на соответствие требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в медицине, является необходимым этапом внедрения разработанной керамики.

Настоящая работа является частью исследования воздействия факторов, моделирующих нахождение *in vivo*, на свойства керамики на основе твердых растворов диоксида циркония тетрагональной структуры.

Целью данной работы являлось изучение влияния гидротермальной обработки на фазовый состав и рельеф поверхности керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного Y^{3+} , Yb^{3+} .

Прекурсоры систем $ZrO_2 - Yb_2O_3 - Al_2O_3$, $ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3$ были получены методом золь-гель синтеза. Порошки получали после термообработки гидрогелей при температурах 180°C и 950°C, после чего компактировались методом одноосного прессования. Спекание компактированных нанопорошков осуществляли в воздушной среде при температуре 1550°C.

Моделирование пребывания материала *in vivo* было проведено в соответствии с тестом международного стандарта ISO 13356: Implants for surgery — Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP): (4.8 Accelerated Aging Test). Образцы выдерживали в гидростате при температуре 134°C и давлении 0,2 Мпа в течение 5 часов. Полученные заготовки подвергали термотравлению при температуре 1450°C.

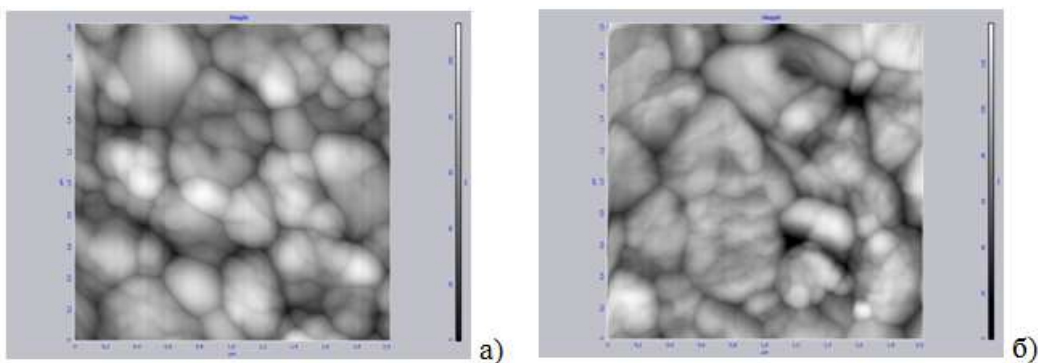
Поверхность образцов исследовали методами сканирующей и атомно-силовой микроскопий на растровом электронном микроскопе «LEO 1420» фирмы «Carl Zeiss» и на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver P47 производства компании НТ-МДТ (Россия).

Представлено сравнение результатов анализа фазового состава исходных керамических образцов и подвергнутых ускоренному старению путем гидротермальной обработки согласно тесту международного стандарта. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре XRD-6000 на излучении $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54\text{Å}$) в интервале углов $2\Theta = 24-51^\circ$ с идентификацией по международному банку стандартов (JCPDS).

В рамках общего исследования поверхностных особенностей керамик на основе диоксида циркония, стабилизированного Y^{3+} , Yb^{3+} , было установлено, что после ГТО на поверхности образцов составов идентифицируются две фазы, соответствующие твердым растворам на основе ZrO_2 тетрагональной и моноклинной модификации.

Приповерхностное изменение фазового состава отражается на рельефе зернового состава микроструктуры керамических образцов, которое можно наблюдать с помощью атомно-силового микроскопа.

В результате работы было выявлено, что влияние гидротермальной обработки проявляется в частичном размывании границ зерен, с чем, по-видимому, и связано сглаживание зерен с размерами 0.5 – 1 мкм и увеличение количества зерен с размерами 0.25 – 0.4 мкм.



АСМ снимки поверхности образцов Yb—TZP до ГТО (а) и после ГТО (б)

Выражаю благодарность за помощь в выполнении работы сотрудникам лаборатории № 30 ИМЕТ РАН к.х.н. Подзоровой Л.И., Ильичевой А.А., Михайлиной Н.А., Пеньковой О.И., а также сотруднику лаборатории акустической микроскопии ИБХФ РАН к.т.н. Титову С.А.

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Au$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ПРЕПАРАТОМ ДОКСОРУБИЦИНОМ

Ефанова О.О.

*Россия, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),
o.o.efanova@yandex.ru*

В настоящее время наноматериалы с магнитными свойствами привлекают всё больший интерес для использования в наномедицине из-за своих уникальных физико-химических свойств. Особое место среди таких материалов занимают наночастицы на основе оксидов железа (в первую очередь, магнетита). Это обусловлено прежде всего их биосовместимостью, а также возможностью управления их перемещением при наложении внешнего магнитного поля, вследствие чего они могут выступать как носители лекарственных препаратов для доставки к органам-мишеням. С помощью такой системы доставки можно решить проблему целенаправленного воздействия на злокачественные клетки опухолей, по минимуму затронув здоровые ткани.

Наночастицы магнетита (Fe_3O_4) без защитной оболочки не могут непосредственно использоваться для биомедицинских целей из-за склонности к окислению и образования опасных свободных радикалов. В данной работе в качестве защитного покрытия использовали предварительное поверхностное модифицирование магнетита тетраэтоксисиланом с получением защитной силикагелевой оболочки ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$) [1], что обеспечило лучшую устойчивость материала и биосовместимость наночастиц с медицинскими приложениями. Кроме того, благодаря присутствию поверхностных гидроксильных групп, силикагель легко подвергается дальнейшей поверхностной модификации, с помощью которой можно расширить свойства агента-носителя. Так, дополнительное покрытие магнитных наночастиц оболочкой благородного металла позволяет получить устойчивые на воздухе структуры типа ядро/оболочка ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Au$), защищённые от окисления, сохраняет их свойства, а также улучшает биосовместимость. Кроме того, золотые наночастицы поглощают излучение в ближнем инфракрасном диапазоне, вызывая фототермальный нагрев [2], который приводит к повреждению ДНК раковых клеток.

Проведением дополнительной функционализации (например, соответствующими лекарственными препаратами) можно существенно расширить возможности таких гибридных наноматериалов (например, добавив возможность точечной доставки лекарств или химиотерапии). Перспективным химиотерапевтическим соединением для биофункционализации магнитных наночастиц и их композитов является доксорубицин. Данный антибиотик помимо антибактериальной активности способен подавлять или замедлять процесс деления раковых клеток и имеет огромную перспективу в лечении онкологических заболеваний [3]. Закрепление на магнитных композитных наночастицах с дальнейшей точечной доставкой доксорубицина к органу-мишени – многообещающий способ терапевтического применения противоопухолевого препарата.

В данной работе были синтезированы наночастицы магнетита с оболочкой SiO₂ для их дальнейшего изучения в качестве потенциальных носителей для доксорубина. Синтез проводили с использованием контролируемого микроволнового (МВ) нагрева в лабораторной микроволновой системе Discover SP-D (CEM Corp., USA) (рис. 1) согласно схеме, изображённой на рис.2. Далее проводилась модификация Fe₃O₄@SiO₂ коллоидным золотом, полученным также в условиях МВ нагрева.

Был изучен элементный состав полученных наночастиц и подобраны оптимальные условия получения (температура процесса, соотношения магнетит: тетраэтоксисилан : золото). Исследованы магнитные свойства, размеры частиц (методом динамического рассеивания света) полученных наноматериалов. Были изучена способность доксорубина к закреплению на поверхности и последующему высвобождению в фазу раствора (in vitro; на водных модельных растворах) в зависимости от pH и времени контакта фаз. Проведено исследование адсорбции доксорубина с помощью построения изотермы сорбции (рис.3).

Получены результаты изучения высвобождения доксорубина из Fe₃O₄@SiO₂@Au@DOX при изменении pH среды. Показано, что при величинах pH, приближённых к нейтральным средам здоровых клеток, доксорубин не высвобождается. В то же время, при смещении значений pH в более кислую область, соответствующую значениям опухолевых клеток, происходит высвобождение лекарства из Fe₃O₄@SiO₂@Au@DOX.



Рис. 1. Лабораторная микроволновая система Discover SP-D (CEM Corp., USA)

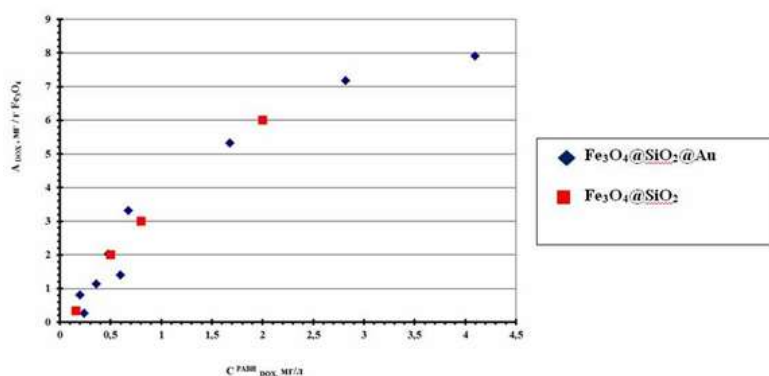


Рис. 3. Изотермы сорбции доксорубина на Fe₃O₄@SiO₂ и на Fe₃O₄@SiO₂@Au

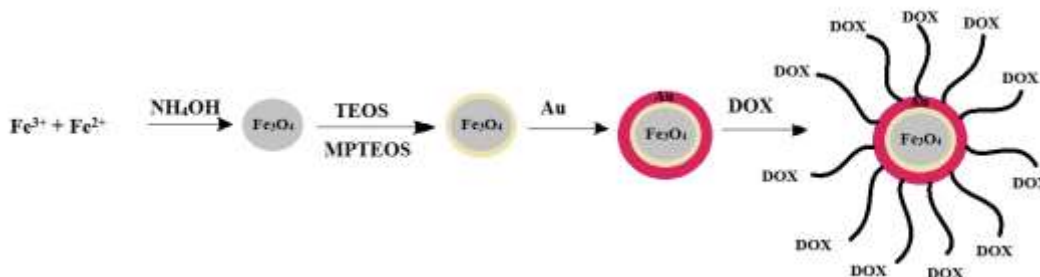


Рис.2. Схема получения наночастиц Fe₃O₄@SiO₂@Au, функционализированных доксорубином

Хочу выразить благодарность зав. лаб. Геохимии и аналитической химии благородных металлов института ГЕОХИ РАН, д.х.н. Кубраковой И.В. за поддержание тематики данной работы и сотрудникам лаборатории: научному руководителю Пряжникову Д.В. и научному консультанту Киселевой М.С. за оказанное содействие и ценные советы. Также автор выражает благодарность профессору, д.х.н. кафедры химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского МИТХТ Себякину Ю.Л. и научному консультанту Будановой У.А. за помощь в выполнении данной работы.

Список литературы:

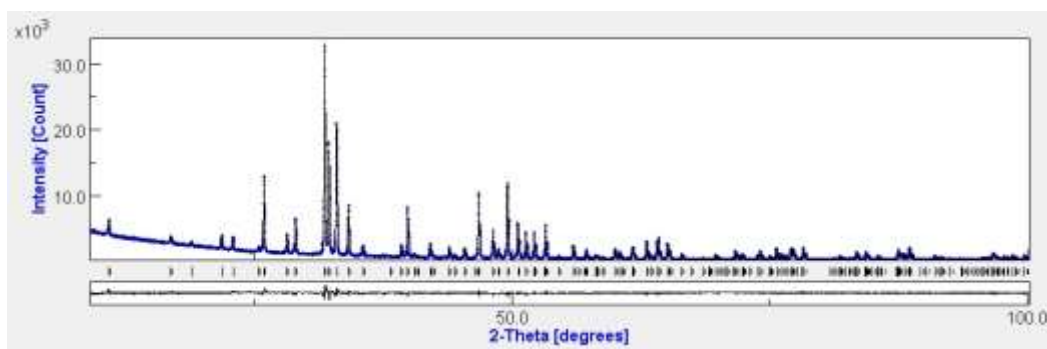
1. Пряжников Д.В., Киселева М.С., Кубракова И.В. Поверхностно-модифицированный магнитный наноразмерный сорбент для МТФЭ–ВЭЖХ–УФ определения 4-нонилфенола в природных водных объектах // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 3. С. 220-229.
2. Huang W.C., Tsai P.J., Chen Y.C. Multifunctional Fe₃O₄@Au nanoeegs as photothermal agents for selective killing of nosocomial and antibiotic-resistant bacteria // *Small*. 2009. N.1. P. 51–56.
3. Ming M., Chen H., Chen Y., Wang X., Chen F., Cui X., Shi J. Au capped magnetic

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ ГИДРОЛИЗА И ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

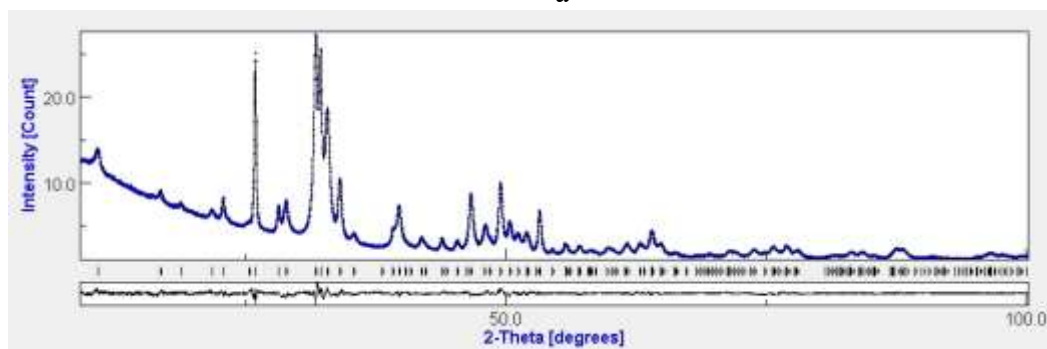
Карпихин А.Е.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, antigop90@rambler.ru

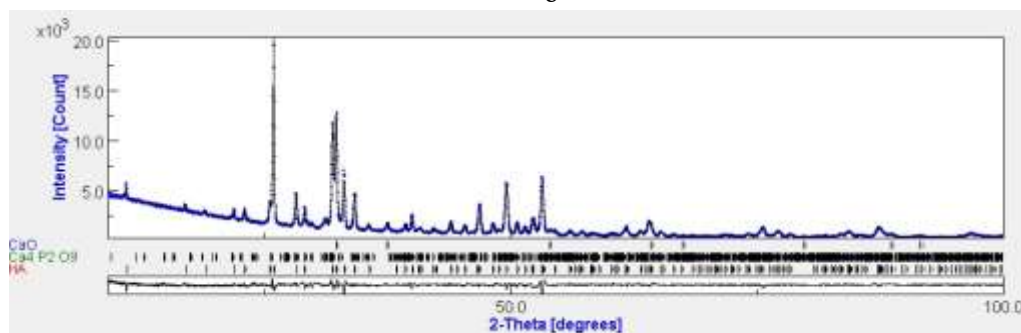
Разработка новых композитных материалов на основе фосфатов кальция, и гидроксиапатита, в том числе, одна из актуальных задач современного материаловедения. Интерес к таким материалам обусловлен их применением в медицине. Характеристикой, во многом, определяющей успешное использование материалов на основе гидроксиапатита является его растворимость. Она существенным образом зависит от параметров субструктуры материала и, прежде всего, от размера микроблоков или ОКР. Уменьшение размера ОКР отчетливо проявляется в размытии линий рентгеновского дифракционного спектра, однако, вклад ОКР в уширение рентгеновских линий не единственный, значительный эффект дают искажения решетки микроблоков. В настоящей работе исследованы кристаллическая структура и параметры субструктуры гидроксиапатита(ГА) в двух материалах, где размытие рентгеновского спектра оказалось выраженным наиболее отчетливо: порошках, полученных гидролизом и плазменных покрытиях.



а



б



в

Рис 1 Рентгенограммы синтезированного из раствора ГА (а), ГА полученного гидролизом из ДКФД (б) и плазменного покрытия ГА напыленного при 300 °С (в)

Методом Ритвельда исследованы кристаллические структуры ГА в плазменных покрытиях (рис.1.в), а также ГА полученного гидролизом из дикальцийфосфатдигидрата (ДКФД) (рис.1.б) Съемки производились на дифрактометре Ultima IV в $\text{CuK}\alpha$ излучении, уточнение проводилось с использованием программных комплексов Jana2006 и MAUD, в двухфазном и трехфазном варианте, поскольку некоторые образцы содержали примеси фаз $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ и CaO . Уточняли общие для всех фаз параметры: фон, позицию нулевой точки, параметры приведения к абсолютной шкале. Параметры функций Псевдо-Фойгта, описывающих форму дифракционных пиков на начальном этапе уточняли совместно для всех фаз, при уточнении атомных параметров ГА для каждой из фаз использовали индивидуальные функции профиля. Поправки на присутствие текстуры вводили по Марш-Далласу.

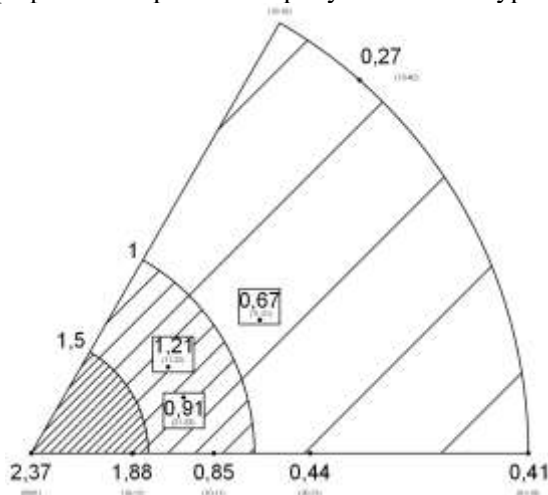


Рис.2 Обратная полюсная фигура ГА после плазменного напыления при 300 °С

В исследуемых образцах выявлены изменения, как в структурно фазовом состоянии исходного материала, так и в кристаллической структуре по сравнению с исходным порошком ГА, полученного методом синтеза из раствора (рис.1.а). В плазменных покрытиях обнаружено присутствие фазы $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ (~16%), количество которой немного (~1-2%) возрастало при увеличении температуры напыления, и фазы CaO (~2,5%).

В порошках, полученных гидролизом, зависимость уширения от hkl имеет анизотропный характер. Основной вклад в уширение вносят ОКР или микроблоки размером $d \sim 330 \text{ \AA}$. Из уточнения координат атомов следует, что кристаллическая решетка ГА фазы заметно искажена, коэффициент искажения по Бауэру тетраэдрических кластеров ($\text{DI}(\text{TO}) = 0,0154$). Согласно результатам уточнения заселенности позиций дефектных позиций по кальцию ($a_i\text{-Ca}2 \approx 0,96$).

При уточнении структуры гидроксиапатита плазменных покрытий возникла необходимость введения поправок на текстуру. Как оказалось, в них сформирована текстура аксиального типа с осью совпадающей с направлением (0001) (рис.2). Проявилась дефектность по кислородным позициям. Искажения тетраэдрических кластеров в гидроксиапатите плазменных покрытий выражены еще сильнее, чем в ГА полученном методом гидролиза ($\text{DI}(\text{TO}) = 0,032$). В уширение рентгеновских линий основной вклад вносят микроискажения ($\Delta \sim 1,74 \cdot 10^{-3}$).

Таким образом, уширение линий рентгеновского спектра гидроксиапатита в порошках, полученных гидролизом, и в плазменных покрытиях, обусловлено различными факторами. В первом случае основной вклад в уширение вносит измельчение микроблоков, стимулированное напряжениями, возникающими при структурном превращении ОКФ→ГА в процессе гидролиза. Во втором, микронапряжениями, возникающими вследствие градиента температур при застывании на подложке расплавленных частиц при плазменном напылении. После гидротермической обработки при температуре 820°C наблюдалось заметное снижение микроискажений. Дефицит по кальциевым позициям и малый размер микроблоков порошков, полученных гидролизом, указывают на то, что по своим структурно-фазовым характеристикам они близки кальций-дефицитным материалам на основе гидроксиапатита. Как известно, такие материалы обладают повышенной растворимостью.

Автор выражает благодарность научному руководителю – проф., д.ф.м.н. В.Ф. Шамраю и консультанту – с.н.с., к.х.н. В.П. Сиротинкину.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИРОВКИ НА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВА НИТИНОВОЙ ПРОВОЛОКИ

Конушкин С.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, venev.55@mail.ru

Введение. В последнее время широкое практическое применение находят сплавы, проявляющие эффект памяти формы, благодаря особому комплексу свойств, рассматриваются как функциональные материалы для нестандартного решения важных технических задач. Сплавы с памятью формы используются в различных областях техники (энергетика, машиностроение, робототехника, сельское хозяйство, бытовая и авиа-космическая техника и др.), медицине и др.

В данной работе проведены исследования влияние полировки на механические свойства нитинола.

Материалы и методики. Объектом исследования была проволока диаметром 280 мкм. Исследуемые образцы с длиной рабочей части 14 мм испытывали на универсальной испытательной машине Instron 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов.

Результаты и их обсуждение. Полировка проволоки проводилась на установке для полировки проволоки на базе станка СНП-0.1-150В для снятия оксидного слоя, удаления загрязнений, уменьшения шероховатости. При полировке полировочные диски установки смачивались алмазной суспензией с размерами алмазной крошки 1, 3 и 6 мкм. Результаты статических испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1

№	Относительное удлинение, %	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Размер алмазной крошки (мкм), количество циклов
7	9,8	638,3	1301	После волочения
1	18,2	719	1309	6 мкм, 1 цикл*
2	18,9	724,5	1345	3 мкм, 10 циклов
4	19,5	726	1348	6 мкм, 50 циклов
5	20,1	728	1351	6 мкм, 50 циклов + 3 мкм, 50 циклов
6	20,3	743	1358	6 мкм, 50 циклов + 3 мкм, 50 циклов + 1 мкм, 30 циклов

* под циклом понимается однократная перемотка проволоки с одной катушки на другую с прохождением через полировочные диски

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности проволоки в состоянии после волочения и после полировки по режиму №6 таблицы 1.

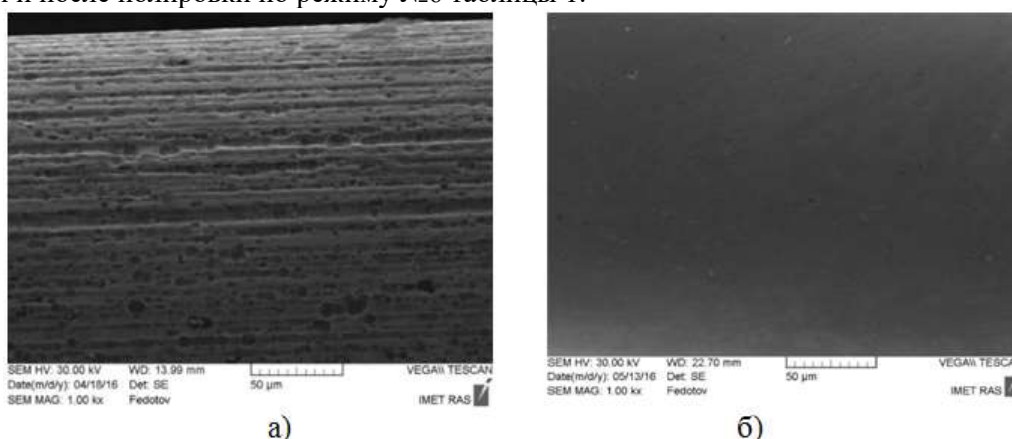


Рис. 1 Микрофотографии поверхности проволоки в состоянии после волочения (а) и полировки (б)

Из таблицы видно, что по сравнению с исходным состоянием относительное удлинение выросло 107,1 %, предел текучести σ_T увеличился на 16,4%, предел прочности σ_B увеличился на 4,3%.

Увеличение механических свойств происходит за счет за счет уничтожения микроскопических трещин и пор.

Благодарность. Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову и А.С. Баикину.

Список литературы: Заболотный В.Т., Гончаренко Б.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А. Разработка технологии получения перспективных медицинских наноматериалов с эффектом памяти формы и изделий из них // *Фундаментальные науки – медицине: тезисы докладов на конференциях и семинарах по научным направлениям Программы в 2009 году.* - М.: Фирма «Слово», - С. 212-214.

ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ СПЛОШНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Коробкова А.А.

*Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
nastyakorobkova@gmail.com*

Перспективность использования сплавов титана в качестве материалов для имплантатов определяется большим количеством факторов: схожесть механического поведения со свойствами костной ткани, высокая биологическая совместимость и коррозионная стойкость в жидкостях организма. Но наряду с такими преимуществами существуют некоторые проблемы, связанные со сроком реабилитации после вживления имплантата и его недостаточная начальная фиксация в организме.

Поверхность имплантата с достаточной степенью шероховатости оказывает положительное влияние на механическую стабильность имплантата как в момент его установки, так и в ходе эксплуатации. Развитый рельеф поверхности имплантата способствует тому, что микронеровности на его поверхности служат своего рода замком (сцеплением) между новообразованной костной тканью и поверхностью самого имплантата. Это привело к созданию многочисленных способов обработки поверхности биоматериалов, которые в основном связаны с нанесением различных покрытий.

Для увеличения биологической совместимости титана *Grade 2* была проведена щелочно-термическая обработка поверхности по следующей схеме: образец предварительно полировали, затем помещали в раствор щелочи 5М NaOH на 24 часа при 60 °С, после чего высушивали в течение 24 часов и подвергали термической обработке при 600 °С. Эта обработка способствует образованию апатито-подобных структур при имплантации образцов в живой организм, что сокращает риск отторжения имплантата и уменьшает срок реабилитации.

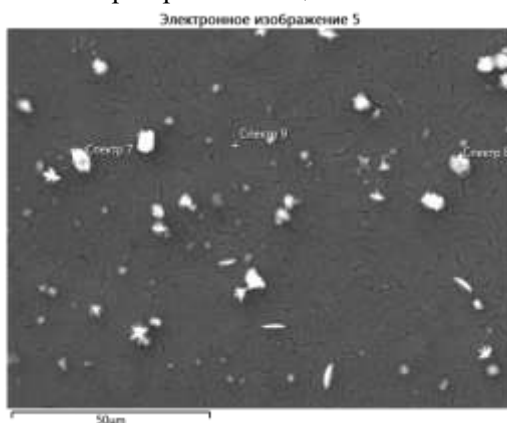


Рис. 1. Электронное изображение образца титана с модифицированной поверхностью (выдержка в 5М NaOH при 60 °С в течение 48 часов и с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 24 часов)

Автор выражает благодарность профессору, д.т.н. М.Р. Филонову и с.н.с. ЦНН Ю.С. Жуковой за помощь в проведении работ и обсуждении их результатов.

ОСТЕОКОНДУКТИВНАЯ БИОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Курбатова С.А.

Россия, МГУ им. М.В. Ломоносова, kurbatova.snezhana@yandex.ru

Регенеративная медицина представляет собой передовую и бурно развивающуюся отрасль медицины. Она имеет мощный потенциал для лечения сахарного диабета, сердечно-сосудистых заболеваний, хронической почечной недостаточности, остеопороза и других дефектов костной ткани. Для развития регенеративного подхода в костной хирургии необходимы материалы, которые после имплантации постепенно растворяются в организме по мере образования нативной костной ткани. Важнейшими характеристиками таких материалов являются биосовместимость, способность к биодеградации (резорбции), остеоиндуктивность и остеокондуктивность. Использование материалов на основе фосфатов кальция, обладающих биологической совместимостью с тканями организма, способных соединяться с костной тканью и способствовать формированию новой костной ткани, предоставляет уникальные возможности в этом направлении.

Пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ПФК), обладающий низким соотношением $\text{Ca/P} = 1$, может служить основой для получения перспективной высокорезорбируемой керамики. Материал, предназначенный для использования в качестве костного имплантата, должен обладать остеокондуктивными свойствами. Биоматериал должен содержать связанные поры макроскопического размера, занимающие от 60 до 90 % объема материала; при этом керамический каркас, обрамляющий поры, должен обладать определенной архитектурой, позволяющей при заданной доле пор максимизировать проницаемость и механические характеристики. Создание полностью проницаемых материалов с заданной архитектурой возможно с использованием технологий быстрого прототипирования, например, стереолитографии.

Цель работы заключалась в создании макропористых биорезорбируемых кальцийфосфатных керамических материалов для костных имплантатов с использованием для формования метода стереолитографической печати. Для достижения поставленной цели необходимо было разработать методику синтеза порошка пирофосфата кальция, изучить его свойства; получить и изучить суспензии для стереолитографической печати на основе светоотверждаемого мономера; исследовать качество печати; получить композиционные материалы состава «полимер – порошок фосфата кальция»; термической обработкой которых получить образцы макропористой резорбируемой керамики, исследовать ее свойства.

Для синтеза исходного порошка к раствору пирофосфорной кислоты, полученной с помощью ионного обмена из пирофосфата натрия, приливали раствор ацетата кальция и подщелачивали полученный раствор до $\text{pH} = 10$. Это приводило к образованию аморфного осадка гидратированного пирофосфата кальция, который фильтровали, высушивали, дезагрегировали и подвергали предварительной термической обработке ($500 - 900^\circ\text{C}$) для придания порошку окраски. Использование окрашенных порошков фосфатов кальция для приготовления светоотверждаемых суспензий необходимо для уменьшения латерального рассеяния света и повышения разрешения печати с использованием стереолитографии.

РФА порошка после синтеза доказал образование рентгеноаморфного продукта. По данным ТА потеря массы исходного порошка пирофосфата кальция при нагревании до 1000°C происходила в интервале от 40 до 600°C и составила около 30%. По данным масс-спектрометрии потеря массы была связана с удалением воды (до 200°C), а при более высоких температурах – с удалением продуктов разложения ацетата аммония. Форма наноразмерных частиц полученных порошков близка к изометричной. Фазовый состав порошков после термической обработки в интервале $500-900^\circ\text{C}$ представлен биосовместимыми фазами β - и γ -пирофосфата кальция.

В качестве варьируемых параметров суспензий для стереолитографической печати были выбраны: температура ($500, 700, 900^\circ\text{C}^3$) предварительной термообработки порошка ПФК, а также объемное содержание порошка (10-40%) в суспензии. Для изучения свойств светочувствительных суспензий на них воздействовали различной дозой излучения через специальную маску. Полученные в результате композиты «полимер-порошок» исследовали с помощью оптической микроскопии, по итогам которой были построены зависимости ширины и глубины полимеризации от дозы излучения и определены характеристики суспензий: светочувствительность и критическая энергия полимеризации.

³ порошок, полученный при 900°C , имеет белую окраску, он был выбран для сравнения качества печати из суспензий, содержащих окрашенный и белый порошки

Исследование реологических свойств суспензий свидетельствует о том, что при наполнении 20-40% суспензии обладают неньютоновским (псевдопластическим) характером течения. Низкие значения вязкости свидетельствуют о том, что данные суспензии перспективны при стереолитографии, так как при более высоких нагрузках суспензий порошком, может происходить переход к дилатантному характеру течения, которое из-за роста вязкости с увеличением скорости сдвига, препятствует перемешиванию суспензий.

Содержание порошка фосфата кальция 2 - 40% в наполненном полимере обеспечивает сохранение формы и сплошности керамического образца после удаления полимера и обжига.

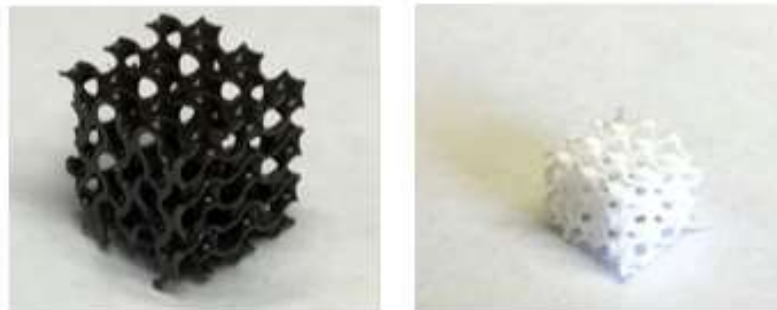


Рис. 1. Внешний вид композитной заготовки, полученной методом стереолитографической печати из суспензии, содержащей 10% окрашенного порошка ПФК (слева), а также образца макропористой керамики, полученного термической обработкой этой заготовки (справа). Размер ребра кубика до обжига составлял 13 мм, после – 6 мм

Для получения макропористых композиционных материалов методом стереолитографии была выбрана суспензия, содержащая 10% порошка пирофосфата кальция, полученного при 700°C, потому что она обладает низкой вязкостью, характеризуется достаточно большой глубиной полимеризации, а разрешение печати при ее использовании приемлемо для получения макропористых материалов. В качестве модели при полимеризации использовали структуру с архитектурой типа гироид, которая является одной из наиболее перспективных для получения остеокондуктивных материалов. После термической обработки композитов получали образцы макропористой керамики (рис.1). Заданная при печати архитектура с учетом усадки сохраняется после термической обработки. При этом пористость керамики составляет более 86%, что достаточно для обеспечения высоких остеокондуктивных свойств и применения таких материалов в качестве конструкций тканевой инженерии.

Выражение благодарности: Сафроновой Т.В., Евдокимову П.В., Путляеву В.И., Карпушкину Е.А.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-19-00103 «Остеокондуктивные биорезорбируемые содержащие пиро- и полифосфаты кальция керамические имплантаты, изготовленные методом стереолитографической 3D-печати для регенерации костной ткани»

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕЛЬ-СЕТКИ В ЦИСТЕИН СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СОЛИ ИНИЦИАТОРА

Мальшев М.Д.

Россия, Тверской Государственный Университет, bggf@bk.ru.

Изучение гелей и гелеобразного состояния является важной задачей, поскольку эти системы имеют широкое распространение в повседневной практике и в различных технологических процессах. Одной из интересных систем способных к гелеобразованию при достаточно малом содержании реагентов является водный раствор цистеина и нитрата серебра (ЦСР). В силу своей простоты ЦСР также интересен с точки зрения понимания общих принципов, отвечающих за процессы самосборки молекулярных систем.

Достоверно установлено, что на ранних этапах созревания ЦСР в нем формируются кластеры и более крупные агрегаты из молекул меркаптида серебра (МС). Предполагается, что они выступают в роли супрамономеров при формировании гелеобразной сетки после введения в раствор соли инициатора. Для выявления механизма формирования гелеобразного состояния мы используем крупнозернистую

модель раствора МС, разработанную на основе метода диссипативной динамики частиц. Использование крупнозернистой модели позволяет значительно сократить время моделирования больших объемов вещества (за счет исключения значительного числа степеней свободы), необходимых для анализа поведения изучаемой системы на пространственных масштабах ~100-150А.

С целью верификации нашей модели в качестве одного из подуровней исследования была поставлена задача изучить координирование функциональных групп цистеина ионом металла. Решение данной задачи необходимо для понимания особенностей взаимодействия цистеина с ионами металлов. Конкретно было выполнено изучение блокирования функциональных групп (С(О)ОН, NH₂ и SH) цистеина ионом металла при введении соли инициатора в раствор. Задача решалась посредством геометрической оптимизации ряда построенных конфигураций (функциональная группа – ион металла) в рамках метода функционала электронной плотности в приближении обобщенного градиента (GGA) с функционалом BLYP. Было установлено, что ион металла может одновременно координировать С(О)ОН и NH₂ группы. Данный факт был использован для введения дифференциации взаимодействия с растворителем молекул МС (связанных и несвязанных с ионом металла) в крупнозернистой модели раствора.

В ходе дальнейшего моделирования крупнозернистой модели раствора МС производилось варьирование двух главных параметров: концентрации МС (С) и соли инициатора (f). Классификация возникающих состояний системы в ячейке моделирования производилась посредством визуального контроля и расчета структурных факторов S(q). На основе полученных данных была построена фазовая диаграмма поведения модели (см. рис), которая качественно воспроизводит экспериментально наблюдаемое поведение ЦСР.

С %	f							
	0.1÷0.4	0.5	0.55	0.6	0.65	0.7	0.75	0.8
3	Стабилизированный раствор			гелеобразное состояние		макрофазное разделение		
2.5								
2								
1.5	сильно разбавленный раствор							

Рис. Фазовая диаграмма состояния модели ЦСР.

Научные руководители: д.х.н., профессор Пахомов П.М., д.ф.-м.н., доц. Комаров П.В. Консультант П.О. Бабуркин. Автор выражает благодарность П.М.СЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС-100k. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (№ 4.1325.2014/К).

РАСКРЫТИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ОКСОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА, ПРОТЕКАЮЩЕЕ ПРИ УЧАСТИИ С- НУКЛЕОФИЛОВ

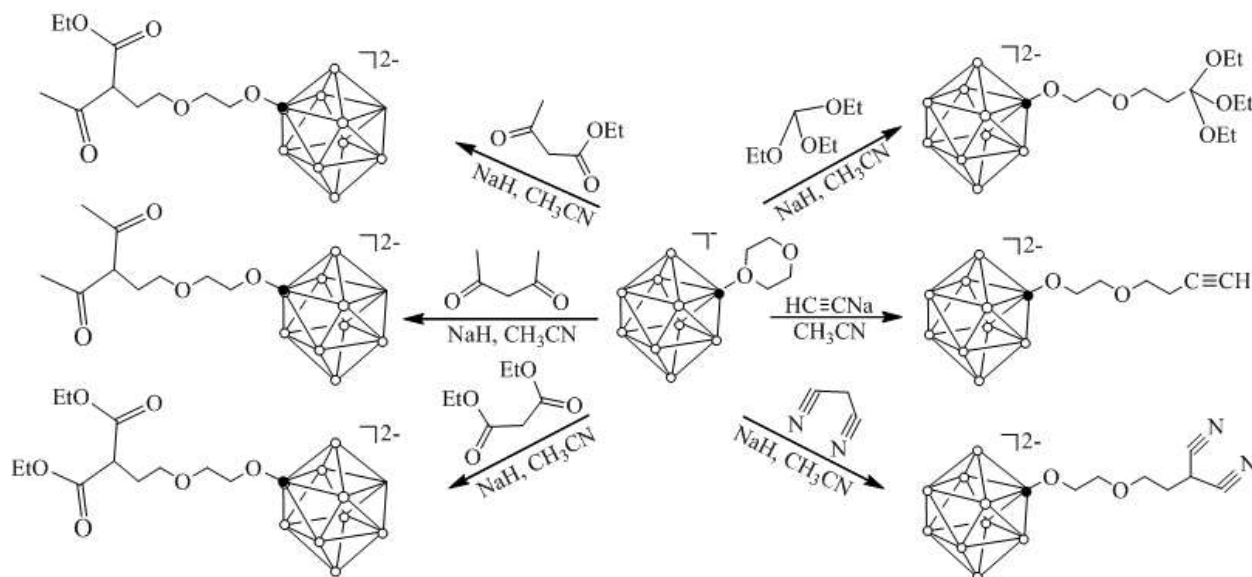
Матвеев Е.Ю.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, cat1983@yandex.ru

Известно, что производные клозо-боратных анионов, карборанов и дикарболлидов, содержащие циклический заместитель оксониевого типа, способны реагировать с отрицательно заряженными нуклеофилами, давая производные с соответствующими пendantsными (отделенными от кластера инертной спейсерной цепью) функциональными группами. Одними из наиболее важных реагентов являются С-нуклеофилы, так как получаемые с их помощью производные могут быть легко модифицированы с помощью тривиальных органических реакций.

Нами было изучено взаимодействие 1,4-диоксанового и тетрагидропиранового производных клозо-декаборатного аниона ([B₁₀H₉O₂C₄H₈]⁻ и [B₁₀H₉OC₅H₁₀]⁻ соответственно) с ацетиленидом натрия, а также другими С-Н кислотами (малоновым эфиром, ацетоуксусным эфиром, ортомуравьиным эфиром, ацетилацетоном, малонодинитрилом), предварительно ионизированных с помощью сильных оснований (NaN, Na). В качестве реакционной среды использовался ацетонитрил.

В результате этих реакций происходит раскрытие циклического заместителя с присоединением соответствующей пendantsкой функциональной группы:



Производные *клозо*-декаборатного аниона с присоединенными эфирными группами при кипячении в растворе соляной кислоты были переведены в соединения с пendantsкой карбоксильной группой.

Полученные замещенные *клозо*-декаборатного аниона представляют собой значительный интерес в качестве синтонов для получения биологически активных борсодержащих соединений. В частности, синтезированные соединения могут использоваться в качестве полидентатных лигандов для получения комплексов платиновых металлов, перспективных в сочетанной терапии злокачественных опухолей – как за счет борного кластера при проведении ^{10}B -НЗТ, так и за счет цитотоксического действия комплексообразователя.

Работа выполнена при поддержке МК-7075.2016.3.

Автор выражает благодарность д.х.н. Жижину К.Ю., ак. Кузнецову Н.Т.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Оболкина Т.О.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, obolkina11@gmail.com

Имплантаты для восстановления опорно-двигательного аппарата, поврежденного вследствие травм и болезней, должны обладать комплексом свойств: материалы для них должны быть биосовместимыми, иметь низкую биорезорбцию и высокую прочность. Лидерами в настоящее время являются титановые или керамические биоинертные имплантаты, например, корундовые или диоксид циркониевые. Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония, содержащая оксид алюминия – материал перспективный для изготовления конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации значительное механическое воздействие. Уникальное сочетание высоких прочностных характеристик с химической инертностью позволяет эксплуатировать материал в химически активных средах, включая биологическую среду организма человека.

В данной работе представлены результаты исследования получения новых высокопрочных материалов на основе системы диоксид циркония - оксид алюминия. Для достижения поставленной цели в работе решались задачи синтеза нанодисперсных высокоактивных к спеканию порошков с различным соотношением компонентов. Были проведены исследования по получению низкотемпературной керамики. Для этого применяли добавку на основе силиката натрия, что позволило значительно снизить температуру спекания до 400 °С и получить однородную структуру с размером кристаллов около 2 – 5 мкм.

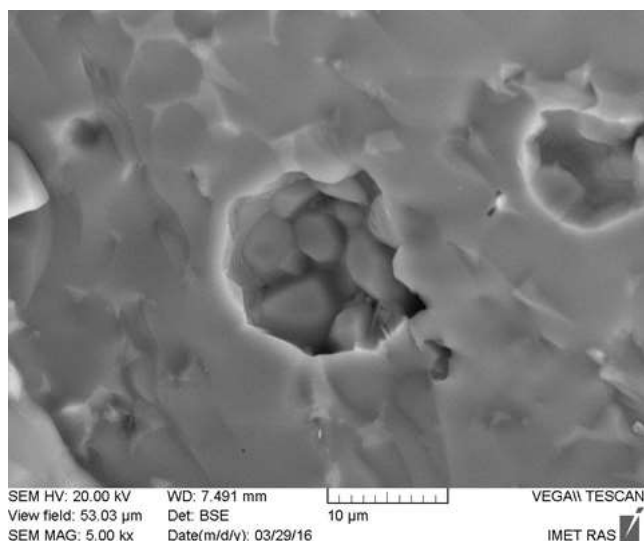


Рис.1 Микроструктура керамического образца, спеченного до плотного состояния при температуре 1330 °С. Размер кристаллов около 2-4 мкм.

Проводились исследования по определению влияния анионных замещений на температуру спекания и микроструктуру. В результате исследований были оптимизированы составы и режимы спекания, что позволило получить керамические образцы с высокой прочностью и мелкокристаллической структурой.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Грант No. 14-08-00575а.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В., м.н.с. Крылову А.И., м.н.с. Смирнову С.В., м.н.с. Антоновой О.С. и всем сотрудникам лаборатории КKM №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Barry С.С., Grant N.M. Ceramic Materials: Science and Engineering. - Springer, 2007. – 716 p.
2. С.М. Баринов, В. Я. Шевченко. Техническая керамика. – М.: Наука, 1996. –187 с.
3. Химическая технология керамики. Учеб. пособие для вузов - М.: ООО РИФ "Стройматериалы", 2003. - 496 с.

СТРУКТУРА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiCaPCON-B Пономарев В.А.

*Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
ponomarev.viktor1993@yandex.ru*

Медицинские имплантаты изготавливают из материалов, которые должны обладать стабильными механическими свойствами, коррозионной стойкостью и биоактивностью. Современные материалы помимо биосовместимости должны проявлять биоактивность по отношению к костной ткани человека. Всем перечисленным комплексом свойств обладает ранее разработанное в НИТУ «МИСиС» и прошедшее все клинические испытания покрытие TiCaPCON. Основная задача настоящего исследования заключается в придании имплантатам дополнительно антибактериальных свойств. Это необходимо для подавления воспалительных процессов и противодействия пролиферации грибов и бактерий на поверхности имплантата. Одним из возможных путей обеспечения этих свойств - легирование материалов антибактериальными компонентами, например, бором. При выделении бора возможно образование B_2O_3 и H_3BO_3 , обладающих антисептическим действием. Помимо антибактериальных характеристик бор также может способствовать улучшению механических свойств. Целью работы было получение покрытий, легированных бором и дальнейшее изучение их структуры и свойств.

Покрытия TiCaPCON-B осаждались методом магнетронного распыления двух мишеней, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: $TiC_{0.5}$ -

10%Ca₃(PO₄)₂ и TiB₂. Покрытия предварительно подвергали ионной очистке для увеличения адгезии покрытия с подложкой и для удаления адсорбированных газов и окисных пленок. Покрытия осаждали в течение 40 мин в среде Ag+10%N; в процессе осаждения осуществлялось вращение подложки с образцом и его подогрев до температуры 230±10 °С. Регулировка процентного содержания бора в покрытии производилась путем изменения тока магнетрона с мишенью TiB₂; его величина варьировалась от 1 до 1.4 А. В зависимости от величины тока на магнетроне было получено три типа покрытий с различным содержанием бора от 8 до 15%.

После получения покрытий был изучен их состав, структура, топография поверхности. механические, коррозионные и трибологические свойства, а также биологические характеристики. Биоактивность покрытий оценивали по уровню пролиферации остеобластов на поверхности образца посредством измерения количества клеток MC3T3-E1. Для определения состава покрытий применяли метод оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES) и инфракрасной Фурье спектроскопии (FTIR). Структура покрытий была исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии (SEM-EDS), рентгенофазового анализа (XRD) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM). Антибактериальные свойства покрытия изучались путем наблюдения за концентрацией бактерий Золотистого стафилококка (*S.aureus*) в растворе с образцами. Показано, что при увеличении процентного содержания антибактериального элемента повышаются механические свойства покрытий, уменьшается износ образцов и коэффициент трения. В результате исследований зафиксировано проявление антибактериальных свойств по отношению к *S.aureus*. Наибольший бактерицидный эффект проявили покрытия, имеющие нанодисперсную зернистую структуру, в то время как покрытия с плотной колонной структурой показали наименьшую антибактериальную активность. На основе полученных данных можно сделать вывод, что введение бора в качестве антибактериального компонента дало положительные результаты, но при напылении покрытий следует тщательно контролировать структуру и стремиться к получению наноразмерных зерен. В дальнейшем, для обеспечения всего комплекса свойств необходимо подобрать оптимальное содержание бора, которое позволит сохранить высокие механические характеристики при проявлении бактерицидного эффекта.

Выражается благодарность: Швейко А.Н., Сухоруковой И.В., Кирюханцеву-Корнееву Ф.В. и Штанскому Д.В.

Научный руководитель: д.ф-м.н., проф. Штанский Д.В.

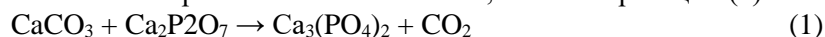
БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ А-ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Рыжов А.П.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, R_alex94@mail.ru

Задачей современной медицины является повышение качества жизни пациентов и сокращение сроков реабилитации, в связи с чем активно развивается медицинское материаловедение. Интерес к КФЦ вызван тем, что они имеют ряд преимуществ перед керамическими материалами: обладают нанокристаллической структурой, формируются при температуре человеческого организма. Брушитовые КФЦ перспективны для применения в реконструктивно-пластической хирургии костных тканей, однако в настоящее время на мировом рынке нет коммерчески доступного брушитового цемента, в связи с чем разработка такого цемента является актуальной задачей. Цель настоящей работы - разработка брушитового цемента на основе α-ТКФ.

α-ТКФ получали спеканием шихты из карбоната кальция и пирофосфата кальция (ПКФ), взятых в стехиометрических соотношениях, согласно реакции (1):



Спекание проводили в камерной печи с хромитлантановыми нагревателями при 1400°C в течение 2 часов. Полученный материал измельчали корундовыми шарами в планетарной мельнице в среде бутанола, соотношение материал:шары составляло 1:10. После высушивания порошок просеивали через капроновые сита с диаметрами ячейки 400 и 200 мкм.

Гексаметафосфат натрия получали дегидратацией однозамещенного фосфата натрия в муфельной печи при 600°C в течение 2 часов (2):



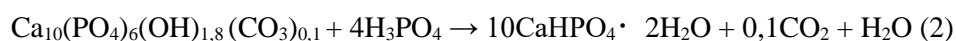
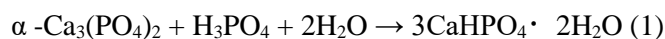
Карбонатгидроксиапатит синтезировали как описано в [1]. Керамику спекали в муфельной печи из предварительно спрессованной шихты при температуре 900°C.

Керамические гранулы КГА с содержанием карбонатных групп 6% масс. получали дроблением плотноспечённой КГА керамики с последующим отбором фракции 400-600 мкм.

В качестве затворяющей жидкости (ЗЖ) использовали 30%-ный раствор двухзамещенного фосфата магния, подкисленный фосфорной кислотой. Экспериментально определено массовое соотношение порошка α-ТКФ и ЗЖ – 1:0,75. Время схватывания такого КФЦ при 20°C – 1 мин, что неприемлемо для их использования в медицине. Для увеличения времени схватывания в состав ЗЖ вводили гексаметафосфат натрия. рН через 5 мин после затворения цемента составил 4,9-5,0. Для оптимизации кислотности КФЦ в состав цементного порошка дополнительно вводили керамические гранулы карбонатгидроксиапатита (КГА) в количествах от 5 до 15% масс. рН цемента с КГА гранулами через 10-15 мин после смешивания 6,9. Через 40-45 мин рН возрастает до 7,1.

В результате исследования фазового состава выявлено, что основной кристаллической фазой разрабатываемого цемента является дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД), таким образом, цемент является брушитовым. Наряду с ДКФД, в состав цемента входят фазы исходного α-ТКФ, апатитовая фаза, принадлежащая введенным в состав цемента гранулам КГА и аморфная составляющая, характерная для всех кальцийфосфатных цементов.

В процессе схватывания в цементной смеси, содержащей КГА, протекают реакции (1-2):



Структура образцов изменяется от неоднородной, с включениями различных компонентов, в первые часы после смешивания цемента (рис.1а) до более однородной с включениями керамических гранул через сутки после затворения цемента (рис.1б). Форма выражения кристаллов типична для ДКФД – кристаллы имеют неправильную пластинчатую форму длина пластин – порядка 2 мкм и ширина порядка 0,5 мкм

С увеличением времени, прошедшего после смешивания цементов их структура становится более однородной, через 3 суток наблюдаются мелкие характерные кристаллы ДКФД, размер которых увеличивается к 7 суткам, появляются монолитные участки, объединенные аморфной составляющей (рис.1б,в)

Для увеличения прочности цементов при сжатии, а также для регулирования кислотности цемента в состав цементного порошка вводили керамические гранулы из КГА в количестве 10% масс. Прочность при сжатии цилиндрических цементных образцов с гранулами КГА составила 17-20 МПа.

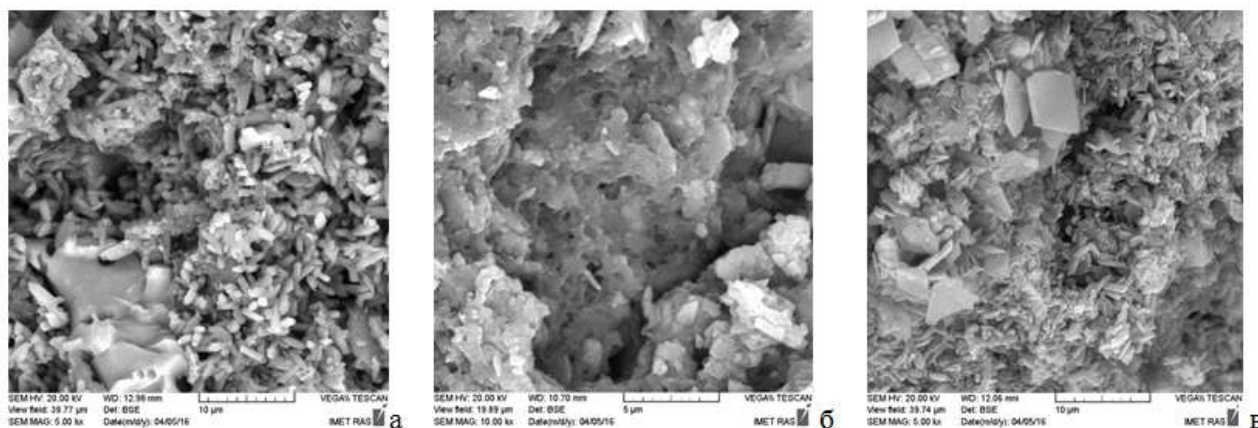


Рис. 1. Микроструктура цементных образцов: а – через сутки, б – через 3 суток, в – через 7 суток после затворения цемента

Прочность цементных образцов при сжатии изменяется немонотонно, что связано с протекающими синхронно процессами перекристаллизации цемента. Ранее аналогичное поведение цементов наблюдали для брушитовых и монетитовых цементов [2].

За помощь в проведении работы автор выражает благодарность научным руководителям доц. к.х.н. В.И. Путляеву и в.н.с. к.х.н. И.В. Фадеевой.

Работы выполнены при поддержке РФФИ, грант № 15-29-04871 офи_м.

Список литературы:

1. Комлев В.С., Фадеева И.В., Гурин А.Н., Ковалева Е.С., Смирнов В.В., Гурин Н.А., Баринов С.М. Влияние содержания карбонат-групп в гранулах карбонатгидроксиапатита на их остеопластические свойства в эксперименте *in vitro*//Неорганические материалы.—2009.—Т.45.—№3.—С.1–6. 11.

2. V.S. Komlev, J.V. Rau, M. Fosca, A.S. Fomin, A.N. Gurin, S.M. Barinov, R. Caminiti, Single-phase bone cement based on dicalcium phosphate dihydrate powder and sodium silicate solution. *Materials Letters*, Volume 73, 15 April 2012, 115–118.

ИЗУЧЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ СВЕТОВОГО МИКРОСКОПА Сергиенко К.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shulf@yandex.ru

В работе исследовались образцы из NiTiTa – слитки, со спилом поверхности на разную глубину для получения ровной поверхности и возможности исследовать состав в разных частях объема. Образцы помещались в специальную пластиковую цилиндрическую форму диаметром 40 мм, а затем заливались самотвердеющей пластмассой Протакрил-М, которая представляет собой композицию акриловой группы холодного отверждения типа «порошок-жидкость».

После окончательного затверждения смеси проводилось шлифование и полирование образцов на шлифовально-полировочном станке Mecapol P230 (Pressi). Для данного станка используются диски диаметром 230 мм. Фиксация диска на рабочей поверхности магнитная, скорость вращения диска варьируется от 20 до 600 об/мин.



Рис. 1 Шлифы образцов

Шлифование и полирование происходит при постоянной подаче воды для получения лучшего качества поверхности и исключения перегрева образца во время контакта с абразивными дисками.

Травление образцов проводилось в реактиве следующего состава:

1мл HF + 2мл HNO₃ + 47 мл H₂O (1HF+3HNO₃+4H₂O).

Длительность травления составляла 5-7 мин.

Металлографические исследования структуры образцов проводились на оптическом металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT. Наличие фото/видео-выхода обеспечило возможность документирования изображения с помощью цифровых камер и дальнейшую обработку изображения с помощью специализированных программ AxioVision, разрабатываемых фирмой Carl Zeiss.

Микроструктуры сплавов на основе NiTiTa в зависимости от количества переплавок представлены на рис.

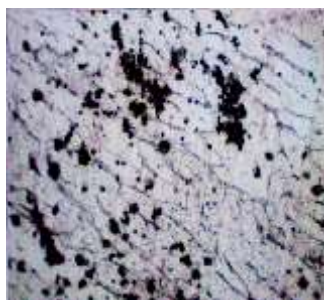


Рис. 2 x1000, NiTiTa(1), 2 переплава



Рис. 3 x1000, NiTiTa(1), 4 переплава, отжиг

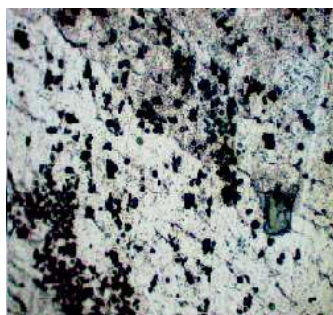


Рис. 4 x1000, NiTiTa(2), 2 переplava

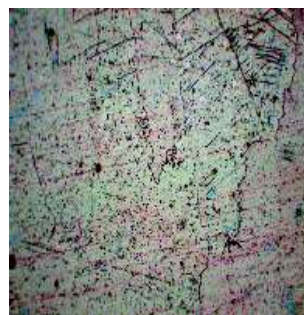


Рис.5 x1000, NiTiTa(2), 4 переplava, отжиг

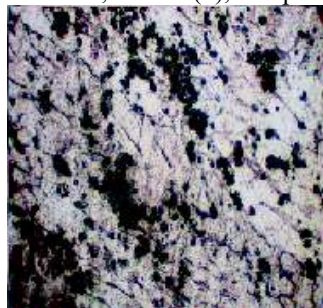


Рис. 6 x1000, NiTiTa(3), 2 переplava

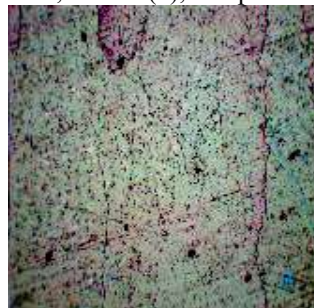


Рис.7 x1000, NiTiTa(3), 4 переplava, отжиг

Из рис. 2-7 видно, что сплавах с 2 переplавками видны сильные неоднородности. Процентное содержание никеля во всех сплавах одинаково, увеличение тантала идет за счет уменьшения титана. Дополнительные переplавки с отжигом гомогенизируют сплав.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю зав.лаб.№10 д.т.н. Колмакову Алексею Георгиевичу.

Таким образом найдено оптимальное количество переplавок, требуемое для гомогенизации сплава.

Список литературы:

1. Интравазальная дилатация артерий с применением эластичных стентов из нитинола. В.В. Франц, О.А. Ивченко, И.А. Вишняков. Сибирский медицинский журнал, 2011, Том 26, №1, Выпуск 1.

2. Е.О. Насакина, М.А. Севостьянов, Б.А. Гончаренко, Ю.О. Леонова, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы, 2014. – № 7. – С. 37 – 49

3. Физико_химические подходы к выбору легирующих элементов в тройных сплавах с эффектами памяти формы на основе никелида титана: легирующий элемент – металлы групп IVA–VA. В.Д. Клопотов, А.А. Клопотов, А.И. Поткаев, В.Э. Гюнтер, Ю.Ф. Ясенчук, Ш.А. Джалолов, Е.С. Марченко, Э.В. Козлов. Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 2.

4. Effects of tantalum addition on transformation behaviour of (Ni₅₁Ti₄₉)_{1-x}Tax and Ni₅₀Ti_{50-y}Tay shape memory alloys. J. L. Ma and K. H. Wu.

5. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады Академии наук, 2015, том 461, № 1, с. 49–52

ВЫРАЩИВАНИЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ ЭВТЕКТИК МЕТОДОМ СТЕПАНОВА (EFG)

Стрюков Д.О.

Россия, Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, strukov@issp.ac.ru

Оксидные эвтектики, получаемые методами направленной кристаллизации, имеют высокую твердость, прочность, термостойкость, а также обладают хорошей теплопроводностью и высокой

температурой плавления. Высокое сопротивление ползучести, жаропрочность и сопротивление окислению при температурах близких к температуре плавления (до 1600°C) открывают возможность использования этого конструкционного материала в высокотехнологичных областях (авиационные двигатели, газовые турбины).

Оптимизация стандартных технологий и разработка новых методов выращивания направлены на повышение размеров керамики, ее качества, однородности и стабильности микроструктуры, а также снижения стоимости материала и получения сложных форм в процессе выращивания.

В лаборатории профилированных кристаллов ИФТТ РАН, способом Степанова (EFG) были выращены оксидные эвтектики, имеющие различные формы поперечного сечения (стержни круглого и квадратного сечения, трубы, волокна, и более сложные формы). Методом были получены двойные эвтектики, такие как $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$, и одна тройная эвтектика $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3). Основными преимуществами метода являются возможность управления скоростью кристаллизации и выращивание кристаллов максимально близких по форме к конечному продукту.

Оксидные эвтектики имеют уникальную, мелкодисперсную структуру, характерный размер которой имеет порядок в несколько микрон. По существу, они представляют собой естественный (in situ) композитный материал, направленно кристаллизованный из расплава.

Механические и физические свойства полученных образцов зависят от скорости выращивания. Зависимость микроструктуры от скорости выращивания подчиняется закону Ханта-Джексона. При определенных условиях в эвтектиках имеющих в своем составе фазу перовскита, например $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ наблюдалась микроструктура выраженная стерженьками диаметром 400 – 500 нм, причем их размер также зависел от скорости выращивания. Изделия имеющие подобную микроструктуру могут найти свое применение в фотонике.

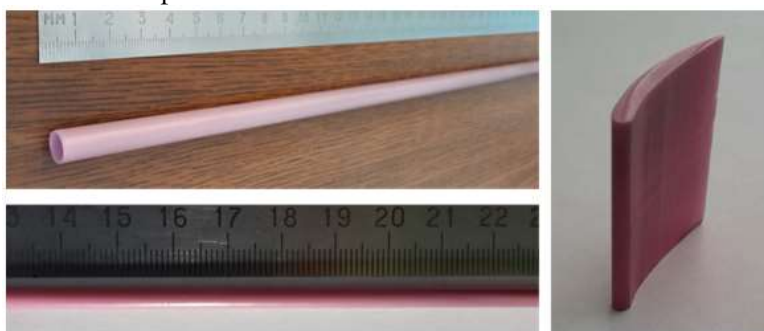


Рис. 1. Образцы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ выращенные методом Степанова

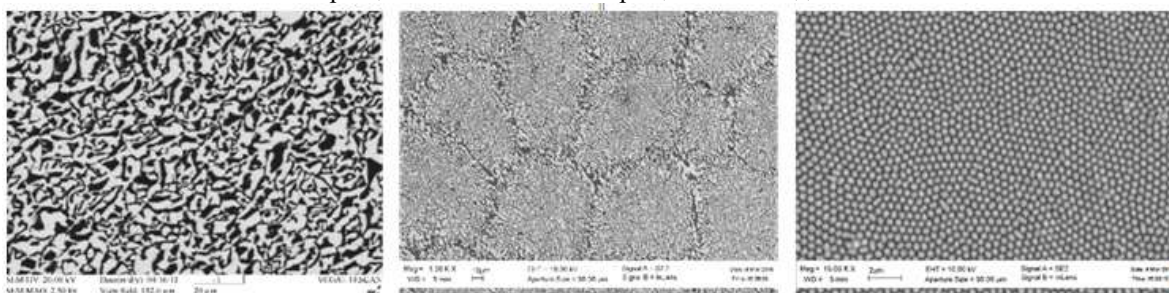


Рис. 2. Микроструктура оксидной эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (слева), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (по середине) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ (справа) выращенной способом Степанова (EFG).

Выражение благодарности: Научному руководителю д.т.н, зав.лаб. Курлову В.Н.

МАКРОПОРИСТАЯ РЕЗОРБИРУЕМАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА СЛОИСТЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Тихонов А.А.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, andytikhon94@gmail.com

Восстановление и лечение поврежденных костных тканей являются актуальными направлениями регенеративной медицины. Для лечения дефектов костей и восстановления их

функций используются различные имплантаты, наиболее перспективными из которых на данный момент являются биокерамические композиты на основе фосфатов кальция. До недавнего времени основной составляющей имплантатов для регенерации кости был гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) – основная неорганическая составляющая костной ткани. Основным его недостатком является низкая резорбируемость в среде организма. С целью замены ГА в настоящее время исследуются альтернативные материалы, например, композитные имплантаты на основе гомогенных смесей двух фаз: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфат кальция, ПФК)/ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (трехкальциевый фосфат, ТКФ), ТКФ/ГА. Основными прекурсорами для создания таких смесей могут являться слоистые фосфаты кальция, в частности, ОКФ $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (октакальциевый фосфат) и «интеркалированный» ОКФ $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (где, например, $\text{R}=\text{Suc} = \text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^{2-}$), в котором гидрофосфат-ион замещен на остаток карбоновой кислоты. ОКФ является интересным объектом исследования вследствие своей слоистой структуры, представляющей собой чередующиеся апатитоподобные и гидратированные слои. Из-за наличия фрагментов $[\text{Ca}-\text{HPO}_4-\text{Ca}]$ в гидратированном слое ОКФ возможно замещение гидрофосфат-аниона на двухзарядные анионы ди- и трикарбоновых кислот, например, сукцинат- или цитрат-анионов. Такое замещение приводит к увеличению соотношения Ca/P в полученном фосфате, что позволяет получать бифазные смеси заданного фазового состава в результате термолиза таких соединений. Варьирование состава бифазных смесей позволяет изменять свойства биокерамики на их основе, в частности, скорость резорбции, т.е. растворения имплантата в среде организма.

Целью работы стало получение прекурсоров на основе продуктов термического разложения слоистых фосфатов кальция для создания бифазной биокерамики (ТКФ/ПФК, ТКФ/ГА) с варьируемым соотношением фаз. Основными задачами были поиск условий синтеза ОКФ и «интеркалированного» ОКФ, изучение процессов термолиза для получения прекурсоров заданного состава, морфологически и химически пригодных для изготовления композитной биокерамики, а также апробация различных методов получения макропористых керамик на основе продуктов низкотемпературного разложения слоистых фосфатов (300-500°C).

В ходе работы исследованы возможность и условия замещения гидрофосфат-анионов в структуре брусита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ОКФ на остатки янтарной и лимонной кислот. Синтезы проводились в соответствующих буферных растворах при постоянном перемешивании. Условия синтеза (рН, температура, время) подбирались согласно диаграмме устойчивости фосфатов кальция. Термическое поведение полученных фосфатов изучалось с помощью термического анализа, РФА, РЭМ и ИК-спектроскопии. Плотные и макропористые керамики были изготовлены на основе продуктов термолиза ОКФ и сукцинат@ОКФ.

Методом РФА было показано, что замещение гидрофосфатного аниона происходит только в случае интеркаляции в ОКФ сукцинат-аниона. Методом термического (ТГ, ДСК, масс-спектры) и рентгенофазового анализов были изучены процессы разложения ОКФ и сукцинат@ОКФ. Высказано предположение, что «интеркалированный» ОКФ более устойчив к термолизу по сравнению с обычным ОКФ; в случае обычного ОКФ после процесса выделения кристаллизационной воды начинается выделение воды из HPO_4^{2-} , а в случае сукцинат@ОКФ с этим процессом конкурирует стадия выделения CO_2 вследствие разложения сукцинатного аниона. Изучены процессы спекания с получением модельных плотных керамик, в частности их уплотнение и рекристаллизация. Керамики на основе продуктов низкотемпературного термолиза сукцинат@ОКФ обладают большей усадкой ($\approx 34\%$) и меньшей пористостью по сравнению с образцами керамики из термолизованного ОКФ ($\approx 15\%$). Апробированы традиционные методы получения макропористых керамик: метод реплик (пропитывание полимерного каркаса порошковой суспензией), шликерное литье (заполнение пластиковых форм, изготовленных методом термоэкструзионной 3D-печати, суспензиями на основе ОКФ) и метод выгорающих добавок (формование порошка вместе с удаляемой при спекании добавкой).

Таким образом, нами были апробированы различные методики и условия синтеза «интеркалированного» ОКФ (с использованием ацетатного, янтарного и лимонного буферов); чистый продукт интеркалирования (ОКФ, с замещением сукцинат-аниона на гидрофосфат-анион с $x \approx 0,8 \div 0,9$) наблюдается при гидролизе α -ТКФ в янтарном буферном растворе. Изучены процессы термического разложения ОКФ и сукцинат@ОКФ, по которым определены температурные границы образования бифазной керамики (ТКФ/ПФК – в случае ОКФ, ТКФ/ГА – в случае сукцинат@ОКФ). Исследования плотных керамик показывают, что спеченные порошки на основе «интеркалированного» ОКФ демонстрируют лучшее уплотнение и, соответственно, обладают меньшей пористостью. Найдено, что наиболее перспективным методом создания макропористой

керамики является шликерное литьё, которое позволяет получать макропористые фосфатные керамические композиты с заданной архитектурой.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований гранты 12-03-01025, 15-03-09387, Российского научного фонда 15-19-00103.

Выражаю благодарность своим научным руководителям к.х.н., доц. Путляеву В.И. и к.х.н., асс. Евдокимову П.В..

СИСТЕМА ДОСТАВКИ АНТИБИОТИКОВ НА ОСНОВЕ БРУШИТОВОГО ЦЕМЕНТА Фомин А.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, alex_f81@mail.ru

Введение. Одним из распространённых осложнений при операциях по восстановлению участков повреждённой костной ткани являются перипротезная инфекция и остеомиелит [1]. Чтобы свести риск их возникновения к минимуму, используют различные антибиотики. Наиболее перспективным считается комплексный подход, разрабатываемый в рамках современной концепции инженерии костной ткани [2] – создание остеозамещающего материала, который способен быть одновременно системой доставки антибактериальных препаратов, либо проявляющим антибактериальные свойства.

В настоящей работе представлены результаты по разработке и исследованию костного цемента на основе β -ТКФ, и изучению возможности использования такой цементной системы для адресной доставки антибиотиков.

Материалы и методы. Для получения цемента использовали порошки β -ТКФ, полученного из CaO («ч», Sigma Aldrich) и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («хч», Sigma Aldrich) с помощью механохимической активации и последующей прокалики высушенного осадка при 400°C , и монокальцийфосфат моногидрат (МКФМ) «хч», Aldrich. Для регулирования кислотности цемента использовали керамические гранулы КГА, полученные по оригинальной технологии [3]. Дополнительно, для увеличения прочности, в состав цемента был введён цитрат аммония («хч», FisherBiotech). В качестве затворяющей жидкости в БЦ использовали 8%-ный водный раствор лимонной кислоты.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu 6000, используя CuK_α -излучение.

Для получения цементных образцов смешивали цементный порошок с ЗЖ в соотношении порошок/жидкость 3:1. Образовавшуюся цементную пасту помещали в тефлоновую форму и формовали в виде цилиндров диаметром 8 мм и высотой не менее 16 мм. Время твердения определяли, как описано в [4].

Микроструктуру цементных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II.

Антибиотики вводили методом пропитки под вакуумом; изучали также роль природы антибиотика (ванкомицина, цефуроксима или фосфомицина). Антибактериальную активность материалов изучали, определяя бактериальный рост референс-штамма *S. aureus* ATCC25923.

Результаты и обсуждение. При изучении фазового состава отмечено присутствие фазы дикальцийфосфата дигидрата, а также фаз исходных реагентов. Время схватывания разработанного цемента – 5-7 мин, что является удовлетворительным результатом для использования БЦ в остеопластике. Кислотность цемента составляет 6,8-7,2, что находится на уровне физиологических значений. Прочность при сжатии, измеренная через 3 суток после затворения цемента, составляет 18-20 МПа. Пористость достигает 35-40%, а размер пор варьирует в пределах от 10 нм до 100 мкм.

Введение в состав 5 масс. % одного из антибиотиков: ванкомицина, цефуроксима или фосфомицина, непосредственно при смешивании компонентов цемента позволяет получить остеозамещающий материал с антимикробной активностью. В эксперименте *in vitro* вне зависимости от природы антибиотика получено значимое снижение бактериального роста референс-штамма *S. aureus* ATCC25923 в среднем с $7 \cdot 10^{10}$ до $2,4 \cdot 10^5$.

Выводы. Полученные данные, свидетельствует о выходе антибиотиков из состава цемента в количестве, существенно превышающем минимальную подавляющую концентрацию в отношении тестируемых бактерий. Таким образом, разработанный цемент, перспективен для дальнейшего

изучения возможности его применения в травматологии и ортопедии, в том числе при лечении инфекционных поражений костной ткани, и может быть тестирован в экспериментах *in vivo*.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 15-08-06860-а.

1. Божкова С.А., Новокшонова А.А., Конев В.А. Современные возможности локальной антибиотикотерапии перипротезной инфекции и остеомиелита (обзор литературы) // Травматология и ортопедия России. 2015. Т.77, №3. С. 92-107.

2. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. Т.79, №1. С.15–32.

3. Комлев В.С., Фадеева И.В., Гурин А.Н., Ковалева Е.С., Смирнов В.В., Баринов С.М. Влияние содержания карбонат-групп в карбонатгидроксиапатитовой керамике на ее поведение *in vivo* // Неорганические материалы. 2009. Т.45, №3. С.373-378.

4. Barinov S.M., Komlev V.S. Calcium phosphate based bioceramics for bone tissue engineering. // Zuerich: Trans Tech Publ. 2008.

Автор работы выражает глубокую благодарность руководителю - члену-корреспонденту РАН, профессору, заслуженному деятелю науки РФ Сергею Мироновичу Баринову, а также в.н.с., к.х.н. Фадеевой И.В. и всем сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ РАН, а также сотрудникам РНИИТО им. Р.Р. Вредена Минздрава РФ за помощь в проведении исследований.

КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА И СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Хайрутдинова Д.Р.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, dvdr@list.ru

Для сокращения времени восстановления дееспособности человека после резекции костной ткани необходимы биоцементные материалы с высокой скоростью биорезорбции, способствующие быстрой регенерации новой костной ткани. К таким материалам можно отнести брушитовые (дикальцийфосфат двуводный - ДКФД, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гипсовые (сульфат кальция двуводный - СКД, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) костные цементы [1-3]. Однако данные цементы имеют существенные недостатки. Брушитовые цементы имеют очень низкую прочность, а гипсовые большую скорость биорезорбции, что ограничивает их применение, в частности, при заполнении крупных (критических) дефектов костной ткани. Можно ожидать, что создание композиционных материалов на основе СКД и ДКФД позволит получить цементные материалы с необходимыми свойствами.

Целью данной работы было создание и исследование новых композиционных кальцийфосфатных материалов, содержащих сульфат кальция (СК).

Цементные материалы получали по разным технологическим схемам в зависимости от исходного состава. Была отработана технология получения пористых цементов. Поры в цементах получали за счет выделения углекислого газа, образующегося в результате реакции между кислой жидкостью и порообразующим соединением в процессе схватывания цементов. Пористость цементных образцов варьировалась в зависимости от количества и вида порообразующей добавки от 10 до 70 %. Для контроля также исследовали материалы без добавки, пористость которых была близка к 0. Плотность беспористых материалов изменялась от ~1,8 до 2,1 г/см³ в зависимости от исходных составов порошков. Цементные порошки состояли из смеси: α -трикальцийфосфат (ТКФ), дикальцийфосфата двуводного - ДКФД, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дикальцийфосфата - ДКФ, CaHPO_4 и сульфата кальция полуводного- СКП, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Смеси порошков, содержащих ТКФ, получали механическим смешением. Смеси, содержащие ДКФ, синтезировали методом химического осаждения с последующей сушкой (табл.). Для всех материалов в качестве цементной жидкости применяли кислые растворы фосфата магния.

После схватывания проводили исследования механической прочности (табл.1).

Как показали исследования, наиболее прочные образцы получены с большим содержанием ТКФ и с меньшей пористостью (образец 3, табл. 1). Прочность зависела от пористости и состава образцов. Образцы, содержащие ДКФ, характеризовались меньшей прочностью, что объясняется низкой прочностью ДКФ фазы. Исключением является состав 8. Введением в него добавки 2 позволило получить прочные образцы до 9,4 МПа при сжатии, несмотря на высокую пористость – 64% и большое содержание ДКФ. Это было достигнуто за счет получения плотной матрицы (2,1 г/см³) образца, в которой равномерно распределены поры.

В данной работе представлены результаты растворимости образцов в физиологическом растворе в зависимости от состава и пористости. А также проведены исследования изменения их микроструктуры и фазового состава.

Таблица 1.

Номер образцов	Состав	Добавка, №	Пористость, %	Прочность на сжатие, МПа
1	80/20 ТКФ-СКП	1	31	1.3
2	20/80 ТКФ-СКП	1	38	3.5
3	80/20 ТКФ-СКП	2	11	24.5
4	20/80 ТКФ-СКП	2	12	15.9
5	50/50 ДКФ-СКП	1	33	6.3
6	50/50 ДКФ-СКП	2	16	3.9
7	90/10 ДКФ-СКП	1	18	4.5
8	90/10 ДКФ-СКП	2	64	9.4

Работа поддержана РФФИ, грант 15-03-01729 «Создание новых костных цементов на основе фосфатов и сульфатов кальция с селективной резорбируемостью для инженерии костной ткани: влияние физиологически важных катионных замещений на формирование микроструктуры и свойств».

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В., м.н.с. Антоновой О.С., м.н.с. Смирнов С.В., м.н.с., к.т.н. Егорову А.А. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М. : Наука, 2005.
2. Bohner M. Design of ceramic-based cements and putties for bone graft substitution //Eur Cell Mater. – 2010. – Т. 20. – №. 1. – С. 3-10.
3. Orsini G. et al. Bone- defect healing with calcium- sulfate particles and cement: An experimental study in rabbit //Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2004. – Т. 68. – №. 2. – С. 199-208.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА Zn[5.15-(ДОДЕЦИЛОКСИФЕНИЛ)] ПОРФИРИНА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ЕСТЕСТВЕННЫХ ОРБИТАЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ.

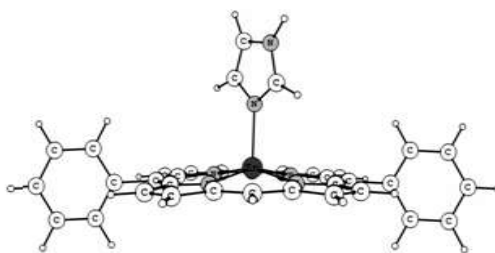
Ходова В.С.

Россия, ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный университет", veronikasergeevnas@rambler.ru

Исследование структуры селективного модифицированного порфирина Zn[5.15-(додецилоксифенил)] является неотъемлемой частью большого проекта направленного на синтез и дизайн новых порфириновых макроциклических комплексов. Актуальность исследования обусловлена формированием научной основы для эффективного конструирования синтетических аналогов природных ферментов и транспортных систем селективной доставки биометаллов до мест их функционирования.

Научная новизна состоит в идее создания тетрапиррольных макроциклических лигандов, способных обратимо изменять свою пространственную структуру, свойства и функции в зависимости от действия внешних факторов, таких как сольватационные эффекты и координационные взаимодействия различных частей больших супрамолекулярных комплексов.

Целью исследования является определение геометрического и электронного строения комплекса Zn[5.15-(додецилоксифенил)] порфирина, оценки энергий взаимодействия атома Zn с порфириновым лигандом, так и с экстралигандом.



В ходе работы с данным комплексом проведена оптимизация геометрии комплекса состава Zn[5.15-(додецилоксифенил)] порфирина (метод HF/3-21G), результаты которой отражены на рисунке.

В структуре Zn[5.15-(додецилоксифенил)] порфирина атом Zn выходит из плоскости порфина, что обусловлено его взаимодействием с экстралигандом. Плоскости заместителей-фенилов в порфирине располагается практически перпендикулярно плоскости порфиринового фрагмента, а плоскость экстралиганда также расположена перпендикулярно плоскости этого фрагмента.

В таблице приведены характеристики координационных связей Zn с порфином и экстралигандом.

Таблица.

Длины, порядки координационных связей и энергия взаимодействия между неподеленными парами донорных атомов N и акцепторными орбиталями Zn

Координационные связи	Длина связей	Порядок связей	Энергия взаимодействия, ккал/моль
Zn-N (экстралиганд)	2,193	0,097	38,6
Zn-N (порфин)	2,09 (ср.)	-	-
Zn-N (15-20)	2,095	0,128	52,3
Zn-N (15-22)	2,107	0,124	50,9
Zn-N (15-25)	2,100	0,127	51,8
Zn-N (15-28)	2,079	0,131	54,1

В результате NBO анализа распределения электронной плотности в комплексе установлено, что взаимодействие Zn с экстралигандом является более слабым, чем с замещенным порфином, однако это взаимодействие является достаточным для вывода атома цинка из плоскости порфина.

Данные характеристики послужат основой для интерпретации результатов анализа спектральных данных и подбора соответствующих условий синтеза данного соединения.

Автор выражает благодарность проф. д.х.н. Гиричевой Н.И., доц. к.х.н. Фоминой Н.А. за помощь в проведении расчетов и за полезные обсуждения полученных результатов.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА В РЕЗУЛЬТАТЕ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ Широкова Л.Н.

Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, shirokova@ips.ac.ru

Водорастворимое производное хитина 6-О-карбоксиметилхитин является низкотоксичным, биоразлагаемым, биосовместимым и пленкообразующим полиэлектролитом [1], что обуславливает выбор полисахарида 6-О-карбоксиметилхитина в качестве полимера-носителя наноразмерных частиц серебра [2–4].

С использованием методов микроволновой химии и “зеленой” нанотехнологии разработан процесс микроволнового синтеза стабильных наночастиц серебра в матрице карбоксиметилхитина с использованием в качестве восстановителя D-глюкозы.

Восстановление наночастиц из ионов серебра осуществляли непосредственно в матрице водорастворимого производного хитина – 6-О-карбоксиметилхитина (КМХ) с использованием микроволнового облучения, как в присутствии D-глюкозы, так и в ее отсутствии. Установлено, что исходная концентрация раствора КМХ, ионов Ag^+ и D-глюкозы, а также температура микроволнового нагрева (80–160 °C) оказывает существенное влияние на размер образующихся

наночастиц серебра, наличие которых подтверждали с использованием УФ-Вид-спектроскопии и ПЭМ.

Представленные на рис. 1а электронные спектры наносистем, подтверждают, что в исследуемом полиэлектролите КМХ микроволновый синтез наночастиц серебра происходит эффективно, при этом достигается оптическая плотность 1.4-1.6 (при $\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм).

Из электронных микрофотографий наносистем (рис. 1б, в) видно, что при микроволновом синтезе при температуре 80 °С в наносистеме в присутствии D-глюкозы образуются более крупные наночастицы серебра порядка 20–30 нм сферической формы, чем в ее отсутствии (15–20 нм).

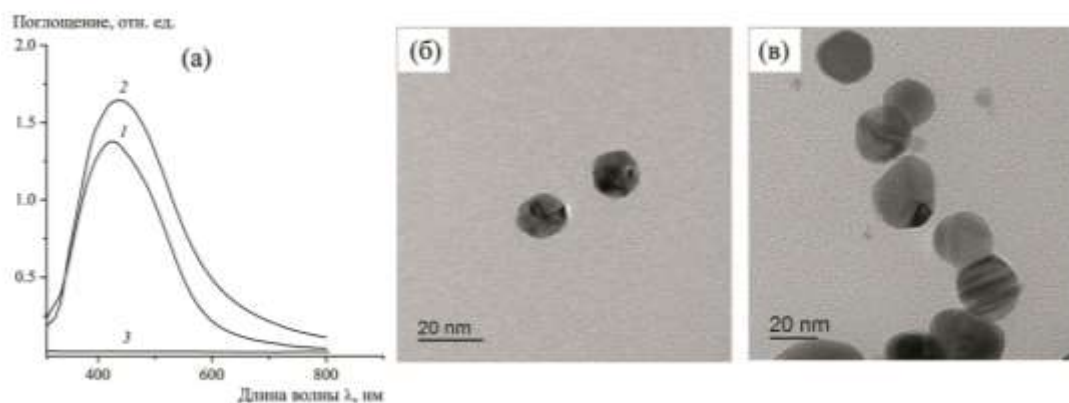


Рис. 1. Электронные спектры водных растворов, содержащих 0.5 мас. % КМХ (3а), 7.8 мМ AgNO_3 в 1 сутки после микроволновой обработки при температуре 80 °С без добавления (1а) и при добавлении (2а) 0.05 мл 0.3М D-глюкозы. Электронные микрофотографии пленок из водных растворов, содержащих: б – 0.5 масс. % КМХ, 7.8 мМ AgNO_3 ; в – 1.0 масс. % КМХ, 7.8 мМ AgNO_3 , 0.05 мл 0.3М D-глюкозы, после микроволнового синтеза при температуре 80 °С, мощность излучения 900 Вт

С использованием метода ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что спектр наносистемы с добавлением D-глюкозы практически идентичен спектру композиции КМХ– Ag^+ до облучения, только содержание нитрат ионов в этом образце сильно снижается, поскольку интенсивность полосы 1463 см^{-1} резко падает. Полосы $3380\text{--}3095 \text{ см}^{-1}$, характерные для ОН-групп меняются и по ширине и по относительной интенсивности, что объясняется изменением конформации макромолекул. Показано, что в присутствии D-глюкозы происходит усиление структурирования (ассоциации) по цепи КМХ, на что указывает появления ряда новых полос в длинноволновой области спектра $900\text{--}700 \text{ см}^{-1}$. Спектры пленок, сформированных из систем без присутствия D-глюкозы, как до облучения, так и после облучения схожи между собой, так как демонстрируют присутствие катиона Ag^+ при карбоксилатном анионе КМХ (полоса 1608 см^{-1}).

Отметим, что величина оптической плотности наночастиц серебра в композитных пленках не менялась в течение 6 месяцев.

Проведено изучение структуры и размеров наночастиц серебра в макромолекулярной системе, созданной на основе КМХ, с использованием методов микродифракционного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Согласно данным, полученным с использованием методов ПЭМ и СЭМ, размер получаемых ультрадисперсных частиц находится в диапазоне 15–30 нм. Анализ данных микродифракционного анализа показал, что в состав наночастиц серебра в наносистеме КМХ–наночастицы серебра входят в основном наночастицы металлического серебра и некоторое количество оксида серебра Ag_2O .

Таким образом, успешно продемонстрирована возможность проведения микроволнового синтеза наночастиц серебра в матрице карбоксиметилхитина, как в присутствии восстановителя D-глюкозы, так и в ее отсутствии. Процесс получения наночастиц является доступным и экологически безопасным. Полученные новые макромолекулярные наносистемы могут найти применение в качестве антибактериальной среды, в частности, при создании бактерицидных жидких пластырей, компонента материалов для восстановления костных тканей организма в репаративной медицине.

Благодарность. Автор выражает признательность научному руководителю г.н.с., д.х.н. Бондаренко Галине Николаевне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00398 мол_а «Разработка методов синтеза новых бактерицидных наноматериалов на основе карбоксиметилхитина и наночастиц серебра с использованием микроволнового излучения».

Литература:

1. Wongpanti P., Sanchavanakit N., Supaphol P., Tokura S., Rujiravanit R. Preparation and characterization of microwave-treated carboxymethyl chitin and carboxymethyl chitosan films for potential use in wound care application. // *Macromol. Biosci.* 2005. Vol. 5. № 10. P. 1001-1012.
2. Zhang W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview // *J. Nanopart. Res.* 2003. V. 5. № 3-4. P. 323.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
4. Shirokova L.N., Alexandrova V.A. Radiation-chemical synthesis of silver nanoparticles in carboxymethyl chitin // *Dokl. Phys. Chem.* 2015. V. 464. Part 2. P. 234-237.

ГЕНО-ИНЖЕНЕРНЫЕ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ

Федотов А.Ю.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, fedotov_ayu@mail.ru

Данная работа направлена на создание новых материалов для аддитивных технологий изготовления персонализированных генно-инженерных конструкций, предназначенных для замены костных дефектов критического размера. Специфика структуры и свойств костных тканей, а также процессов репаративного остеогенеза обуславливает высокие требования, предъявляемые сегодня, как к материалам (которые должны обладать выраженным остеокондуктивным и остеоиндуктивным потенциалом), так и к технологиям производства этих изделий. Одним из наиболее перспективных, на наш взгляд, вариантов решения этих проблем, является комбинация передовых аддитивных технологий, обеспечивающих послойный синтез неорганических (главным образом, на основе фосфатов кальция) матриц заданной архитектоники, и биотехнологических подходов [1-3].

Разработан способ модификации персонализированных матриц посредством направленного синтеза кальцийфосфатных фаз заданного состава и морфологии (поверхность и объем). Выявлены кинетические особенности формирования микроструктуры и фазового состава разработанных материалов в жидкостях, обеспечивающих фазовую трансформацию трикальцийфосфата в дикальцийфосфат дигидрат и октакальциевый фосфат. Установлена возможность формирования положительно-заряженных комплексов (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} и Mg^{2+}) в системе для эффективной генной трансфекции. Была проведена оценка биологических свойств разработанных прототипов персонализированных ген-активированных материалов *in vitro* и определены биологические свойства разработанных прототипов персонализированных ген-активированных материалов в гетеротопических условиях.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: д.т.н. Комлеву В.С., к.т.н. Егорову А.А.; асп. Тетериной А.Ю., асп. Смирнову И.В., Зобкову Ю.В.; за проведение биологических испытаний сотрудникам ОАО ИСКЧ Дееву Р.В. и Бозо И.Я.

Работа поддержана грантом РФФИ № 15-13-00108.

Список использованной литературы:

1. Zorin V.L., Komlev V.S., Zorina A.I., Khromova N.V., Elena V Solovieva E.V., Fedotov A.Yu., Eremin I.I. and Kopnin P.V. Octacalcium phosphate ceramics combined with gingiva-derived stromal cells for engineered functional bone grafts // *Biomed. Mater.* 2014 Vol. 9. doi:10.1088/1748-6041/9/5/055005.

РАЗРАБОТКА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ, АРМИРОВАННЫХ ГРАНУЛАМИ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, СШИТЫХ ИОНАМИ БИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Баранов О.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, einlied.1@gmail.com

Естественная костная ткань представляет собой композиционный материал из неорганической составляющей (главным образом биологический гидроксиапатит (ГА)) и органической компоненты

(коллаген типа I) [1]. Нанокристаллы биологического ГА придают кости твердость и жесткость, в то время как волокна коллагена обеспечивают эластичность и высокую трещиностойкость [1]. Следовательно, чтобы уменьшить хрупкость и увеличить скорость резорбции имплантата, необходимо создать композиционный материал биополимер – фосфаты кальция. Перспективными материалами для остеопластики могут быть биополимерные матриксы на основе альгината (АЛГ) [2-4] в сочетании с кальций-фосфатной керамикой. Выбор альгината натрия в качестве основной составляющей для разработки гидрогеля обусловлен его способностью формировать гидрогели в водных растворах при добавлении солей бивалентных металлов и его абсолютной безопасностью для человека[5].

В работе изучены гидрогели на основе альгината натрия, армированные гранулами трикальцийфосфата, сшитые различными ионами бивалентных металлов (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+}) с различными соотношениями компонентов, варьируемыми составами и размерами гранул фосфата кальция. Были изучены различные варианты введения связывающего металла. Исследованы механические свойства, растворимость, антибактериальные свойства, микроструктура полученных гидрогелей. Полученные композиционные гидрогели достигают прочности при сжатии 1,5 МПа.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: чл.-корр., РАН С.М. Баринову д.т.н. Комлеву В.С., А.Е. к.т.н. Егорову А.А.; асп. Тетериной А.Ю., асп. Смирнову И.В., Зобкову Ю.В., Переломе И.С.

Работа поддержана грантом РФФИ № 15-03-08798.

Список использованной литературы:

1. Гурин А.Н., Комлев В.С., Федотов А.Ю., Берковский А.Л., Мамонов В.Е., Григорьян А.С. Сравнительная характеристика материалов на основе хитозана, альгината и фибрина в комплексе с β -трикальцийфосфатом для остеопластики (экспериментально-орфологическое исследование) // Стоматология. - 2014. - Т. 93 № 1. - С. 4-10.

2. Федотов А.Ю., Комлев В.С., Баринов С.М., Кравцов А.Н. Деструкция хитозанового матрикса для тканевой инженерии при стерилизации γ -облучением // ДАН. Т. 454. № 4. С. 428.

3. Гурин А.Н., Федотов А.Ю., Деев Р.В., Комлев В.С. Направленная регенерация костной ткани с использованием барьерной мембраны на основе альгината натрия и октакальциевого фосфата // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2013. Т.8. № 4. С. 1 – 8.

4. Fedotov A.Yu., Egorov A.A., Zobkov Yu.V., Mironov A.V., Popov V.K., Barinov S.M., Komlev V.S. 3D printing of mineral-polymer structures based on calcium phosphate and polysaccharides for tissue engineering// Inorg. Mater. Appl. Res., 2016, Vol. 7, Issue 2, pp 240–243. doi:10.1134/S207511331602009X

5. J.A. Rowley, G. Madlambayan, D.J. Mooney, «Alginate hydrogels as synthetic extracellular matrix materials» // Biomaterials, 1999, Vol. 20/1, pp. 45-53.

РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ЭФФЕКТОМ

Егоров А.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, alex1814@yandex.ru

Реакционно-связанные (кальцийфосфатные цементы (КФЦ)) рассматриваются в последнее время в качестве основной альтернативы биокерамике [1-3]. Керамическим блокам непросто придать требуемую форму для заполнения дефекта, обеспечив при этом плотное прилегание керамического имплантата к костной ткани, необходимое для остеоинтеграции. Решение проблемы найдено применением цементов, которые должны обладать формуемостью, способностью к полному заполнению дефекта *in situ*, заданной скоростью схватывания и твердения, требуемыми механическими свойствами [2,3]. С применением таких цементов могут быть реализованы многие задачи, возникающие в реконструктивно-восстановительной хирургии. Простота процедуры приготовления цементных паст позволяет медицинским работникам самостоятельно готовить и применять материал непосредственно во время операции, что является их существенным преимуществом по сравнению с другими материалами для имплантатов. Однако при проведении операций по замещению дефектов костной ткани, увеличилось количество осложнений, связанных с инфекцией. Одним из основных способов подавления инфекционных осложнений считается система

доставки лекарственных препаратов непосредственно в очаг инфекции, например, антибактериальных веществ с использованием osteoplastических материалов, таких как ионы серебра, цинка или лекарственные препараты. Возможным способом такой локализованной доставки является введение антибактериальных агентов в КФЦ [4].

Работа направлена на решение проблемы, связанной с изучением реакционно-твердеющих материалов, сочетающих комплекс специальных функций, относящихся к регенерации костной ткани и локальной доставке антибактериальных агентов. Решаемые задачи: изучение реакционно-связанных систем на основе фосфатов кальция с введенными в них антибактериальными агентами; изучение кинетики схватывания и твердения, формирования микроструктуры и фазообразования в реакционно-твердеющих системах; оптимизация материалов по составу, микроструктуре, свойствам и содержанию антибактериального агента.

Были разработаны основы получения КФЦ, содержащих ионы серебра и цинка в количестве от 0,3 до 1,2 масс. %. Изучена кинетика фазообразования в системах содержащие биосовместимый керамический наполнитель с антибиотиком аминогликозидного ряда. Установлено, что оптимальный КФЦ по микроструктуре и свойствам содержит до 0,6 масс. % ионов серебра и цинка и биосовместимый керамический наполнитель с антибиотиком аминогликозидного ряда в количестве до 40 %. Проведено исследование фармакокинетических особенностей поведения разработанных материалов *in vitro*. и антимикробной активности разработанных материалов в отношении референтного штамма стафилококка *in vitro*, а также исследование *in vivo* на экспериментальной модели асептического и инфицированного дефектов костной ткани.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН I.30П и РФФИ №15-29-04-795.

Автор выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН С.М. Баринову, д.т.н. В.С. Комлеву, всем сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ РАН

Список литературы:

1. Смирнов В.В., Баринов С.М., Иевлев В.М., Ферро Д., Федотов А.Ю. Кальций-фосфатный костный цемент // Перспективные материалы. 2008. №1. С. 26-30.
2. Федотов А.Ю., Баринов С.М., Тетерина А.Ю., Фадеева И.В., Комлев В.С. Композиционный костный цемент в системе фосфаты кальция – хитозан // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448. № 4. С. 430-432.
3. A. Yu. Teterina, A. A. Egorov, A. Yu. Fedotov, S. M. Barinov, V. S. Komlev Strengthening of deformable bone cements in the calcium phosphates–chitosan system by tricalcium phosphate granules // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. V. 7. I. 1. P. 20–23.
4. J. V. Rau, M. Fosca, V. Graziani, A. A. Egorov, Yu. V. Zobkov, A. Yu. Fedotov, M. Ortenzi, R. Caminiti, A. E. Baranchikov, V. S. Komlev Silver-doped calcium phosphate bone cements with antibacterial properties // J. Funct. Biomater. 2016.V. 7. №10; doi:10.3390/jfb7020010.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И РЕЗОРБИРУЕМЫХ БИОПОЛИМЕРОВ, АДАПТИРОВАННЫХ К ТЕХНОЛОГИИ 3D ПЕЧАТИ

Зобков Ю.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, zuy13@mail.ru

Важнейшими задачами настоящего времени являются увеличение продолжительности и улучшение качества жизни людей. В связи с этим предъявляются более высокие требования к качеству медицинского обслуживания, что требует разработки новых подходов к лечению больных, внедрения новых технологий и связанной с этим разработки новых материалов. Особую проблему представляет разработка новых материалов медицинского назначения, предназначенных для контакта со средой живого организма и необходимых для реконструктивной медицины. Еще более востребованы специализированные биосовместимые материалы для сформировавшегося в последние годы нового направления – клеточной и тканевой инженерии, связанного с разработкой биоискусственных органов. [1-3]

Данная работа направлена на изучение влияния способов отверждения чернил на свойства биополимерных матриц. 3D печать проводили с использованием чернил различных составов. На

основании исследований механической прочности при сжатии композиционных материалов полученных трехмерной печатью чернилами на основе растворов альгината натрия определен предпочтительный pH и состав чернил (рис. 1). При печати чернилами с $\text{pH} \approx 7,5$ и отверждением растворами хлорида кальция прочность материалов достигает 0,2 МПа. Трехмерные матриксы, напечатанные чернилами с $\text{pH} \approx 6,5$ и последующим отверждением растворами нитрата кальция, обладают наибольшей прочностью при сжатии, что, вероятнее всего, можно объяснить равномерной структурой фосфатов кальция, образующихся в процессе отверждения.

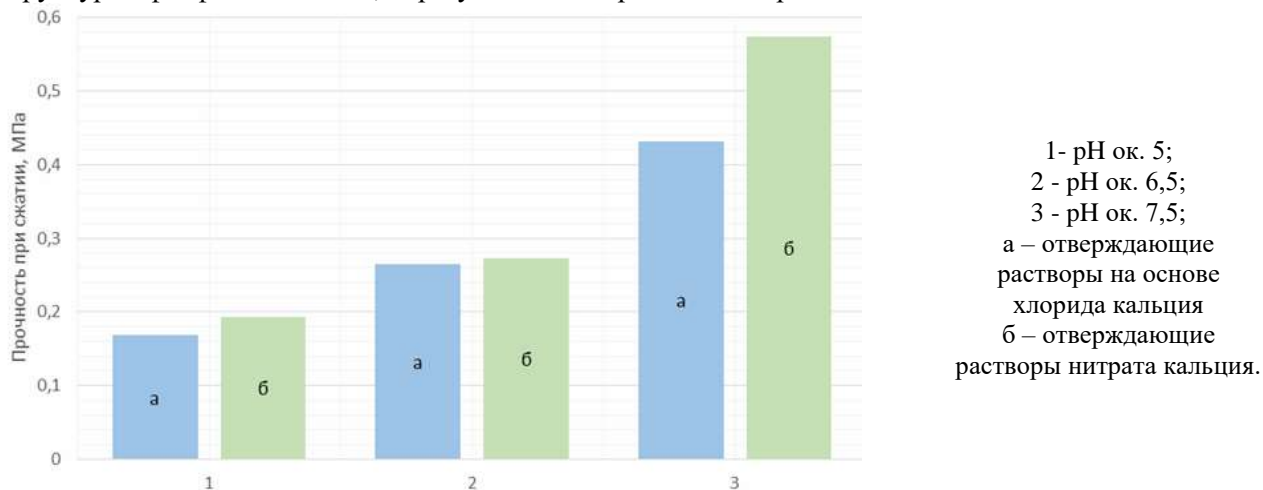


Рис. 1. Прочность при сжатии цилиндрических образцов напечатанных на 3D-принтере:

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: д.т.н. Комлеву В.С., к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., асп. Тетериной А.Ю., асп. Смирнову И.В.

Работа поддержана грантом РФФИ № 14-29-10135 офи_м.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ БРУШИТО-АПАТИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Перелома И.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
kirova210394@yandex.ru

В настоящее время медицина ставит перед материаловедением задачу получения материала, у которого химический и фазовый состав должен обеспечивать, восстановление поврежденной костной ткани и функцию опорно-двигательного аппарата. Химический состав фосфатов кальция наиболее схож с естественной костной тканью [1]. На первый план в инженерии костной ткани (ИКТ) вышел регенерационный подход, быстрая биodeградация материала и замена его костной тканью. Существует множество различных биоматериалов, применяемых в ИКТ – это керамические имплантаты [2], полимерные [3] и цементные [4]. Особое положение среди них занимают реакционно-твердеющие материалы, или цементы.

Существует два вида цементных материалов, это брушитовый и апатитовый, первый обладает низкими прочностными характеристиками, но слишком высокой скоростью резорбции в организме, не позволяющей костной ткани активно формироваться, образуя полости. Второй же наоборот, высокой прочностью и низкой скоростью резорбции. Данная работа посвящена разработке и исследованию цементных материалов на основе фосфатов кальция, содержащие дикальцийфосфат дигидрат (брушитовые) – высокорезорбируемые, но имеющие недостаточную прочность для осуществления опорной функции, и содержащие гидроксипатит (апатитовые) – высокопрочные, но имеющие очень низкую скорость резорбции. В ходе исследования была установлена зависимость прочности от концентрации апатитовой фазы в брушитовом цементе.

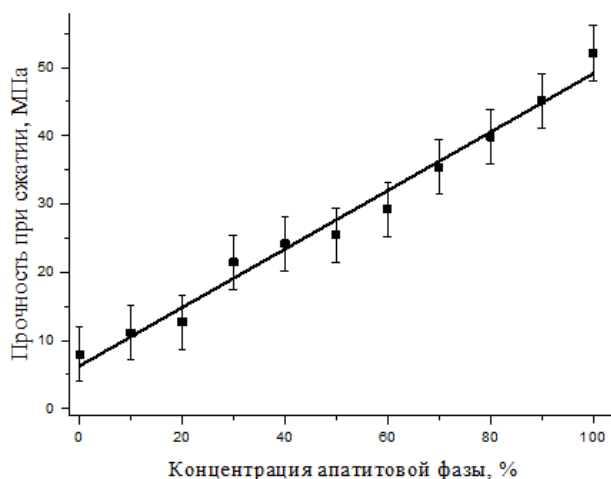


Рис. 1. Зависимость прочности от концентрации апатитовой фазы.

Максимальная полученная прочность при сжатии составила 50 МПа (рис 1). Таким образом, брушито-апатитовые цементы являются привлекательным материалом для регенерации костной ткани, так как брушит придает системе высокую скорость резорбции, а апатит высокую прочность.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю., за помощь в работе сотрудникам лаборатории 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: д.т.н. Комлеву В.С., к.т.н. Егорову А.А., асп. Тетериной А.Ю., асп. Смирнову И.В., Зобкову Ю.В. и всем кто помогал в работе.

Работа поддержана грантом РФФИ № 15-29-04795 офи_м.

Список литературы:

1. Amanda Generosi, Julietta V. Rau, Vladimir S. Komlev, Valerio Rossi Albertini, Alexandr Yu. Fedotov, and Sergey M. Barinov. Anomalous Hardening Behavior of a Calcium Phosphate Bone Cement // J. Phys. Chem. V. 114. 2010. P. 973-979.

2. Шамрай В.Ф., Карпихин А.Е., Федотов А.Ю., Сиротинкин В.П., Баринов С.М., Комлев В.С. Структурные изменения в процессе гидролиза дикальцийфосфата дигидрата в октакальциевый фосфат и гидроксиапатит // Неорганические материалы. 2015. Т.51. № 4. С. 407.

3. Федотов А.Ю., Баринов С.М., Тетерина А.Ю., Фадеева И.В., Комлев В.С. Композиционный костный цемент в системе фосфаты кальция – хитозан // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448. № 4. С. 430-432.

4. J. V. Rau, M. Fosca, V. Graziani, A. A. Egorov, Yu. V. Zobkov, A. Yu. Fedotov, M. Ortenzi, R. Caminiti, A. E. Baranchikov, V. S. Komlev Silver-doped calcium phosphate bone cements with antibacterial properties // J. Funct. Biomater. 2016.V. 7. №10; doi:10.3390/jfb7020010

ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНОЙ ТКАНИ.

Смирнов И.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Трехмерная печать является сегодня одной из наиболее распространенных технологий быстрого прототипирования, позволяющих использовать в качестве исходных материалов различные формы фосфатов кальция [1,2]. Тем не менее, проблема выбора исходных компонентов и подходов к изготовлению керамических матриц в полной мере до сих пор остается не решенной.

В данной работе проведены исследования по разработке процесса трехмерной печати синтетических керамических матриц на основе трикальцийфосфата (ТКФ) для тканеинженерных конструкций, предназначенных для ускорения репаративных процессов и эффективной остеоинтеграции с тканями живого организма. Решение проблемы создания пористых биосовместимых и биodeградируемых матриц заданной архитектуры основано на применении порошка ТКФ, взаимодействие которого с жидкостью при трехмерной печати приводит к их реакционному связыванию и формированию непрерывного трехмерного каркаса (рис. 1).

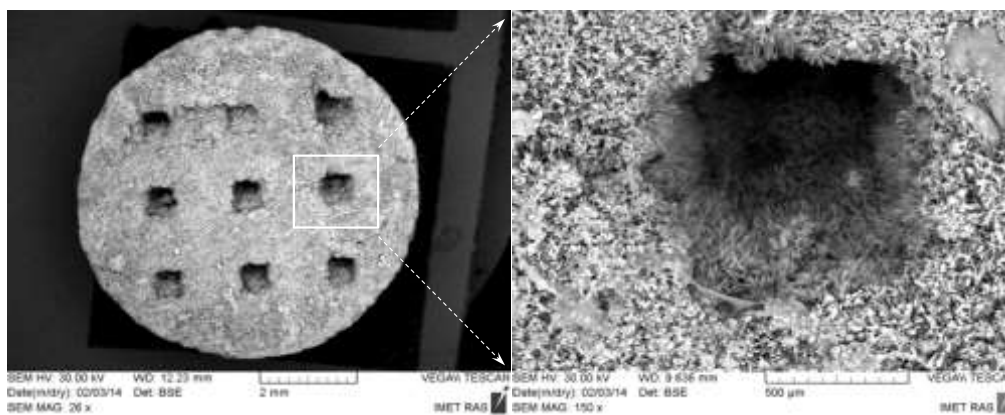


Рис. 1. Микрофотография напечатанного образца

В результате модификации поверхностей и внутренних доменов полученных образцов в буферных растворах, содержащих соли ортофосфорной кислоты и ацетата натрия, происходит формирование биорезорбируемых наноструктур на основе октакальциевого фосфата, приводящее к трехкратному повышению величин их прочности на сжатие и практически двукратному увеличению значений их предельной деформации [3].

Оценка биологических *in vitro* свойств клеточных носителей, полученных в результате практического применения метода, показала, что изготавливаемые матрицы обеспечивают эффективную адгезию остеогенных клеток. Полученные образцы не обладают цитотоксичностью в отношении культивируемых клеток. Это указывает на возможность использования разрабатываемой нами технологии в регенеративной медицине для создания тканеинженерных имплантатов.

Разработанные материалы были подвергнуты испытаниям *in vivo*. Показано, что они обеспечивают высокую интенсивность репаративного остеогенеза даже в случае восполнения костных дефектов критических размеров. Применение данных материалов позволило уменьшить объем костного дефекта в 2,5 раза за 6,5 месяцев - в области, в которой процесс восстановления костной ткани крайне неэффективен [1].

Автор выражает благодарность за руководство чл.-корр. РАН Баринову С.М., д.т.н. Комлеву В.С., к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаб. №20 и сотрудникам «ОАО ИСКЧ» Дееву Р.В. и Бозо И.Я.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №15-13-00108)

Список литературы:

1. Komlev V.S., Popov V.K., Mironov A.V., Fedotov A.Yu., Teterina A.Yu., Smirnov I.V., Bozo I.Y., Rybko V.A. and Deev R.V. 3D printing of octacalcium phosphate bone substitutes // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2015. V.3. Article 81. P. 1-7.
2. Fedotov A.Yu., Egorov A.A., Zobkov Yu.V., Mironov A.V., Popov V.K., Barinov S.M., Komlev V.S. 3D printing of mineral-polymer structures based on calcium phosphate and polysaccharides for tissue engineering// *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2016, Vol. 7, Issue 2, P.240–243. doi:10.1134/S207511331602009X
3. Zorin V.L., Komlev V.S., Zorina A.I., Khromova N.V., Elena V Solovieva E.V., Fedotov A.Yu., Eremin I.I. and Kopnin P.B. Octacalcium phosphate ceramics combined with gingiva-derived stromal cells for engineered functional bone grafts // *Biomed. Mater.* 2014 Vol. 9. doi:10.1088/1748-6041/9/5/055005. (IF - 2.922).

Секция 5.

Развитие физико-химических основ
и технологий новых процессов
получения и формования
порошковых материалов и
наноматериалов

ОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА АЛЬФА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ КУСКОВОГО АЛЮМИНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ И КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА

Амбарян Г.Н.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, ambaryan1991@gmail.com

Стремительное развитие высокотехнологичных отраслей производства приводит к повышению спроса на гидроксид и оксид алюминия, которые широко используются при производстве лазеров, оптических систем, современных интегральных схем, светодиодов и защитных стекол.

Главной проблемой при производстве оксида алюминия высокой чистоты является высокая стоимость сырья для его производства, а также сложность существующих технологий, включающих многочисленные стадии его химической очистки. В промышленных масштабах высокочистый оксид алюминия получают из металлургического глинозема, имеющего чистоту 99.7% (марка Г-100). Технология химической очистки глинозема от примесей развита за рубежом, но, ввиду сложного аппаратного оформления, стоимость получаемого продукта резко возрастает [1]. Исследования, направленные на улучшение данной процедуры, по-прежнему проводятся [2,3].

Цель работы - разработка технологии и оптимизация технологического процесса получения гидроксида и альфа оксида алюминия с последующим применением в производстве получения монокристаллов лейкосапфира.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования по окислению алюминия различных марок в виде гранул и стружки в низкоконцентрированной щелочной среде. Исследовались влияние кислотных промывок и термообработки на удаление примесей: железо, магний, калий, никель, титан, марганец.

В результате исследований были подобраны оптимальные параметры проведения реакции и налажен технологический процесс с целью максимального выхода гидроксида алюминия. С помощью кислотной и термической обработки удалось значительно избавиться от примесей металлов. Суммарное содержание примесей в образцах оксида алюминия составляют ≤ 50 ppm.

Экспериментальные исследования по окислению алюминия проводились в автоклаве с верхнеприводной магнитной мешалкой, структурная пневмогидравлическая схема на блок механохимического активированного окисления алюминия представлена на рис. 1.

Блок схема процесса представлена на рис 2.

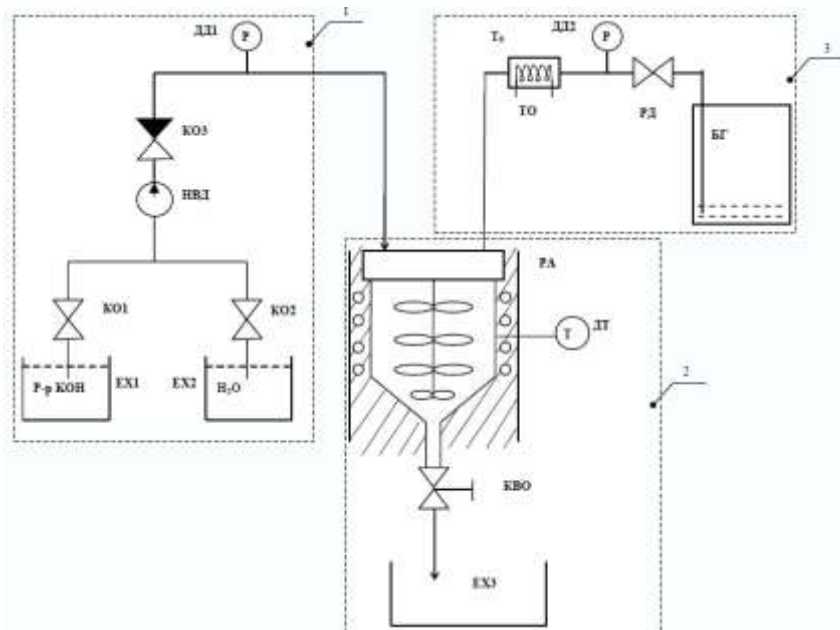


Рис. 1 Блок механохимического окисления состоит из 3 частей: 1 - подготовки растворов, 2 –химического взаимодействия, 3 – утилизация водорода и производство полезной энергии

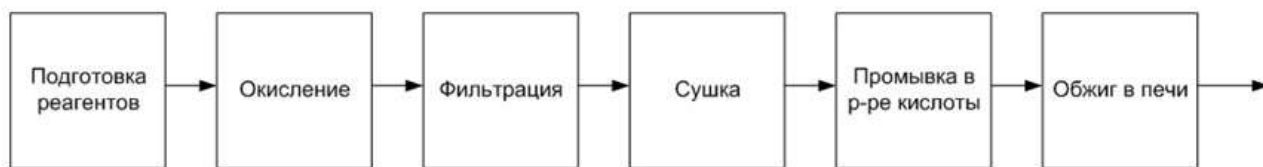


Рис. 2 Блок схема процесса получения оксидов и гидроксидов алюминия.

Благодарю Лисицина А.В., Власкина М.С., Григоренко А.В., Мешкова Е.А., Школьников Е.И., Жука А.З., Шейндлина А.Е. за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки по соглашению № 14.579.21.0077 от «28» ноября 2014 г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57914X0077).

Литература:

Серёдкин, Ю.Г. Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты — сырья для производства лейкосапфиров, 2010 г.

Schrems Marcus Georg, BASF SE, Dürr Anna Katharina, Huber Günther, Zerpa Unda Jesus Enrique, Freitag Katrin, Eichholz Christian, Ruslim Franky Process for preparing high-purity aluminum oxide by purification of alumina, 3 September 2013.

China Shenhua Energy Co., Ltd. Method for making aluminum oxide by utilizing crystalline aluminum chloride, 23 April 2014.

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ ПРИ НАЛИЧИИ ПЕРИФЕРИЙНОГО ВИХРЕВОГО ПОТОКА

Асташов А. Г.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
alexey.astashov@gmail.com

Газо-вихревая стабилизация электрических разрядов и плазменных струй является одним из эффективных методов их удержания в приосевой зоне каналов в генераторах низкотемпературной плазмы, а также в приосевой области плазменных реакторов с ограниченным струйным течением. Кроме эффекта газодинамической стабилизации, периферийный вихревой поток холодного газа позволяет решить проблему защиты стенок канала от теплового воздействия высокотемпературного потока термической плазмы.

Увеличение времени пребывания реагирующих газофазных и газодисперсных потоков в высокотемпературной зоне плазменного реактора позволяет повысить степень переработки исходных и выход целевых продуктов, обеспечивая при этом увеличение энергоэффективности процесса. Этот результат в настоящее время достигается созданием в плазменном реакторе периферийного вихревого газового потока, тормозящего рассеяние приосевой плазменной струи в объеме реактора. Наличие периферийного вихревого потока радикально изменяет гидродинамическую картину течения газодисперсного потока в реакторе. Разрушаются характерные для струйного течения зоны рециркуляции, приводящие к укрупнению получаемых частиц за счет их многократного прохождения высокотемпературной области.

Целью проведенных работ являлось исследование изменения процессов тепло-массопереноса в плазменном реакторе при истечении в него приосевой струи термической плазмы и наличии встречно-вихревого периферийного потока.

Методика проведения экспериментов. Синтез нанопорошков осуществлялся на плазмохимической установке ИМЕТ РАН в потоке термической плазмы электродугового плазмотрона мощностью до 25 кВт.

Для оценки плотности теплового потока был использован секционированный плазмохимический реактор. Количество секций – 6. Диаметр секций – 200мм. Высота секций составляет 70, 100 и 130 мм (рис. 1). Так же в ходе исследований проводились исследования с использованием дополнительной секции длиной 600 мм.

При заданном режиме работы проводилось калориметрирование каждой секции с последующим расчетом плотности теплового потока на стенку. Температура охлаждающей воды

измерялась на входе и выходе из каждой секции реактора с помощью термометров сопротивления ДТС174-50М.В3.120/2 и 8-ми канального измерителя ОВЕН УКТ38-Щ4.ТС. Для регистрации данных на компьютере использовались адаптер интерфейса ОВЕН АС-2 и программное обеспечение Owen Process Manager.

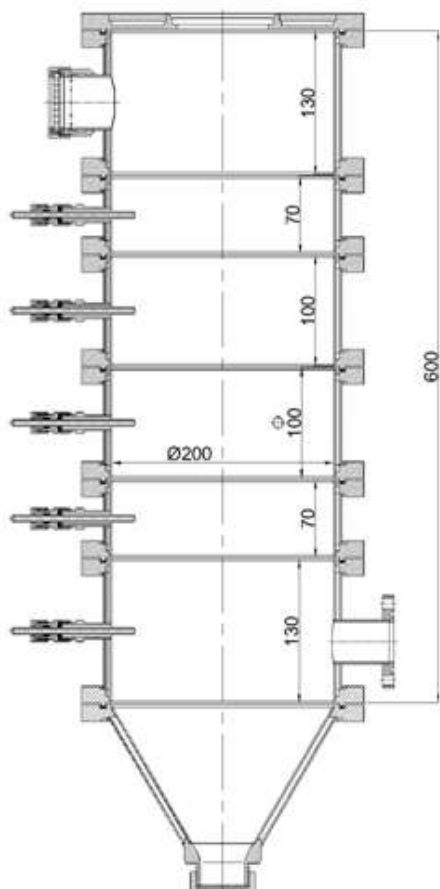


Рис. 1. Секционированный плазмохимический реактор

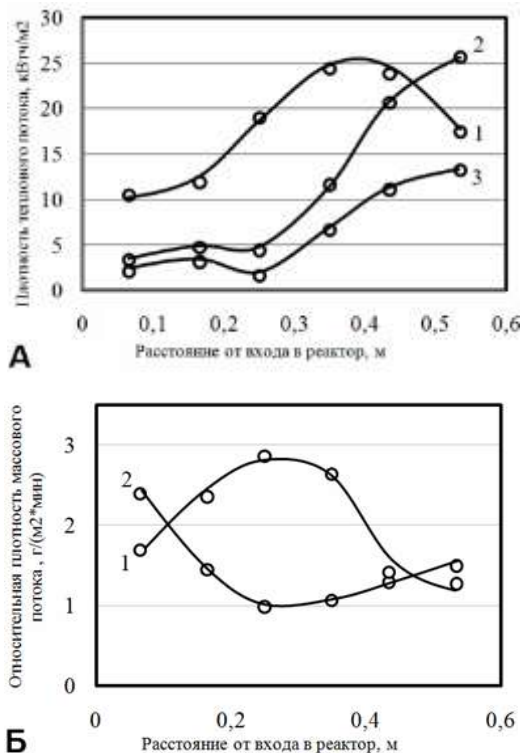


Рис. 2 А: изменение распределения плотности теплового потока на стенку реактора: 1 — распределение без встречного вихревого потока, 2 — при наличии вихревого потока и энтальпии струи 4,1 кВт/м³, 3 — при наличии вихревого потока и энтальпии струи 2,8 кВт/м³. Б: изменение распределения плотности массового потока на стенку реактора по его длине при отсутствии (1) вихревого потока и его наличии (2).

Экспериментальные исследования будут проведены для газодисперсных потоков, в том числе содержащих наноразмерные частицы металлов и их неорганических соединений, формирующихся в плазменном потоке.

Для определения распределения плотности массового потока полученные нанопорошки собирались отдельно с каждой секции реактора в контейнер, затем определялась их масса.

Для аттестации полученных порошков проводился анализ их дисперсного состава методом лазерной дифракции и измерение удельной поверхности методом физической сорбции газов. Средний размер частиц рассчитывался исходя из значения удельной поверхности.

В результате проведенных ранее исследований было установлено, что распределение плотности теплового потока по длине реактора имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора (рис. 2А, кривая 1), за исключением случаев протекания в объеме реактора химических реакций со значительным тепловым эффектом (например, окисление дисперсного алюминия в потоке воздушной плазмы, в этом случае возможен бимодальный характер распределения плотности тепловых потоков на стенку реактора по его длине). Распределение плотности потока массы осаждаемых частиц по длине реактора так же имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора.

В случае наличия периферийного встречного вихревого потока максимум смещается к нижней части реактора, наиболее удаленной от входа плазменной струи в реактор (рис. 2А, кривые 2 и 3).

Распределение плотности массовых потоков конденсированного в процессе синтеза нанопорошка на стенку реактора по его длине, в случае наличия встречного периферийного вихревого потока, имеет так же экстремальный характер, как и в случае отсутствия каких-либо

дополнительных возмущений. Однако на область присоединения плазменной струи приходится минимум распределения, максимуму же соответствуют начальные и конечные секции реактора.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что наличие встречного периферийного вихревого потока в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением оказывает значительное влияние на гидродинамическую картину течения газодисперсного потока, что дает основания для проведения дальнейших углубленных исследований, направленных на изучение изменения распределения температурных потоков в объеме реактора и свойств получаемых нанопорошков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 16-08-00491А
 Научный руководитель работы – Академик Цветков Ю.В.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГРАНУЛИРУЕМОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

Жукова Т.Г.

Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
 tat8341945@yandex.ru

Известно, что существует много различных способов повышения прочностных свойств материалов. Механизмы, обеспечивающие измельчение зерна остаются востребованными на сегодняшний день, т.к. обеспечивают препятствия на пути движения дислокаций. Благодаря этим механизмам происходит увеличение прочности материала без интенсивного снижения характеристик пластичности. Одним из наиболее распространенных и эффективных способом измельчения зерна является повышение скорости кристаллизации расплава.

Охлаждение расплава со скоростями более $10^3 - 10^4$ К/с называется сверхбыстрой кристаллизацией. При реализации условий сверхбыстрой кристаллизации возможно получить однофазную, мелкозернистую структуру с равномерно распределенными по всему объему матрицы легирующими элементами. Основными этапами технологии являются (рис. 1):



Рис. 1. Схема процессов технологии гранульной металлургии

Для получения гранул на предприятии ОАО «Композит» используют центробежное плазменное распыление быстровращающегося электрода на установке центробежного распыления (УЦР) собственной разработки.

Учитывая ориентацию предприятия, для исследований выбрали жаропрочный свариваемый никелевый сплав системы Ni-Cr-Mo-Al-Co. Химический состав сплава представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав исследуемого никелевого сплава [1]

Ni	Cr	Mo	Al	Co	Nb	Hf	C
59.9-66.2	15.0-16.0	7.5-8.5	4.0-5.0	5.0-7.0	2.0-3.1	0.3-0.5	0.008-0.01

Значимым этапом в формировании монолитной детали из гранул является ГИП (пункт 5 на рис. 1). Для исследуемого сплава на ОАО «Композит» выбранный режим ГИП позволил получить компактную заготовку с беспористой рекристаллизованной микроструктурой (рис. 2). Микрошлифы изготавливали по стандартной методике и травили реактивом «Марбле». Для изучения эволюционных переходов интерметаллидной фазы (γ' -фазы), распределение которой обеспечивает заданный уровень жаропрочности, использовали растровый электронный микроскоп Vega Tescan при увеличении 13000 крат.

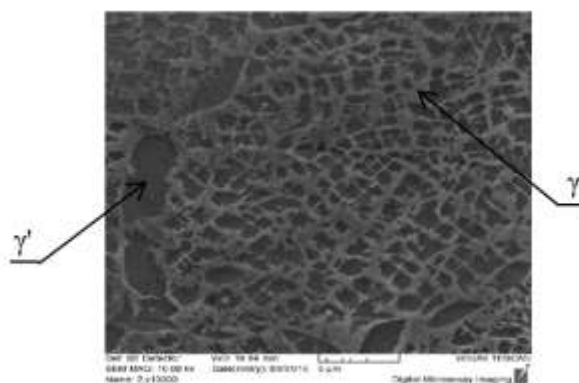


Рис. 2. Микроструктура никелевого сплава после ГИП x 13000

Анализ структуры позволил вывить упрочняющую интерметаллидную фазу, представленную крупными неравномерно распределенными частицами неправильной формы. Полученный уровень твердости никелевого сплава не достигает высокого значения, что обуславливает необходимость проведения термической обработки. Для данной группы сплавов рационально проводить закалку с последующим старением с целью формирования упрочняющей фазы в необходимом количестве и нужного размера для достижения высоких механических характеристик материала.

Выражение благодарности научным руководителям Кургановой Ю.А. и Логачевой А.И., консультанту Тармосину Е.В.

Литература:

1. Патент РФ № 2327754 «Жаропрочный сплав на основе никеля»
2. Логунов А.В., Берсенев А.Г., Логачева А.И. / Проблемы и перспективы применения металлургии гранул для ракетно-космической техники // «Двигатель». 2008. №2. С.8.
3. Новые процессы и сплавы [Электронный ресурс]: лекции по освоению дисциплины для студентов магистерской подготовки направления 150400 «Металлургия» / Сиб. федер. ун-т, Ин-т цвет. металлов и материаловедения. – Электрон. дан. (PDF; 590 Кб). – Красноярск: СФУ, 2012ю – 85 с. – (дата обращения: 22.12.15). – Загл. С титул. Экрана. – Б. ц.
4. Берсенев А.Г., Логунов А.В., Логачева А.И. / Проблемы повышения качества жаропрочных сплавов, получаемых методом металлургии гранул // Вестник МАИ. 2008. №3. С.8.

СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{FeO}_x\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Илюшин Д.О.

Россия, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), iljushindm@gmail.com

В литературных данных по системе $\text{FeO}_x\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (где $x = 1.33\text{-}1.5$) имеется ряд противоречий и отсутствует важная информация о полиморфизме фаз и пределах их существования [1, 2]. Изучение процессов фазообразования в исследуемой системе сопряжено с целым рядом сложностей связанных с поведением компонентов исследуемой системы [3-6].

Представляет интерес проведение систематических сравнительных исследований влияния параметров синтеза на особенности формирования нанокристаллов на основе бинарных и квазибинарных разрезов системы $\text{FeO}_x\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (где $x = 1.33\text{-}1.5$), их строение, размер, морфологию, а также степень агломерации.

Диоксид циркония – тугоплавкое соединение с преимущественно ионной межатомной связью, существующее в трех кристаллических модификациях – кубической, тетрагональной и моноклинной. Высокие прочность и трещиностойкость диоксида циркония обусловлены трансформационным переходом (полиморфным превращением) метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную.

Благодаря своим свойствам диоксид титана используется при производстве широкого круга товаров различного назначения. Так, более 50 % всего объема диоксида титана идет на изготовление

товаров лакокрасочной отрасли (титановые белила), поскольку он обладает отличными красящими свойствами. Стехиометрический диоксид титана имеет кипенно-белый цвет и поэтому широко используется в качестве белого пигмента. Главное его достоинство – нетоксичность и безвредность. Кроме того, покрытия приобретают высокую стойкость к воздействиям ультрафиолета, не желтеют и практически не стареют. Однако при появлении нестехиометрии по кислороду, появлении дефектов в структуре, его оптические характеристики меняются вплоть до полного поглощения света, что также может быть использовано в прикладных целях (реакция поверхности на изменение парциального давления кислорода при нагревании до высоких температур). Оксиды железа (II, III) применяются при производстве минеральных красок в качестве красителя.

Современные пигментные материалы должны отвечать таким высоким требованиям, как нетоксичность, химическая и температурная устойчивость, устойчивость к деградации под действием радиации, воздействием агрессивной окружающей среды и износостойкость. Поэтому системы типа «оксидная матрица – хромофорные примесные ионы металла» являются интересными объектами для исследования и получения новых материалов. Еще одним немаловажным требованием к современным керамическим пигментам является размер частиц, поскольку для нанесения красок часто используются распылительные методы.

Керамические и композиционные материалы на основе исследуемой системы широко применяют в качестве катализаторов или носителей катализатора для изомеризации углеводородов, гидрогенизации монооксида углерода, селективного гидрирования (реакция Фишера–Тропша) и синтеза аммиака.

В рамках работы показано, что структура и размер получаемых частиц определяются температурой протекания процесса, которая зависит от соотношения «глицин/нитраты металлов» в исходной композиции, мольного содержания железосодержащего компонента. Определены границы существования твердых растворов в зависимости от условий синтеза. Установлено влияние присутствия остаточного графита на процесс стабилизации той или иной модификации диоксида циркония и на образование твердого раствора на основе ZrO_2 , а также на рост наночастиц. Показано влияние способа введения цирконийсодержащего компонента на стадии реакции горения на размер кристаллитов, морфологию, площадь поверхности, степень и природу агломерации наночастиц, а также на фазообразование в системе при дальнейшей термообработке. Полученные композиты перспективны при использовании их в качестве материалов с развитой поверхностью (сорбентов, катализаторов и их носителей), а также в качестве прекурсоров в процессе синтеза различных функциональных керамических материалов.

Существует огромное количество научно-исследовательских работ посвященных материалам на основе данных систем. Подобные системы уже были использованы для получения керамических пигментов. Тем не менее, каждая научная группа находит что то новое в этой области, поскольку компоненты этой системы очень разнообразны по своим физико-химическим свойствам. Использование модифицированного метода Печини позволяет на основе классической с точки зрения керамической технологии системы $FeO_x-ZrO_2-TiO_2$ ($x = 1.33-1.5$) получить функциональные материалы, обладающие синергетическими свойствами. Т. е. помимо появления той или иной окраски материала важной задачей является придание других функциональных свойств предкерамическим нанопорошкам (например, магнитных, электростатических, механических и т. д.), которые в свою очередь как наполнитель будут придавать новые свойства различным покрытиям.

Методы исследования: рентгеновская дифрактометрия (в том числе высокотемпературная), сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, комплексный термический анализ (ДСК/ТГ), инфракрасная спектроскопия (ИК).

Методы синтеза: модифицированный метод Печини, твердофазный синтез.

Указанные синтетические подходы позволяют оценить степень влияния физической и химической гомогенизации компонентов на формирование конечного материала и подобрать оптимальные условия синтеза, как с точки зрения качества получаемых материалов, так и с точки зрения технологии производства подобных материалов.

Автор выражает благодарность научному руководителю – асс. Кирилловой С.А.

Литература:

1. Popović S. Structural properties of the system $m-ZrO_2-\alpha-Fe_2O_3$ / S. Popović, B. Gržeta, I. Czakó-Nagy, S. Musić // Journal of Alloys and Compounds. 1996. – V. 241, N 1-2. P. 10–15.

2. Štefanić G. The influence of thermal treatment on phase development in $ZrO_2-Fe_2O_3$ and $HfO_2-Fe_2O_3$ systems / G. Štefanić, B. Gržeta, K. Nomura, R. Trojko, S. Musić // Journal of Alloys and Compounds. 2001. – V. 327, N 1-2. P. 151–160.
3. Fábregas I.O. Parametric study of the gel-combustion synthesis of nanocrystalline ZrO_2 -based powders / I.O. Fábregas, and D.G. Lamas // Powder Technology. 2011. – V. 214, N 2. P. 218–228.
4. Ianoş R. Solution combustion synthesis and characterization of magnetite, Fe_3O_4 , nanoparticles / R. Ianoş, A. Tăculescu, C. Păcurariu, I. Lazău // J. Amer. Ceram. Soc. 2012. – V. 95, N 7. P. 2236–2240.
5. Garcia F.L. Iron-stabilized nanocrystalline ZrO_2 solid solutions: Synthesis by combustion and thermal stability / F.L. Garcia, V.G. de Resende, E. De Grave, A. Peigney, A. Barna-bé, C. Laurent // Materials Research Bulletin. 2009. – V. 44, N 6. P. 1301–1311.
6. Štefanić G. Influence of oxygen on the thermal behavior of the $ZrO_2-Fe_2O_3$ system / G. Štefanić, B. Gržeta, S. Musić // Materials Chemistry and Physics. 2000. – V. 65, N 2. P. 216–221.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ПРЯМОМ ЛАЗЕРНОМ ВЫРАЩИВАНИИ

Климова-Корсмик О.Г.

Россия, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, o.klimova@lrc.ru

Жаропрочные сплавы на основе никеля зарекомендовали себя, как материалы, обладающие высоким сопротивлением пластической деформации и разрушению при высоких температурах и в окислительных средах. Данная группа сплавов используется для изготовления различных изделий - рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбины, детали камеры сгорания и т. п.

Как правило, жаропрочные сплавы на основе никеля, обладают сложным химическим составом, включающих в себя более 10 компонентов, тщательно сбалансированных для получения необходимых характеристик. Сложный состав легирующих элементов обуславливает высокую стоимость готовых изделий, как и классические методы их изготовления, включающие в себя литье и последующую термическую и механическую обработку.

Технологии выращивания приходят на смену классическим методам литья и последующей механической обработки, в процессе которой может удаляться до 90 % материала. Замена технологий литья и механической обработки на выращивание позволяет значительно снизить себестоимость детали. Наиболее перспективной технологией изготовления изделий из дорогостоящих жаропрочных никелевых сплавов является высокоскоростное прямое лазерное выращивание, когда изделие формируется из порошка, подаваемого сжатой газопорошковой струей в зону выращивания, причем газопорошковая струя может быть, как коаксиальной, так и не коаксиальной сфокусированному лазерному лучу, обеспечивающему нагрев и частичное плавление порошка [1,2]. Однако, внедрение новых производственных технологий требует проведения комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

В институте лазерных и сварочных технологий (ИЛИСТ) были разработаны технология и оборудование для получения деталей и изделий из различных материалов на металлической основе методом высокоскоростного прямого лазерного выращивания. На рис.1 приведен экспериментальный стенд (а) и фотография процесса выращивания крупногабаритного изделия из никелевого сплава (б).

Были изготовлены образцы для исследования микроструктуры и механических характеристик из никелевых сплавов разных систем легирования. Структура полученных образцов была изучена с использованием перспективных методов исследования: оптической металлографии, сканирующей электронной микроскопии с приставкой для проведения микрорентгеноспектрального анализа и картирования, рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На рис.2. приведена микроструктура получаемых изделий для сплава Inconel 625 и ЖС6У.

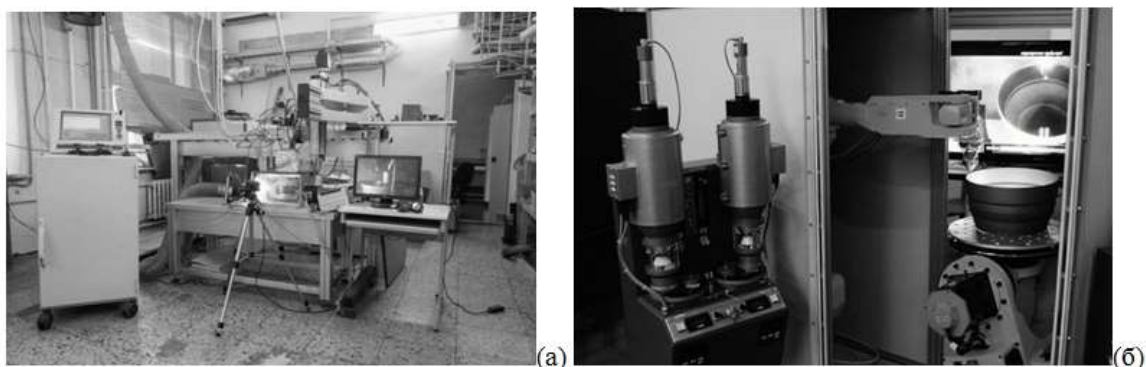


Рис.1. Экспериментальный стенд для исследования технологического процесса прямого лазерного выращивания изделий (а) и фотография процесса выращивания изделия из никелевого сплава (б).

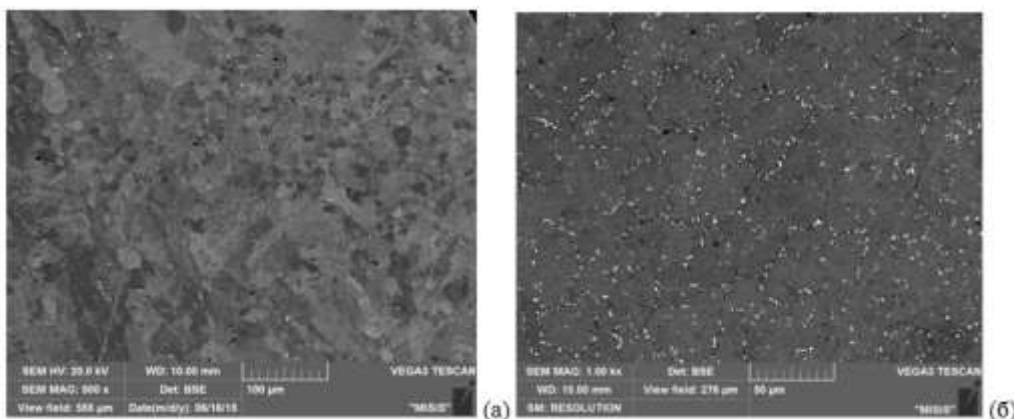


Рис.2. Микроструктура образцов, выращенных с помощью технологии высокоскоростного прямого лазерного выращивания: а – Inconel 625, б – ЖС6У.

По результатам механических испытаний выращенных образцов было установлено, что данный процесс изготовления позволяет получать изделия с требуемым уровнем свойств без необходимости проведения последующей термообработки. Результаты исследований показали, что разработанная технология высокоскоростного прямого лазерного выращивания, несмотря на свою технологическую сложность, может заменить используемые ныне технологии, обеспечив многократное повышение производительности и экономию материала.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-29-10219 офи_м «Исследование и моделирование тепловых, газо- и гидродинамических процессов при прямом лазерном выращивании для обеспечения требуемых морфологии поверхности и плотности выращиваемых изделий».

1. S. M. Thompsona, L. Bianc, N. Shamsaeia, A. Yadollahi, An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing: Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics // Additive Manufacturing, Vol. 8. 2015. Pp. 36–62.

2. G. Turichin, E. Zemlyakov, O. Klimova, K. Babkin, F. Shamray, V. Somonov, A. Travianov, P. Petrovskiy, Technological bases of high-speed laser direct growth of products by heterophase powder metallurgy method // Photonics. Vol. 52. 2015. Pp. 68-83.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ (Eu, Sm, Pr, Y; $x=0-0.5$)

Кузьмова Т.Г.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
kuzmova.tatyana@gmail.com

Соединения $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ ($R=P3Э$) обладают переходом диэлектрик-металл вблизи комнатных температур, что делает привлекательным их использование в качестве основы различных переключающих устройств и сенсоров. Также в виде пленок из них могут быть сформированы структуры, работающие в качестве болометров или тепловых сенсоров. Высокая чувствительность

резистивного перехода к внешнему давлению открывает возможность их использования в качестве датчиков давления.

Ранее было установлено, что перовскиты $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ оказываются неустойчивыми для РЗЭ малого ионного радиуса в условиях стандартного керамического синтеза. Устойчивость к диссоциации с выделением кислорода падает с уменьшением ионного радиуса R^{3+} .

Работа посвящена синтезу соединений $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ (Eu, Sm; Pr, Y $x=0-0.5$) в керамическом и тонкопленочном виде.

Разработаны методики получения керамик и порошков $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ при $x=0-0.5$ для $R=Eu, Sm, Pr, Y$. Проведены рентгенографическое исследование структуры и границ области устойчивости твердых растворов. Выполнены измерения электрических свойств керамических образцов зависимости от температуры. Проведены измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуры и рассчитан вклад в намагниченность ионов Co^{3+} для серии образцов $Eu_{1-x}Ca_xCoO_3$. Методом иодометрического титрования рассчитана нестехиометрия по кислороду для керамических образцов.

Кроме того, в работе предложена методика MOCVD-синтеза эпитаксиальных пленок $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ на подложках $LaAlO_3$ в ориентации (001). Получение эпитаксиальных пленок таких твердых растворов осуществлено с использованием подхода, основанного на эффекте эпитаксиальной стабилизации фаз на монокристаллических подложках с когерентной структурой. Состав тонкопленочных материалов изучали методами резерфордовского обратного рассеяния и рентгено-спектрального микроанализа. Толщину пленок определяли просвечивающей микроскопией высокого разрешения. Микроморфология и шероховатость пленок изучена методом атомно-силовой микроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-33-00265.

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НИКЕЛЯ В МАТРИЦЕ ИЗ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Литвин В.А.

Украина, Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, litvin_valentina@ukr.net

Создание материалов на основе магнитных наночастиц никеля инкапсулированных в матрицу из аморфного углерода является направлением материаловедения, которое в последнее время активно развивается, поскольку они являются перспективным материалом для создания магнитных жидкостей, нанокомпозитов, используются в системах записи и хранения информации, биомедицине.

Несмотря на довольно большое количество способов получения наночастиц металлов, разработка новых технологий синтеза остается актуальной, поскольку от этого обычно зависит размер частиц, распределение их по размерам и другие свойства.

Одним из распространенных способов получения наночастиц металлов является твердофазный пиролиз металлорганических прекурсоров. Нами разработана технология получения наночастиц никеля инкапсулированных в углеродную матрицу с использованием синтетических гуминовых веществ как источника углерода. В основе методики лежит реакция пиролиза в восстановительной водородной атмосфере никель(II) гумата, который получали осаждением синтетических гуминовых кислот Ni^{2+} -ионами. При таких условиях Ni^{2+} -ионы восстанавливаются до атомов никеля, которые формируют наночастицы. Поскольку для синтетических гуминовых веществ характерна высокая степень неупорядоченности, то в условиях пиролиза образуется аморфный углерод, который обеспечивает стабилизацию металлических наночастиц.

Разложение никель(II) гумата при нагревании в водородной атмосфере начинается при температуре 250 °С и сопровождается выделением ряда жидких газообразных продуктов. Установлена зависимость уменьшения массы от температуры при фиксированном времени выдержки образца (10 мин) при номинальной температуре, из которой следует, что удаление летучих продуктов разложения практически завершается в интервале температур 900-1000 °С. Содержание никеля при этом возрастает от 19% в исходном никель(II) гумате до 41.4% в конечном никель-углеродном композите. Размеры наночастиц никеля, определенные по уширению линий на рентгеновских дифрактограммах, закономерно растут с повышением температуры синтеза.

Размеры наночастиц никеля в нанокompозитах, синтезированных при различных температурах

Температура, t °С	Размер, нм
1000	51.6
900	28.4
600	23.2
500	10.2
400	9.5
300	8.7

Установлено, что композит, полученный при температуре 300 °С не имеет магнитных свойств, следовательно размер наночастицы меньше размера магнитного домена в металлическом никеле. Порошки же нанокompозитов, синтезированных при высоких температурах притягиваются к постоянному магниту.

На качественном уровне исследована также зависимость электропроводности композитов от температуры пиролиза. При повышении температуры электропроводность изменялась от очень малой величины, характерной для порошков диэлектриков, до значений, характерных для металлических порошков.

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному консультанту Галагану Р.Л.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ WC-TI С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ

Тупицин М.А.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, mikhail_t87@mail.ru

В настоящее время твердые сплавы получают путем прессования исходных смесей порошков карбидов с металлами и спекания. В связи с этим существуют некоторые ограничения на выбор материалов, связанные, прежде всего, с химической совместимостью компонентов. Отличительной особенностью подобных систем является появление жидкой фазы при температурах, существенно меньших, чем температуры плавления исходных компонентов сплава, что обеспечивает качественное спекание и практически полное восстановление исходного фазового состава при охлаждении.

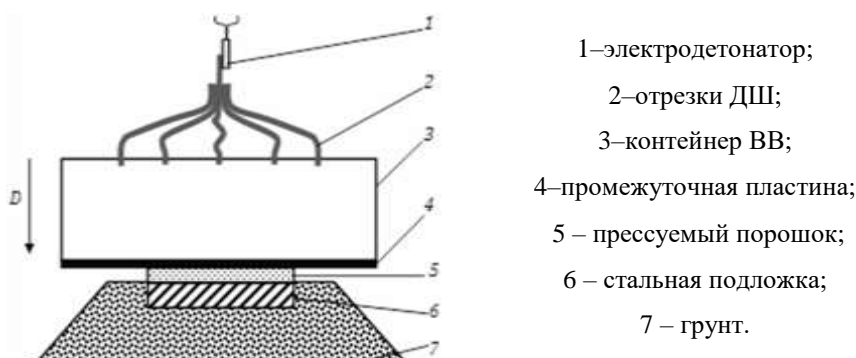


Рис. 1. Схемы нагружения порошковых материалов нормально падающей детонационной волной

Обойти данное ограничение можно путем использования при компактировании порошковых смесей карбидов с металлами энергии взрыва. Взрывная обработка порошков позволяет одновременно достигать и давлений, достаточных для уплотнения порошков до практически беспористого состояния, и температур, достаточных для сварки структурных компонентов порошкового материала в единое целое. Необходимым условием формирования твердого сплава на стадии прессования при этом является обеспечение температуры разогрева не менее $(0,35...0,4) T_{пл}$ (где $T_{пл}$ – абсолютная температура плавления основного карбида сплава) и использование в качестве металлической связки сильного карбидообразователя с низкой акустической жесткостью.

Целью настоящей работы явилось выявление основных закономерностей уплотнения смесей порошков тугоплавкого карбида вольфрама WC с титаном Ti при взрывном прессовании, а так же исследование твердости полученных покрытий.

При проведении исследований исходную порошковую смесь располагали на поверхности монолитной металлической подложки и нагружали путем подрыва накладного заряда ВВ через промежуточную прокладку, отделяющую продукты детонации от порошка.

Первоначально были исследованы параметры нагружения такие как температура и давление. После расчета было выяснено, что давление изменялось от 12 до 17 МПа (рис. 2). Рассмотрим отдельно полученные значения твердости в зависимости от давления и температуры. Увеличение давления с одновременным увеличением температуры приводит к повышению твердости покрытий. Так как температура плавления карбида вольфрама 2870 °С, то для формирования консолидированного соединения необходима температура разогрева 900 °С. Значения, не попадающие в данный предел имеют показатели твердости выше чем у аналогичных данных находящихся в данном пределе.

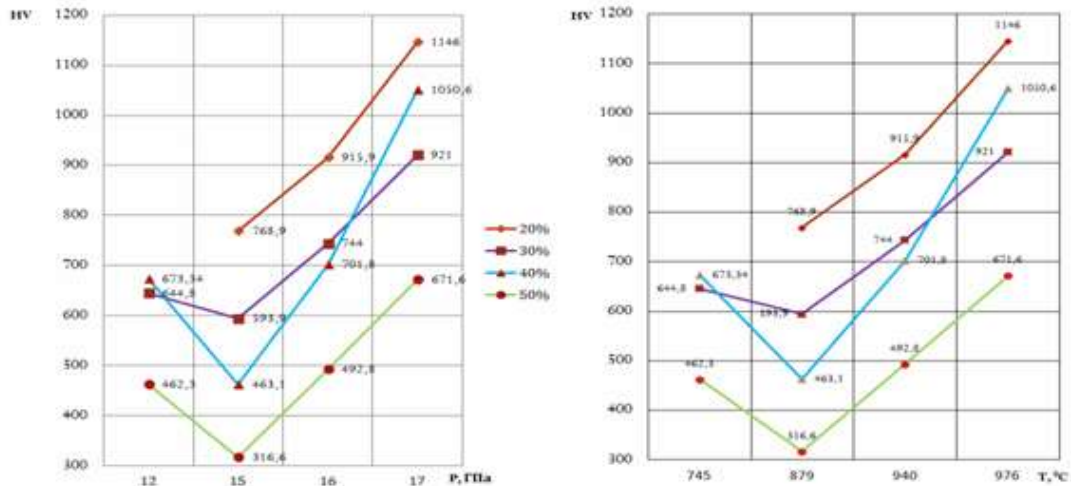


Рис. 2. Твердость порошковых покрытий системы WC-Ti

Для исследования возможности увеличения твердости покрытия применяли термическую обработку образцов, содержащих 50 об. % титана полученных при различной степени нагружения: 12, 14,5, 16, 16,7 ГПа (нагрев 400, 500, 700 °С, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе).

Рассматривая значения полученные после термической обработке при 400 и 500 °С наблюдаем снижение твердости относительно показаний исходных образцов. Однако при рассмотрении значений, полученных после термической обработке на температуре 700 °С получаем несколько иную картину – повышение твердости относительно значений исходных образцов. Так же заметно, что в образцах полученных на низких режимах получали так же не высокие параметры твердости, но с увеличением прикладываемого давления показатели твердости начинают повышаться (рис. 3).

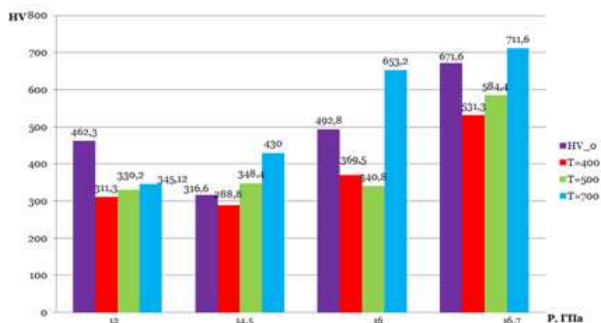


Рис 3. Сравнение значений твердости без термической обработки со значениями после термической обработке

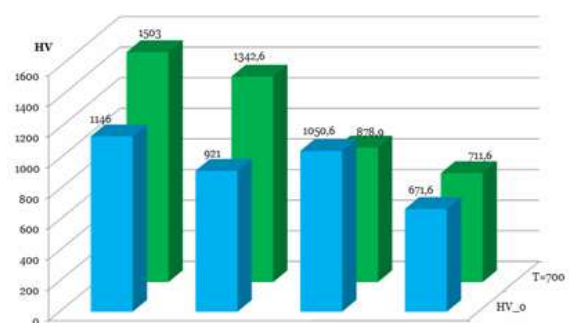


Рис. 4. Зависимость твердости от температуры нагрева

Показатели твердости для образцов после термической обработки на температуре 700 °С получаются выше значений исходных образцов. В связи с этим рассмотрим серию образцов с содержанием металлической связки 20, 30, 40 и 50 % без термической обработке с идентичными образцами после термической обработке полученными при давлении 16,7 ГПа (рис. 4).

Сравнивая исходные данные с данными полученными после термической обработке наблюдается повышения твердости образцов с содержанием связки 20 и 30 %, а образцы с содержанием связки 40 и 50 % показывают либо незначительное увеличение, либо незначительное понижение твердости.

Выражаю благодарность научному руководителю Владимиру Ильичу Лысаку и научным консультантам Сергею Викторовичу Кузьмину, Александру Васильевичу Крохалеву и Валентину Олеговичу Харламову.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-4189.2015.8

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА ИСПАРЕНИЕ ХРОМА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА FE-CR-CO ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА

Устюхин А.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, fcbneo@yandex.ru.

Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co относятся к деформируемым сплавам, обладают высокой пластичностью, коррозионной стойкостью и при этом хорошими магнитными свойствами [1]. Однако, компании-производители постоянных магнитов из Fe-Cr-Co сплавов также используют исключительно технологию плавки и литья, в то время как для других классов магнитотвердых материалов (системы Nd-Fe-B, Sm-Co) методы порошковой металлургии используются давно и часто являются единственно возможным способом их получения. То же самое касается и наиболее близких по характеристикам к системе Fe-Cr-Co сплавов ЮНДК, где порошковая металлургия активно применяется наряду с технологией плавки и литья для получения постоянных магнитов. Для сплавов системы Fe-Cr-Co, порошковый подход был применен относительно недавно [2-3], однако сразу же выяснилось, что применение порошковой металлургии имеет некоторые ограничения. В частности, основным способом увеличения плотности является спекание при высоких температурах (около 1400 °С, в то время как для сплавов ЮНДК, к примеру, не выше 1300 °С), обеспечивающее повышение плотности сформованных заготовок за счет массопереноса диффузией и самодиффузией. Этот процесс длительный и энергозатратный. Кроме того, высокие температуры спекания могут вызывать испарение отдельных элементных составляющих с поверхности заготовок из-за сильно отличающихся парциальных давлений насыщенных паров, тем самым нарушая однородность химического состава и приводя к ухудшению характеристик материала. С другой стороны, при спекании от 1300 °С и ниже заготовки, как правило, имеют повышенную остаточную пористость (более 5%), которая негативно сказывается на функциональных свойствах материала. Относительно недавно стали появляться исследования, в которых указывалось, что отдельные Fe-Cr-Co сплавы хорошо спекаются и при температурах порядка 1300 – 1350 °С, при этом имея хорошие магнитные и механические свойства. [4]. Стоит также отметить, что при повышении температуры спекания до 1350 – 1420°С наблюдалось постепенное снижение магнитных характеристик этих сплавов на 5-10%, несмотря на рост плотности. Как выяснилось, это связано с частичным испарением хрома с поверхности образцов в ходе спекания, что приводит к нарушениям однородности химического состава.

Методом МРСА проведен экспериментальный анализ изменения содержания компонентов в сплаве Fe-26Cr-16Co при его спекании в вакуумной печи. Для анализа использовали образцы, спеченные при температуре 1330°С и 1420°С и времени выдержки 150 мин. Кроме того, образцы для анализа после спекания закаляли на однофазный твердый раствор. При температуре 1420°С и диаметре цилиндрического образца после спекания ~ 12,5 мм падение концентрации хрома от поверхностного слоя наблюдалось на глубину ~ 0,5 – 0,6 мм. Подобный характер изменения концентрации хрома наблюдается и при температуре спекания 1330°С, но разница в концентрациях хрома в поверхностном слое и в объеме была значительно меньше. Толщина обедненного хромом слоя составила ~ 0,3 мм. При этом концентрация хрома на поверхности падает до 10% и ниже для образцов, спеченных при 1420°С, что вызывает образование оксидного слоя после закалки толщиной порядка 20-30 мкм, тогда как для на образцах, спеченных при 1330°С ничего подобного не наблюдалось. Возможно это также сказывается на свойствах сплава.

Была составлена математическая модель диффузионного переноса, в которой испарение хрома в ходе спекания лимитируется двумя последовательными стадиями: подвод хрома к поверхности путем диффузии, и испарение металла с поверхности. Коэффициент диффузии хрома в рассматриваемой системе экспоненциально зависит от температуры: $D = D_0 \exp(-E/RT)$

В предположении, что коэффициент аккомодации равен 1, скорость испарения элемента с открытой поверхности в этом случае описывается законом Ленгмюра: $V = \alpha P_s / \sqrt{2\pi MRT}$

где P_s - давление насыщенного пара при температуре T . Давление насыщенного пара определяется суммой парциальных давлений испаряющихся компонент, и, кроме того, сильно зависит от температуры.

При составлении математической модели не учитывались скорости испарения и диффузия остальных компонентов сплава, поскольку эти показатели в данном температурном интервале ниже аналогичных у Cr в разы и даже на порядки. Для оценки коэффициента диффузии и скорости испарения хрома в температурном интервале 1330°C - 1420°C воспользовались известными литературными данными [5-6], а на их основе построили пространственное распределение концентрации хрома от поверхности вглубь образца с помощью численного анализа. Полученные результаты математического моделирования качественно совпали с экспериментальными результатами МРСА анализа. Идеальное совпадение получить сложно, поскольку согласно диаграмме фазовых равновесий системы Fe-Cr-Co и с учетом выбранных легирующих добавок, спекание весьма вероятно проходит в двухфазной области ($\alpha+\gamma$), а коэффициенты диффузии в α и γ -фазах различаются на порядок и даже более.

С помощью численного анализа была также изучена зависимость изменения концентрации хрома от времени спекания образцов. Результаты показали, что наибольшая скорость испарения наблюдается в начальный период (первые минуты) спекания. Впоследствии, когда концентрация Cr на поверхности уменьшается и вместе с этим снижается его активность, испарение замедляется, поскольку коэффициент диффузии Cr при данных условиях недостаточно велик и не обеспечивает быстрый подвод атомов к поверхности. Соответственно можно сделать вывод, что уменьшение времени спекания не решит проблему возникновения неоднородности химического состава.

Предложенная модель может использоваться для определения оптимальных температурно-временных условий спекания различных сплавов системы Fe-Cr-Co особенно для малогабаритных заготовок, где негативное влияние испарения хрома на функциональные свойства материала может проявляться особенно сильно.

Автор выражает благодарность проф. Алымову М.И., Левинскому Ю.В., Миляеву И.М. за помощь в организации и проведении работы.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-03-04769-а.

Список литературы:

1. Либман М.А. Материаловедение, 2010, 9, 58-64.
2. Green M. L., Sherwood R. C., Wong C. C. J. Appl. Phys. 1982, Vol. 53, №3, p. 2398-2400.
3. Ряпосов И.В., Шацов А.А. Перспективные материалы, 2009, №1, с. 57-61.
4. Устюхин А.С., Алымов М.И., Миляев И.М. Письма о материалах, 2014, 4-1, 59-61.
5. Schiller S., Heisig U. Panzer S. Electron Beam Technology, Wiley & Sons, 1982, 508.
6. Alberry P.J., Haworth C.W. Metal Science, 1974, 8, 407-412.

СФЕРОИДИЗАЦИЯ ПОРОШКА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА

Фадеев А.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
fadeevandrei@gmail.com.

Основными направлениями экономического развития РФ в последние годы предусмотрено ликвидирование сырьевой зависимости при производстве изделий с повышенной износостойкостью, долговечностью, коррозионной стойкостью, при снижении трудоемкости и металлоемкости машин и механизмов. Современные методы позволяют изготавливать из порошков изделия со свойствами, существенно превышающими свойства изделий, получаемых традиционными способами. Большой

интерес представляют порошковые металлические материалы со сферической формой частиц. Процессы получения и их применения являются сегодня одними из важнейших задач в различных областях новой техники, что обуславливает интенсивное развитие этих исследований как в нашей стране, так и в промышленно развитых странах [1]. Плазма является удобным инструментом для получения различных порошковых материалов со сферической формой частиц [2].

Выполнены исследования процесса сфероидизации порошка нержавеющей стали состава 12Х18Н10Т при его обработке в термической плазме электродугового разряда в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением (таблица 1).

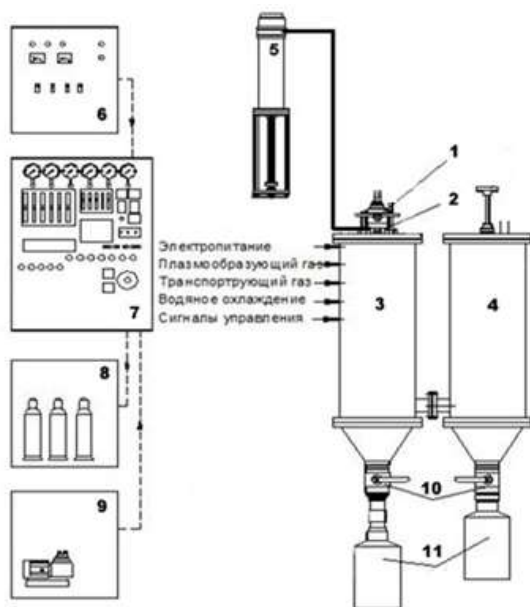


Табл.1. Конструктивно-технологическая схема процесса сфероидизации (ИМЕТ РАН)

1. Электродуговой генератор термической плазмы (плазмотрон). Стабилизация разряда – вихревая. Мощность не более 20кВт. Ток дуги – не более 300А. Плазмообразующий газ – аргон или аргоно-водородные смеси.

2. Камера смешения исходного сырья с плазменной струей. 3. Реактор с водоохлаждаемыми внутренними стенками D=240мм, L=700мм.

4. Аппарат фильтрации отходящих газов.

5. Порошковый питатель поршневого типа. Загрузка порошка – 0,5 л. Диапазон расходов 1-20 г/мин.

6. Источник питания плазмотрона номинальной мощностью 25 кВт, с регулировкой тока разряда в диапазоне от 60 до 300 А.

7. Стенд КИП.

8. Система газообеспечения.

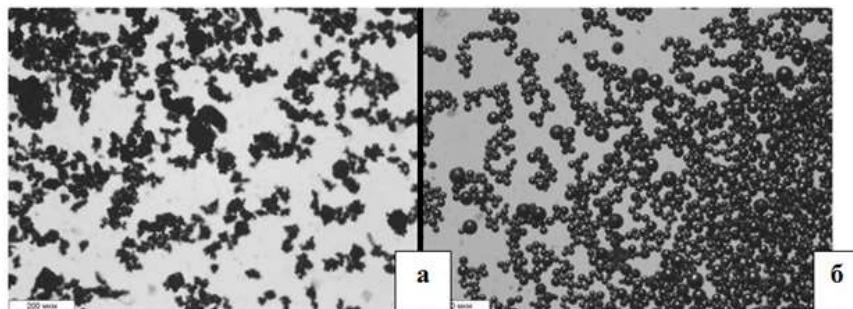
9. Система водообеспечения.

10. Кран выгрузки.

11. Сборники продукта.

Электродуговой плазмотрон постоянного тока генерирует плазменную струю с диаметром сопла 10 мм и температурой в центральной зоне до 6000°С. При расходе плазмообразующего газа около 1,8 м³/ч скорость плазменного потока составляет ≈ 215 м/с. При токе порядка 300А в дуге и расходе плазмообразующего газа от 1 до 3 м³/ч обеспечивается возможность получения сфероидизированных порошков с размером частиц от нескольких микрон до десятков микрон. Эксперименты проводились при следующих параметрах: расход плазмообразующей аргоно-водородной смеси от 1 до 3 м³/ч; расход транспортирующего газа (Ar) от 0,1 до 1 м³/ч; энтальпия потока плазмы от 1 до 4 кВтч/м³. В качестве исходного сырья использовался порошок нержавеющей стали состава 12Х18Н10Т с d₅₀ ≈ 45 мкм (Рис. 1а). Газ-дисперстным потоком сырье через встречно-радиальные отверстия вводилось под срез сопла плазмоторона в наиболее высокотемпературную зону с расходом до 0,4 кг/ч.

В ходе исследований установлены оптимальные параметры низкотемпературной плазменной обработки порошка нержавеющей стали состава 12Х18Н10Т заданной дисперсностью, позволяющие получить продукт с высокой степенью сфероидизации: расход плазмообразующей смеси 1,8 м³/ч; расход транспортирующего газа 0,4 м³/ч; энтальпия потока плазмы 3,3 кВтч/м³. На рис. 1 представлены результаты сравнения порошков исходного сырья и продукта после плазменной обработки, полученные с помощью оптической (ОМ) и электронной сканирующей микроскопии (SMA).



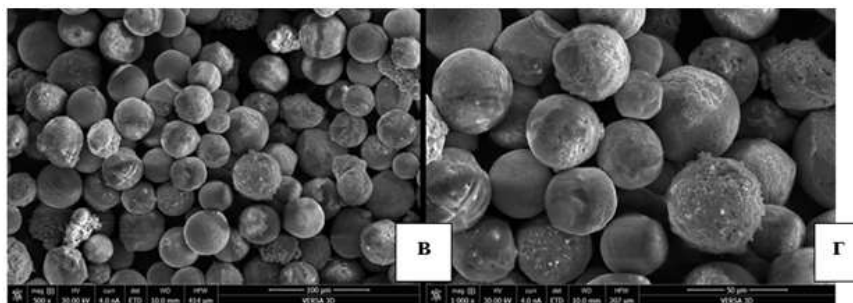


Рис.1 Результаты ОМ исходного порошка нержавеющей стали (а), после плазменной обработки (б), Olympus CX31. Микрофотографии (SMA) обработанного в плазме (в,г), Versa 3D.

В ходе исследований разработана методика расчета степени сфероидизации и анализа дисперсного состава порошка нержавеющей стали, по результатам которой степень сфероидизации полученного продукта достигает 95%. На рис. 2 представлены результаты ионного травления сферических частиц. Внутренняя структура частиц однородна, поры отсутствуют.

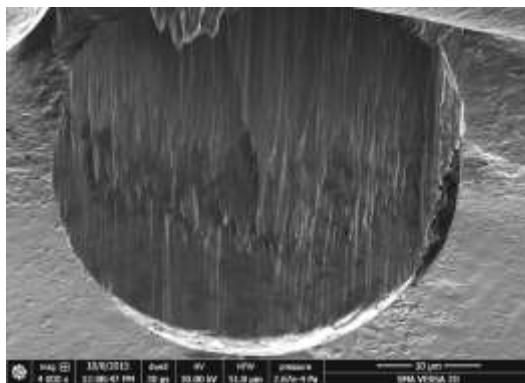


Рис.2. Послойное ионное травление. Сферические частицы титана.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Цветкову Ю.В., сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Самохину А.В., Алексееву Н.В., Синайскому М.А. за помощь в постановке задачи и проведении исследований.

Список литературы:

1. Metal Powder Report. Vol. 71. Is. 1, 2016, P. 57.
2. Vandana Chaturvedi, P.V. Ananthapadmanabhan, Y. Chakravarthy, S. Bhandari, Nirupama Tiwari, A. Pragatheeswaran, A.K. Das, Thermal plasma spheroidization of aluminum oxide and characterization of the spheroidized alumina powder, Ceramic Int. Vol. 40. Is.6. 2014. P. 8273-8279.

РАЗРАБОТКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ФАЙНШТЕЙНА ОСНОВАННОЙ НА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ, С ПОСЛЕДУЮЩИМ СЕРНОКИСЛОТНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ МАТЕРИАЛА В ОБЪЕМЕ ПУЛЬПЫ.

Больших А.О.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, artem.bolshih@mail.ru

Альтернативно, автоклавной технологии рассмотренной рядом авторов [1-3], в рамках поисковых физико-химических исследований, направленных на повышение технологической эффективности сернокислотной переработки коллективных высокомедистых фajnштейнов, ранее предлагалось [4] проводить их предварительное фазовое модифицирование, путем высокоскоростной кристаллизации, при одновременной диспергации расплава с получением мелкодисперсного сульфидного медно-никелевого промпродукта. Полученный промпродукт, подвергается выщелачиванию в сернокислых растворах, которые после очистки направляются на электроэкстракцию никеля, а после электроэкстракции растворы укрепляются серной кислотой и возвращаются на выщелачивание промпродукта.

В настоящей работе, предлагается ещё более эффективный способ, предварительной механоактивационной обработки файнштейна, непосредственно на конечной стадии измельчения, проводимого на предприятиях, в настоящее время, для последующего флотационного разделения файнштейна на медный и никелевый концентраты.

Предварительная механоактивационная обработка минерального сырья в измельчителях активаторах позволяет, за счёт ударного воздействия на частицы минерала, создать изменение энергии кристаллической решётки, сопровождающееся образованием различных дефектов структуры (дислокаций, вакансий), до полного перехода в аморфное состояние. Кристаллическая решётка содержащая (усвоившая) избыточную энергию проявляет более высокую реакционную способность по сравнению с неактивированной, равновесной структурой [5].

Полученные данные, выщелачивания предварительно механоактивированного файнштейна свидетельствуют о достижении высокой скорости перехода никеля в раствор и степени селективности разделения никеля и меди, за счет, их соответственного, извлечения в раствор, составляющего 98% и 0,5%.

Предварительной механоактивации подвергался промышленный файнштейн «Норильского ГМК». Химический состав файнштейна представлен в таблице 1.

Таблица 1.
Химический состав файнштейна.

Файнштейн	Состав файнштейнов, масс.%					
	Ni		Cu	Co	Fe	S
	Общ.	Мет.				
НГ крист.	41,5	2,5	24,6	1,1	2,2	25,2

Для определения оптимальных условий механоактивационной обработки были выбраны следующие фракции измельчённого файнштейна: меньше 125, 250 мкм.

Предварительная механоактивация, выбранных фракций файнштейна, проводилась в планетарной мельнице при заполнении барабана 64% и различном времени обработки: 1- 1,5- 2- 2,5- 3 минуты. Материал после обработки подвергался выщелачиванию в растворе серой кислоты 150 г/л, объём раствора 200мл, при температуре 90°С, в течении одного часа. В разогретый реактор загружалось 5 грамм порошка, раствор непрерывно перемешивался мешалкой 800 об/мин. Полученные растворы анализировались на содержание меди и никеля. По содержанию никеля в растворе, в каждом опыте определялась степень извлечения никеля в раствор по отношению к исходному содержанию в твёрдом.

На рис. 1 представлены кривые степени извлечения никеля в раствор в зависимости от времени активации при заполнении барабана активатора 64%, для фракций файнштейна меньше 125 и 250 мкм.

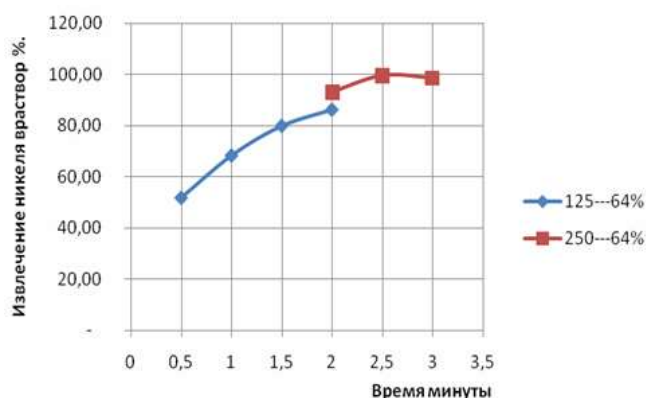


Рис. 1. Извлечение Ni в раствор, за время выщелачивания один час, в зависимости от времени активации, для исходной крупности фракций файнштейна 125 и 250 мкм.

Из представленного графика видно, что максимальное извлечение никеля 99%, при выщелачивании один час, достигается при времени активации 2,5 минуты и начальной крупности фракции файнштейна 250 мкм.

В таблице 2 представлены условия выщелачивания и извлечение в раствор металлов для опыта с максимальным извлечением никеля

Таблица 2.

№ опыта	Т/Ж	H ₂ SO ₄ , г/л	Извлечение Me в р-р, % от исх.			
			Ni	Cu	Fe	Co
25	1/40	150	99,3	0,2	85,8	94,7

Приведенные в таблице 3 данные, свидетельствуют о высокой селективности разделения фанштейна при выщелачивании активированного материала на никелевый раствор и медный кек.

Таблица 3.

Выход и состав кеков выщелачивания для опыта с максимальным извлечением никеля.

Выщелачивание №№	Состав кека, масс %.						Выход кека, % от исх.	
	Ni		Cu	Co	Fe	S		
	общ.	мет.				общ.		элемент.
25	0,78	0,04	75,50	0,05	0,62	22,00	2,50	43,20

Гидрохимическое выщелачивание механоактивированного фанштейна в сернокислом растворе позволяет преимущественно с высокой степенью селективности и повышенной скоростью взаимодействия с кислотой перевести в сернокислый раствор никель, с концентрированием меди в твердом остатке.

Технологическая перспективность результатов, проведенного процессного апробирования метода, дает все основания рекомендовать его для дальнейшей проработки с целью последующего использования при организации производств гидрометаллургической переработки высокомедистых (Cu/Ni = 0,5-1) фанштейнов.

Автор выражает благодарность д.т.н. В. А. Брюквину за полезные советы при обсуждении изложенных вопросов.

Выводы:

1. Предложенный вариант переработки медно-никелевого фанштейна позволят вклиниться в существующую технологию на стадии дробления и измельчения фанштейна, заменив флотационное разделение на медный и никелевый концентраты прямым выщелачиванием активированного фанштейна с получением никелевого раствора и медного кека.

2. Показана экспериментально обоснованная возможность прямой гидрохимической переработки предварительно механоактивированного фанштейна, обеспечивающей при опробованном режимно – параметрическом оформлении процесса выщелачивания, достижение высокой степени селективности разделения никеля и меди за счет их соответственного извлечения в раствор, составляющего 98% и 0,5%.

Список использованных литературных источников.

1. Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург, 2002, -с.15

2. Брюквин В.А., Дьяченко В.Т. Цыбин О.И. Леонтьев В.Г. О механизме поведения сульфидов никеля в растворах серной кислоты. Цветные металлы. 2007, -№4, - с.64-67.

3. Палант А.А., Брюквин В.А., Винецкая Т.Н. и др Кинетика растворения **Ni₃S₂** в растворах серной и соляной кислот. Металлы, 2008, № 1, С. 1-4.

4. Больших А.О. Разработка технологии переработки фанштейна с различным соотношением Cu/Ni, основанной на предварительной дисперсионной закалке, с последующим сернокислотным выщелачиванием гранулированного материала в объеме пульпы. сборник материалов XII 5. Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов с.397-399, Москва 2015г.

Предварительная механоактивация. А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева, Москва 2012

Секция 6.
Физико-химические основы
получения и обработки
перспективных неорганических
материалов

ФОРМИРОВАНИЕ ПОР В КРЕМНИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ К ПАТОЛОГИЧЕСКИМ ЗОНАМ ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА

Абрамова Е.Н.

*Россия, Московский технологический университет. Институт тонких химических технологий.
overmind11@rambler.ru*

Адресная доставка лекарственных средств к патологическим зонам организма человека в настоящее время характеризуется интенсивными исследованиями. Ключевой проблемой в данной области является подбор биосовместимого, биодоступного, токсически безопасного, способного к биодegradации материала контейнеров. С этой точки зрения пористый кремний (ПК) является одним из самых перспективных материалов.

При изготовлении контейнеров из ПК необходим подбор параметров материала (радиальные и осевые размеры пор, толщина стенок между порами, пористость, размер наночастиц) для конкретного вида лекарственных средств в зависимости от размеров их молекул. В связи с этим актуальной задачей является установление взаимосвязи между характеристиками исходного кремния (тип проводимости, кристаллографическая ориентация, тип и концентрация примесей, дефектность структуры и т.д.) и технологическими параметрами процесса получения ПК (плотность тока, время, температура травления и т.д.) и параметрами готового материала (радиальный и осевой размер пор, пористость, толщина стенок между порами и т.д.).

Исследования процесса порообразования на пластинах кремния *n*- и *p*-типов проводимости выявили существенные отличия в параметрах пор, получаемых при одинаковых условия электрохимического травления. Было установлено, что на *n*-типе кремния размеры пор варьируются от нескольких нанометров до микрометров в зависимости от условий процесса получения ПК (концентрация примеси, плотность тока травления, состав травителя, время процесса анодирования). При этом толщина слоёв пористого кремния может достигать 250-270 микрометров за время травления 30 минут. Пористые слои, получаемые на *p*-типе кремния при аналогичных условиях процесса травления, имеют поры с размерами в десятки нанометров, толщина слоёв ПК на *p*-типе не превышает 70 микрометров при тех же временах травления. Установлено, что слои, получаемые на *n*-типе пластин кремния, обладают гораздо большей механической прочностью по сравнению со слоями на *p*-типе.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что *n*-кремний, позволяющий создать на его основе контейнеры, обладающие большим диапазоном радиальных размеров пор и толщин слоёв (что соответствует большему осевому размеру пор) при их повышенной прочности, более перспективен, так как способен к наполнению большей номенклатурой лекарств, имеющих органическое происхождение и, соответственно, большие размеры молекул

Выражение благодарности: Хорт А.М., Яковенко А.Г., Прохорову Д.И.

Результаты получены в рамках государственного задания Министерства Образования и Науки Российской Федерации №2014/114 код проекта 150.

ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ Г-СПЛАВОВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb-Mo

Акопян Т.К.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, aktorgom@gmail.com

В последнее время резко возрос интерес к алюминидам титана TiAl (далее γ -сплавы), которые представляются одними из наиболее перспективных материалов для получения лопаток газотурбинных двигателей нового поколения взамен никелевых сплавов [1]. Существенным недостатком γ -сплавов является высокая чувствительность их фазового состава даже к небольшим изменениям концентраций легирующих элементов и параметрам термической обработки. Отливки и, тем более, деформированные полуфабрикаты γ -сплавов практически всегда подвергаются термообработке, которую проводят при достаточно высоких температурах (от ~900 до ~1400 °C). Поэтому их фазовый состав может быть проанализирован по соответствующим равновесным диаграммам. С другой стороны, известно что, практически 100 % литых изделий полученных на

основе γ -сплавов подвергаются специальной термической обработке методом горячего изостатического прессования (ГИП) [2-3]. Суть ГИП заключается в одновременном воздействии на отливку высокой температуры и давления, при этом происходит уплотнение материала по механизму пластической деформации с последующей диффузионной сваркой сомкнувшихся внутренних поверхностей пор. Температура ГИП-обработки в значительной мере определяет конечную структуру и, как следствие, эксплуатационные свойства отливок. В первом приближении при выборе температурного режима ГИП-обработки γ -сплавов можно ориентироваться на данные равновесной диаграммы. Однако следует учитывать, что при избыточном давлении возможны сдвиги фазовых областей, что может привести к существенным отклонениям в конечной структуре сплавов.

Гамма-сплавы типа TNM, которые представляются в настоящее время одними из наиболее перспективных, содержат кроме титана и алюминия добавки ниобия и молибдена [4]. В настоящей работе, с использованием расчетно-экспериментальных методик были исследованы два γ -сплава – базовый TNM на основе системы Ti–Al–Nb–Mo и новый сплав с условным названием TNM+, дополнительно легированный цирконием и хромом. С помощью термодинамических расчетов в программе Thermo-Calc и экспериментальных исследований был произведен количественный и качественный анализ фазового состава и структуры рассматриваемых γ -сплавов (TNM (ат. %: 42,99 Al, 4,52 Nb и 1,07 Mo) и TNM+ (ат. %: 43,01 Al, 4,31 Nb, 1,02 Mo, 0,9 Cr и 0,92 Zr)) в области температур горячего изостатического прессования (1100-1400 °C).

При выборе температуры ГИП-обработки γ -сплавов необходимо руководствоваться следующими принципами. Во-первых, температура обработки должна быть достаточно высокой, так как в основе процессов приводящих к улучшению качества отливок за счет устранения пористости лежит диффузия. Во-вторых, необходимо учитывать соотношение фаз при выбранной температуре ГИП-обработки, так как в случае однофазной структуры, или при недостаточном количестве второй фазы, возможен беспрепятственный рост кристаллов, что, как известно, имеет отрицательное влияние на механические свойства сплавов.

Выполненный в программе Thermo-Calc термодинамический анализ фазового состава рассматриваемых сплавов выявил, что с точки зрения соотношения фаз, температура 1250 °C может считаться оптимальной для их ГИП-обработки. В частности, при этой температуре основной является α -фаза (~88 мас. % для сплава TNM и ~62 мас. % для сплава TNM+), которая при охлаждении претерпевает эвтектоидное превращение $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$, что приводит к образованию эвтектоидных колоний, структура которых во многом определяет конечные свойства сплава. Экспериментальные исследования микроструктуры исследуемых сплавов (рис.1) после вакуумного отжига при 1250 °C показали, что, как и было предсказано расчетом, основной структурной составляющей являются γ/α_2 -колонии, которые сформировались в результате эвтектоидного распада α -фазы. По границам этих колоний выявляются частицы β и γ -фаз.

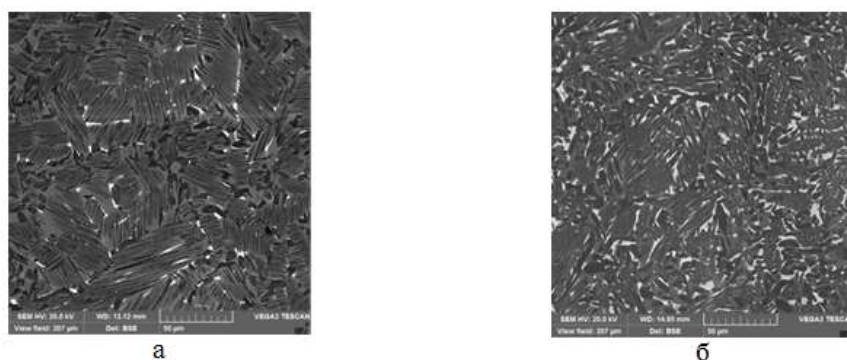


Рис. 1 Микроструктура сплавов TNM (а) и TNM+(б) после отжига в вакууме при 1250 °C и охлаждения с печью

ГИП-обработка при температуре 1250 °C, избыточном давлении 170 МПа и выдержке 3 ч. сплава TNM не приводит к количественным изменениям в соотношении фаз сплава, однако наблюдается огрубление эвтектоидных колоний по сравнению со стандартным отжигом в вакууме при той же температуре. Твердость (HV10) сплава после ГИП и стандартного отжига также не отличается, и составляет ~385 единиц.

ГИП-обработка сплава TNM+ при тех же условиях, что для сплава TNM приводит к значимому изменению соотношения фаз по сравнению с отжигом в вакууме. В частности существенно повышается количество γ -фазы (с 15 до 51 об.%), при этом количество α -фазы уменьшается с 65 до

17 об.%. Твердость сплава после ГИП снижается на ~30 единиц по сравнению с отжигом в вакууме, и составляет ~330 единиц.



Рис. 2 Микроструктура сплавов TiNb (а) и TiNb+(б) после ГИП-обработки при 1250 °С и 170 МПа

Автор выражает благодарность за поддержку в выполнении работ РФФИ, проект №16-33-01108 («Разработка физико-химических основ управления фазовым составом, структурой и свойствами перспективных сплавов на основе алюминидов титана»). А также заведующему Лабораторией № 30 физикохимии баротермических процессов (№30) Падалко А.Г. и проф. Белову Н.А (МИСиС).

Список литературы:

1. Appel F., Paul J.D.H., Oehring M. Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011. 745 p.
2. J.P. Kuang, R.A. Harding, J. Campbell, The effects of HIP pore closure and age hardening on primary creep and tensile property variations in a TiAl XD™ alloy with 0.1 wt.% carbon. Materials Science and Engineering A329–331 (2002), 31
3. A. Huang, D. Hu, M.H. Loretto, J. Mei and X. Wu, The influence of pressure on solid-state transformations in Ti–46Al–8Nb, Scr. Mater. 56 (2007), 253–256
4. H. Clemens, W. Wallgram, S. Kremmer, V. Güther, A. Otto, A. Bartels, Design of novel β -solidifying TiAl alloys with adjustable β/β_2 -phase fraction and excellent hot-workability, Adv. Eng. Mater. 10 (2008), 707–713.

ВЫСОКОЧИСТЫЙ ИЗОТОПНОБОГАЩЕННЫЙ ГЕРМАНИЙ-76: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЁМКОСТИ

Андрющенко И.А.

Россия, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых РАН, г. Нижний Новгород, andryuschenko@ihps.nnov.ru

Высокочистые моноизотопные вещества представляют собой класс новых материалов, свойства которых могут заметно отличаться от веществ с природным изотопным составом [1,2]. Германий является одним из основных материалов современной ИК-техники, полупроводниковой электроники. Представляет интерес изучение влияния изотопного состава на его свойства. Для исследований необходимы кристаллические образцы с низким содержанием химических примесей. В связи с этим актуальны вопросы разработки эффективных методов получения высокочистого изотопнообогащенного германия.

Представлены результаты работы по получению образцов высокочистого изотопнообогащенного германия-76 гидридным методом. Моногерман был обогащен изотопом ^{76}Ge центробежным методом в ОАО «ПО «ЭХЗ» (г. Зеленогорск). Затем он был очищен методом низкотемпературной ректификации. Согласно результатам газохроматографического анализа очищенного моногермана основной примесью являлся дигерман, содержание которого находилось на уровне $2 \cdot 10^{-1} \%$, содержание остальных 33 определяемых примесей (предельных, непредельных, ароматических углеводородов, хлор-, фтор- и кислородосодержащих углеводородов) менее $5 \cdot 10^{-6} \%$ мол. Поликристаллический германий получали путем термического разложения изотопнообогащенного моногермана $^{76}\text{GeH}_4$ в трубчатом кварцевом реакторе при температуре 450°C . Для предотвращения разрушения реактора из-за различия в коэффициентах расширения

германия и кварцевого стекла на внутренние стенки предварительно наносили защитное покрытие из пиролитического углерода. Полученный поликристалл имел удельное электросопротивление 35-40 ом*см, что соответствует содержанию электроактивных примесей на уровне $n \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Для снижения концентрации примесей поликристаллический германий очищали методом зонной плавки. Одним из определяющих факторов, ограничивающих чистоту зонноочищенного германия является поступление примесей из материала контейнера. Снизить влияние этого фактора позволяет использование высокочистых защитных покрытий. Наиболее эффективным является покрытие из высокочистого аморфного диоксида кремния. Согласно теоретическим оценкам проведенным в [3], образцы очищенные в контейнерах с покрытием из двуоксида кремния на 2-3 порядка чище, чем образцы полученные в графитовых контейнерах.

Покрытие из аморфного диоксида кремния на кварцевые контейнеры наносили путем парофазного гидролиза тетрахлорида кремния в кислородно-водородном пламени. Процесс зонной плавки проводили в атмосфере высокочистого водорода. В полученном слитке германия-76 определяли концентрацию носителей заряда, путем измерения ЭДС Холла при температуре 77 К. В наиболее чистой начальной части образца ($\sim 20\%$ от массы слитка) она составила $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Основная часть слитка имела дырочный тип проводимости. В конечной части наблюдался p-n переход. Содержание основного изотопа ^{76}Ge в образце составило 88,21%, что соответствует содержанию этого изотопа в моногермане. Элементный анализ полученного зонноочищенного германия-76 методом лазерной масс-спектрометрии показал, что содержание большинства примесей в нем не превышает предела обнаружения метода анализа (10^{-5} - 10^{-7} масс.%).

Измерения теплоемкости проводили в области температур 2-15 К на вакуумном адиабатическом калориметре [4]. Для охлаждения образца использовался механический тепловой ключ, что исключало ошибки, связанные с адсорбцией теплообменного газа на калориметре. Погрешность измерений теплоемкости не превышала 2% во всем исследованном интервале температур.

В интервале температур 2,5-5,5 К экспериментальные данные для теплоемкости германия-76, как и для германия природного изотопного состава, описываются кубической зависимостью от температуры. Разница в теплоемкости природного и изотопнообогащенного германия составляет около 6%. Температура Дебая, определенная из температурной зависимости теплоемкости, для Ge-76 составила $359 \pm 4 \text{ К}$. Сравнение с температурой Дебая для природного германия ($\Theta_D = 371 \div 374 \text{ К}$) показывает удовлетворительное согласие с зависимостью от атомной массы $\Theta_D \sim 1/\sqrt{M}$.

В области 5-15К теплоемкость Ge-76, как и природного германия, может быть представлена зависимостью: $C_p = a \cdot T^3 + b \cdot T^5 + c \cdot T^7 + \dots$. При этом с ростом температуры различие в теплоемкости Ge-76 и природного германия увеличивается и при температуре 10-15К составляет около 15%, что согласуется с теоретическими расчетами [5].

Таким образом, в настоящей работе впервые получен гидридным методом образец высокочистого изотопнообогащенного германия 76 и измерена его теплоемкость в интервале 2-15 К. Показано, что экспериментальные данные для теплоемкости Ge-76 удовлетворительно согласуются с теоретическими представлениями о её зависимости от средней атомной массы.

Выражаю благодарность научному руководителю академику. Чурбанову М.Ф., сотрудникам ИХВВ РАН к.х.н. Гавве В.А., к.х.н. Гибину А.М., Козыреву Е.А.

Литература:

1. E.E.Haller. Isotopically controlled semiconductors. Solid State Communications, 2005, 133, p. 693-707.
2. W. Schnelle and E. Gmelin, J. Phys.: Condens. Matter. 2001. 13. P. 6087-6094.
3. Г.Г. Девярых, В.А. Дозоров, Ю.П. Кириллов, С.Г. Краснова, А.Н. Прончатов, В.А. Гавва, А.В. Гусев. Влияние загрязняющего действия аппаратуры на процесс глубокой очистки методом зонной перекристаллизации. Высокочистые вещества, 1987, №1, с.9-14
4. А.В. Гусев, Н.В. Жерненков, А.В. Кабанов, С.А. Полозков. Установка для измерения теплоемкости в интервале температур 2-15 К. Заводская лаборатория, 1987, т. 53, №11, с. 55-56 .
5. А.В. Гусев, А.М. Гибин, И.А. Андриященко, В.А. Гавва, Е.А. Козырев. Теплоемкость высокочистого изотопно-обогащенного германия-76. Физика твердого тела, 2015, т.57, вып.9, с.1868-1870

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕТЕКТОРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ AgGaS_2 , ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА И ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Асадов С.М.

Азербайджан, Институт катализа и неорганической химии Национальной Академии Наук
Азербайджана, г. Баку, salim7777@gmail.com

Среди соединений с общей формулой $A^I B^III C_2^{VI}$ (где $A = \text{Cu, Ag}$; $B = \text{Al, Ga, In, Tl}$ и $C = \text{S, Se, Te}$) со структурой халькопирита (CuFeS_2) и пространственной группой $\bar{I}42d$ тиогаллат серебра (AgGaS_2 ; тетрагональная сингония) занимает особое место, так как монокристалл AgGaS_2 имеет большой нелинейный оптический коэффициент ($d_{36} = 18 \text{ pm/V}$), достаточно высокий коэффициент двулучепреломления ($n_e - n_o \approx 0.05$), широкий диапазон ИК-прозрачности ($0.45\text{-}13 \text{ }\mu\text{m}$) и высокую скорость передачи в ИК-области. Таким образом, монокристаллы AgGaS_2 являются одним из перспективных материалов для применения в оптических устройствах, изготовления различных полупроводниковых приборов, в частности, преобразователей лазерного излучения в ближнем и среднем ИК-диапазоне, параметрических квантовых генераторов, предназначенных к применению в нелинейной оптике, спектроскопии, связи.

Целью данной работы являлось выращивание монокристаллов AgGaS_2 высокого качества методами Бриджмена-Стокбаргера и химических газотранспортных реакций, обеспечивающих высокую рентгеночувствительность, а также сравнительный анализ их рентгенометрических характеристик.

Для синтеза поликристаллов соединения AgGaS_2 использовали стехиометрическое количество исходных элементарных компонентов Ag (марки ОСЧ), Ga (квалификации 5N) и S (марки “ОСЧ 15-3” ТУ 6-09-2546-77). Учитывая потери летучей серы в процессе синтеза AgGaS_2 , т.е. возможную нестехиометрию AgGaS_2 , в исходную стехиометрическую смесь компонентов добавляли избыток серы в количестве 0.5 mol. % от стехиометрии. Синтез AgGaS_2 проводили методом двухтемпературного синтеза в горизонтальной печи путем сплавления исходных компонентов в вакуумированной до $1.33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ и запаянной кварцевой ампуле. Установлено, что структура полученных кристаллов AgGaS_2 ($a = 5.757 \text{ \AA}$, $c = 10.310 \text{ \AA}$) соответствует устойчивой при комнатной температуре тетрагональной сингонии типа халькопирита. Однофазность и индивидуальность состава синтезированного AgGaS_2 проверяли методом РФА.

Рост монокристалла AgGaS_2 осуществляли как методом направленной кристаллизации Бриджмена–Стокбаргера (БС), так и методом химических транспортных реакций (ХТР). Сравнительный анализ указывает на то, что метод Бриджмена-Стокбаргера позволяет получать более крупные монокристаллы заданной ориентации. Приготовленные образцы для измерений имели плоско-параллельную форму. Размеры образцов составляли $(8 \times 3 \times 1) \text{ мм}$.

Ниже приведены результаты изучения рентгенодозиметрических свойств монокристаллов AgGaS_2 , выращенных методами БС и ХТР. Все измерения проведены при $T = 300 \text{ К}$. Исследуемые монокристаллы AgGaS_2 проявляли высокую чувствительность к рентгеновскому излучению.

Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что значение коэффициента рентгенопроводимости (K_σ) монокристаллов AgGaS_2 , выращенных различными технологиями (БС и ХТР), резко увеличивается по мере увеличения дозы излучения при $V_a = 25 \text{ keV}$.

С увеличением эффективной жесткости рентгеновского излучения в AgGaS_2 (БС) зависимость $K_\sigma(E)$ также была возрастающей, но всё более пологой и при $V_a = 50 \text{ keV}$ K_σ слабо зависела от E . В отличие от этого, в AgGaS_2 (ХТР) дозовые зависимости K_σ при $V_a > 30 \text{ keV}$ носили спадающий характер и также слабо зависели от E при $V_a = 50 \text{ keV}$.

Аналогичные закономерности были получены и для дозовой зависимости коэффициента рентгеночувствительности (K) монокристаллов AgGaS_2 . Значения K , вычисленные при различных мощностях дозы и эффективных жесткостях рентгеновского излучения, приведены на рис. а и б.

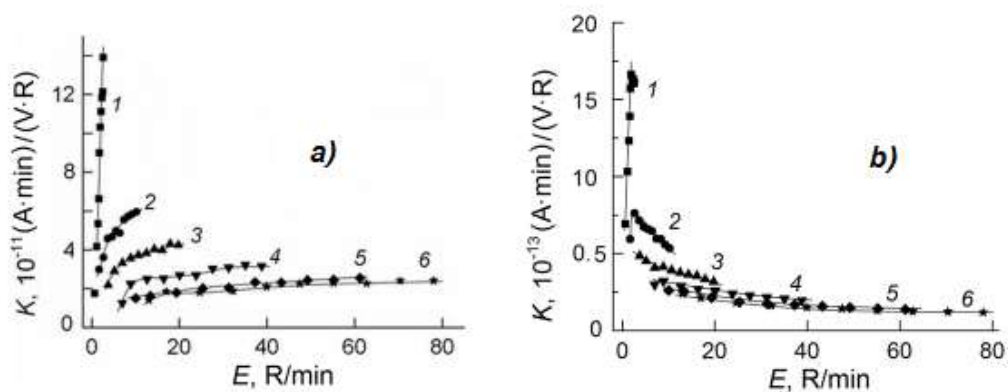


Рис. Зависимости коэффициента рентгеночувствительности от мощности дозы облучения для монокристаллов AgGaS_2 , выращенных методами БС (a) и ХТР (b) при различных ускоряющих напряжениях на трубке V_a , keV:

1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50. $T = 300$ К.

Таким образом, определены технологические режимы выращивания монокристаллов AgGaS_2 методами Бриджмена–Стокбаргера (БС) и химических газотранспортных реакций (ХТР) с использованием переносчика иода, позволяющие повысить скорость роста кристаллов и получить качественные монокристаллы. Изучены рентгенодозиметрические свойства монокристаллов AgGaS_2 и установлено, что коэффициент рентгеночувствительности AgGaS_2 варьируется в пределах $1.3 \cdot 10^{11}$ – $1.4 \cdot 10^{10}$ (А · мин)/(V · R) для образцов, выращенных методом БС, и $1.16 \cdot 10^{-13}$ – $1.66 \cdot 10^{-12}$ (А · мин)/(V · R) для образцов, полученных методом ХТР при эффективной жесткости излучения $V_a = 25$ – 50 keV мощностью дозы $E = 0.75$ – 78.05 R/min. Другими словами режимы направленной кристаллизации позволяют получить качественные кристаллы AgGaS_2 с высокими значениями рентгеночувствительности.

Из рентген-амперных характеристик монокристалла AgGaS_2 установлено, что зависимость стационарного рентгенотока от дозы рентгеновского излучения носит степенной характер: $\Delta I_{E,0} \sim E^\alpha$. Обнаружено, что рентгенамперные характеристики монокристаллического образца AgGaS_2 полученного методом БС, по мере увеличения V_a стремились к линейности ($\alpha \rightarrow 1$). Для образца AgGaS_2 выращенного методом ХТР, показатель степени α по мере увеличения V_a уменьшался от 2 до 0.6. Таким образом, согласно нашим данным, монокристаллические образцы AgGaS_2 , полученные методом БС, имеют более высокие рентгенодозиметрические коэффициенты по сравнению с коэффициентами образцов AgGaS_2 , выращенных методом ХТР.

Автор выражает свою признательность д.-ф.-м.н. С.Н. Мустафаевой за ценные консультации и за измерения рентгенодозиметрических характеристик.

КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ Т-Х-У ДИАГРАММ СИСТЕМ $\text{Li}||\text{WO}_4, \text{SO}_4, \text{Cl}$, $\text{Li}||\text{WO}_4, \text{BO}_2, \text{Cl}$ И $\text{Li}||\text{WO}_4, \text{SO}_4, \text{BO}_2$

Бимбаев Э.С.

Россия, Институт физического материаловедения СО РАН, vluts@ipms.bsnet.ru

По данным о строении поверхностей ликвидуса и ограняющих бинарных системах [1-2] построены 3D компьютерные модели Т-х-у диаграмм вольфраматных солевых систем $\text{Li}||\text{Cl}, \text{WO}_4, \text{SO}_4$, $\text{Li}||\text{Cl}, \text{WO}_4, \text{BO}_2$, $\text{Li}||\text{SO}_4, \text{BO}_2, \text{WO}_4$. При этом имеются противоречия в их описании. Так в системе $\text{Li}||\text{SO}_4, \text{BO}_2, \text{WO}_4$ отмечено образование восьми полей ликвидуса: три поля исходных компонентов Li_2SO_4 , LiBO_2 , Li_2WO_4 и три поля, соответствующих первичной кристаллизации их низкотемпературных полиморфных модификаций, а также два поля первичного выделения бинарных соединений $3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{LiBO}_2$ и $3\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{LiBO}_2$ [1, С. 267]. При этом на рисунке ХУ проекции диаграммы [1, С. 267] поле низкотемпературной полиморфной модификации Li_2SO_4 отсутствует. Не отображено ее образование и на Т-х диаграмме $\text{Li}||\text{WO}_4, \text{SO}_4$ [1, С. 107], несмотря на то, что при описании тройной системы $\text{Li}||\text{Cl}, \text{WO}_4, \text{SO}_4$ с участием сульфата лития показаны поля

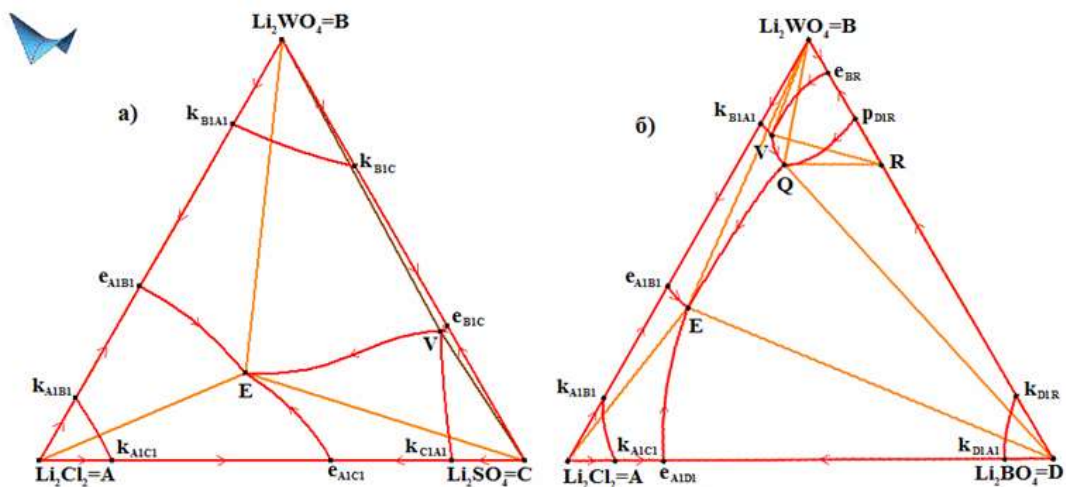
ликвидуса обеих полиморфных модификаций Li_2SO_4 [1, С. 266]. Кроме того, на рисунке Т-х диаграммы системы $\text{Li}||\text{WO}_4, \text{BO}_2$ [1, С. 108] не показано инконгруэнтно плавящееся соединение $\text{R}=3\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{LiBO}_2$, разлагающееся до завершения кристаллизации расплава.

Каждый из компонентов, образующих системы $\text{Li}||\text{Cl}, \text{WO}_4, \text{SO}_4$, $\text{Li}||\text{Cl}, \text{BO}_2, \text{WO}_4$ (рис. 1а-б) и $\text{Li}||\text{SO}_4, \text{BO}_2, \text{WO}_4$ (рис. 1в-г), характеризуется наличием двух полиморфных модификаций с образованием соответствующих полей ликвидуса, за исключением низкотемпературной полиморфной модификации Li_2SO_4 , аллотропия которого проявляется в субсолидусе.

Простейшее геометрическое строение у Т-х-у диаграммы системы $\text{Li}||\text{Cl}, \text{WO}_4, \text{SO}_4 = \text{A-B-C}$ (рис. 1а). Ее образуют 6 поверхностей ликвидуса и 6 - солидуса, 14 - сольвуса, три пары поверхностей трансуса, 27 линейчатых поверхностей и два горизонтальных комплекса при температурах инвариантных реакций E и V, поскольку в системе имеют место два инвариантных превращения - эвтектическое E: $\text{L} \rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{C}$ и метатектическое V: $\text{C} \rightarrow \text{C}1 + \text{B} + \text{L}$, то есть полиморфный переход от высокотемпературной (C) к низкотемпературной (C1) модификации сульфата лития в присутствии жидкости и низкотемпературной полиморфной модификации вольфрамата лития (B1). Вследствие пренебрежимо малой ограниченной растворимости компонентов все поверхности солидуса, сольвуса, трансуса, а также 16 линейчатых поверхностей вырождаются и сливаются либо с температурными осями Т-х-у диаграммы, либо с соответствующими гранями тригональной призмы. В этом случае Т-х-у диаграмма состоит из шести двухфазных областей ($\text{L}+\text{A}$, $\text{L}+\text{B}$, $\text{L}+\text{C}$, $\text{L}+\text{A}1$, $\text{L}+\text{B}1$, $\text{L}+\text{C}1$) и пяти трехфазных ($\text{L}+\text{A}1+\text{B}1$, $\text{L}+\text{A}1+\text{C}1$, $\text{L}+\text{B}1+\text{C}1$, $\text{L}+\text{C}1+\text{B}$, $\text{A}1+\text{B}1+\text{C}1$).

В отличие от предыдущей диаграммы, строение Т-х-у диаграммы системы $\text{Li}||\text{Cl}, \text{WO}_4, \text{BO}_2 = \text{A-B-D}$ (рис. 1б) усложняет инконгруэнтно плавящееся соединение $\text{R}=3\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{LiBO}_2$, которое разлагается до завершения кристаллизации расплава. В системе три инвариантных превращения - эвтектическое E: $\text{L} \rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{D}1$, квазиперитектическое Q: $\text{L} + \text{R} \rightarrow \text{B} + \text{D}1$ и метатектическое V: $\text{B} \rightarrow \text{B}1 + \text{R} + \text{L}$, соответствующее переходу от высокотемпературной (B) к низкотемпературной (B1) полиморфной модификации вольфрамата лития в присутствии расплава и соединения R. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}||\text{Cl}, \text{BO}_2, \text{WO}_4$ при вырождении солидусных и сольвусных поверхностей включает 7 поверхностей ликвидуса, 15 линейчатых поверхностей и три горизонтальных комплекса при температурах инвариантных точек E, Q и V, 7 двухфазных областей ($\text{L}+\text{A}1$, $\text{L}+\text{B}1$, $\text{L}+\text{C}1$, $\text{L}+\text{A}$, $\text{L}+\text{B}$, $\text{L}+\text{C}$, $\text{L}+\text{R}$) и 7 трехфазных ($\text{L}+\text{A}+\text{B}$, $\text{L}+\text{A}+\text{C}$, $\text{L}+\text{B}+\text{C}$, $\text{L}+\text{B}+\text{R}$, $\text{L}+\text{C}+\text{R}$, $\text{L}+\text{R}+\text{C}1$, $\text{A}+\text{B}+\text{C}$).

Из трех рассматриваемых систем Т-х-у диаграмма $\text{Li}||\text{BO}_2, \text{WO}_4, \text{SO}_4 = \text{D-B-C}$ (рис. 1в-г) имеет наиболее сложное строение. Она содержит конгруэнтно $\text{R}1=3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{LiBO}_2$ и инконгруэнтно $\text{R}2=3\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{LiBO}_2$ плавящиеся соединения (последнее разлагается до завершения кристаллизации расплава) и характеризуется четырьмя инвариантными превращениями - эвтектическим E: $\text{L} \rightarrow \text{B} + \text{C} + \text{D}1$, двумя квазиперитектическими Q1: $\text{L} + \text{R}1 \rightarrow \text{C} + \text{D}1$ и Q2: $\text{L} + \text{R}2 \rightarrow \text{B} + \text{D}1$, а также метатектическим V: $\text{C} \rightarrow \text{L} + \text{C} + \text{R}2$. Т-х-у диаграмму формируют (без учета вырожденных поверхностей) 7 поверхностей ликвидуса, 18 линейчатых поверхностей и четыре горизонтальных комплекса при температурах инвариантных точек E, Q1, Q2, V. Поверхности служат границами 7-ми двухфазных ($\text{L}+\text{B}$, $\text{L}+\text{D}$, $\text{L}+\text{B}1$, $\text{L}+\text{C}1$, $\text{L}+\text{D}1$, $\text{L}+\text{R}1$, $\text{L}+\text{R}2$) и 8-ми трехфазных ($\text{L}+\text{D}1+\text{R}1$, $\text{L}+\text{B}1+\text{D}1$, $\text{L}+\text{D}1+\text{C}$, $\text{L}+\text{D}1+\text{R}2$, $\text{L}+\text{B}1+\text{R}1$, $\text{L}+\text{B}1+\text{C}$, $\text{L}+\text{C}+\text{R}2$, $\text{A}1+\text{B}1+\text{C}$).



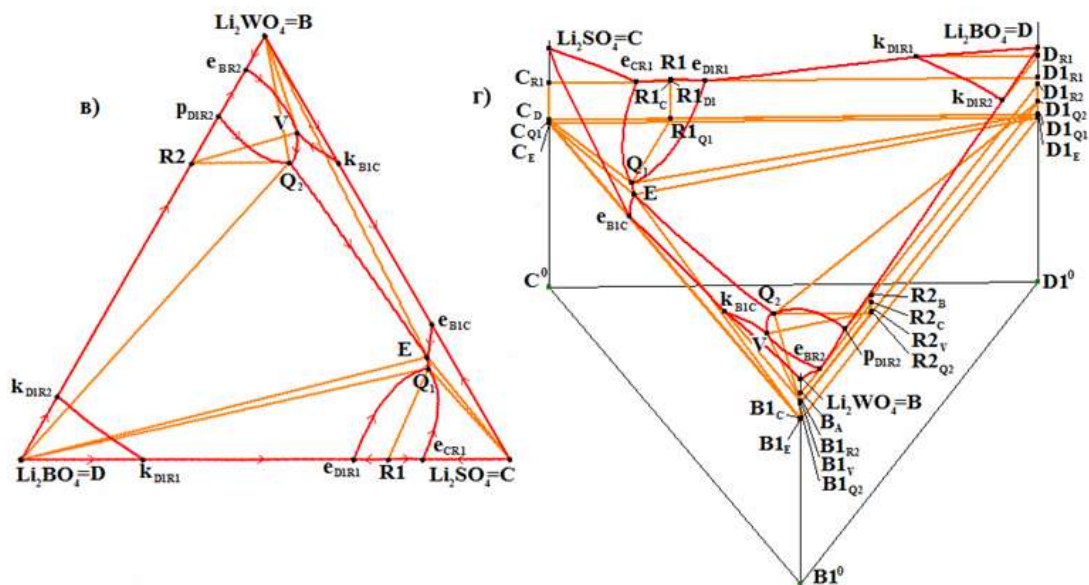


Рис. 1. Концентрационные проекции Т-х-у диаграмм систем $Li||Cl, WO_4, SO_4=A-B-C$ (а), $Li||Cl, WO_4, BO_2=A-B-D$ (б), $Li||BO_2, WO_4, SO_4=D-B-C$ (в) и ее 3D модель (г)

Литература

1. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск, Сибирское отделение: Наука, 1978. 320 с.;
2. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы/ под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. Москва: Химия. 1977. 328 с.]

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-43-04304-р-сибирь-а (База компьютерных моделей «Диаграммы состояния многокомпонентных систем золота, молибдена, вольфрама, свинца, цинка» для поиска технологий переработки минеральных ресурсов Бурятии и получения материалов двойного назначения) и № 14-08-00453-а (Построение на основе экспериментальных данных компьютерных 4D моделей фазовых диаграмм систем $Fe-Ni-R-S$ ($R=Cu, Co$), необходимых при оптимизации пирометаллургических технологий получения меди, кобальта и никеля).

Автор выражает благодарность научным руководителям д.х.н., профессору Луцыку В.И. и к.ф.-м.н., Зеленой А.Э.

СИНТЕЗ $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ ИЗ ЦИТРАТНОГО ПРЕКУРСОРА

Бочарова И.В.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.И.В.Тананаева
Кольского научного центра РАН, zorenko_2000@mail.ru

В настоящее время $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ является одним из известных твердых электролитов для использования в твердотельных электрохимических устройствах. Как отмечено авторами [1], преимуществом $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ по сравнению с $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ является его электрохимическая стабильность (до 7 В) в отношении Li/Li^+ , а также его высокая ионная проводимость и стабильность на воздухе.

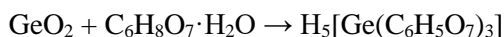
Существуют различные методы получения $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$. Недостатком твердофазного синтеза является многостадийность, высокая температура процесса, необходимость измельчения реакционной смеси после каждой ступени. Недостатком жидкофазных (золь-гель, гидротермальный) методов является использование алкоксидов алюминия и германия, чувствительных к влаге. Таким образом, поиск доступного и простого метода синтеза $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ для получения конечного продукта с высокой ионной проводимостью, представляет практический интерес.

Фазовый состав синтезированных образцов был изучен методом РФА с использованием дифрактометра ДРОН-2 (CuK_{α} -излучение). Химический состав определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000. Для изучения

проводимости исследовали дисперсию комплексного импеданса образцов в диапазоне частот $10-1 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 100 мВ. Измерения проводили импедансметром Z-2000.

Первоначально синтез твердого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ осуществляли путем высокотемпературного спекания стехиометрической смеси исходных компонентов: Li_2CO_3 ос.ч, GeO_2 гексагональной модификации, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ х.ч и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ х.ч. Состав $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ был выбран на том основании, что максимальная ионная проводимость твердого электролита $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ достигалась при $x=0.5$. По данным РФА после отжига при 650°C наряду с основным количеством GeO_2 (JCPDS 36-1463) в результате твердофазного взаимодействия образуются индивидуальные соединения GeP_2O_7 и LiPO_3 . Проводящая фаза $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON образуется только после продолжительного (в течение 5 часов) 2-х стадийного спекания шихты при $900-950^\circ\text{C}$.

Далее мы перешли к синтезу твердого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ из жидкофазного прекурсора. В качестве исходных веществ использовали $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и водорастворимый цитратный комплекс Ge, который получали растворением GeO_2 в лимонной кислоте [2].



К устойчивому цитратному комплексу германия добавляли в соответствии со стехиометрией водные растворы нитратов лития, алюминия и гидрофосфата аммония. В результате образовывался прозрачный коллективный раствор, который нагревали до $60-70^\circ\text{C}$ при перемешивании в течение 4 ч и получали прозрачный сиропообразный раствор, который выпаривали при температуре 300°C с образованием вспененной массы. Дальнейшее повышение температуры до $600-700^\circ\text{C}$ приводило к выгоранию углерода с образованием мелкодисперсного порошка темно-серого цвета, очевидно, из-за большого содержания углерода в смеси. По результатам РФА было установлено, что однофазный $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, не содержащий непроводящих примесей, образуется после спекания порошка при 800°C .

Образцы для измерения проводимости готовили в виде прессованных таблеток, на торцы которых после спекания при температуре 900°C в течение 5 ч наносили графитовые электроды. Значение ионной проводимости $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ при комнатной температуре составило $2 \cdot 10^{-4}$ См/см. Плотность таблеток при этом достигала 81% от теоретической.

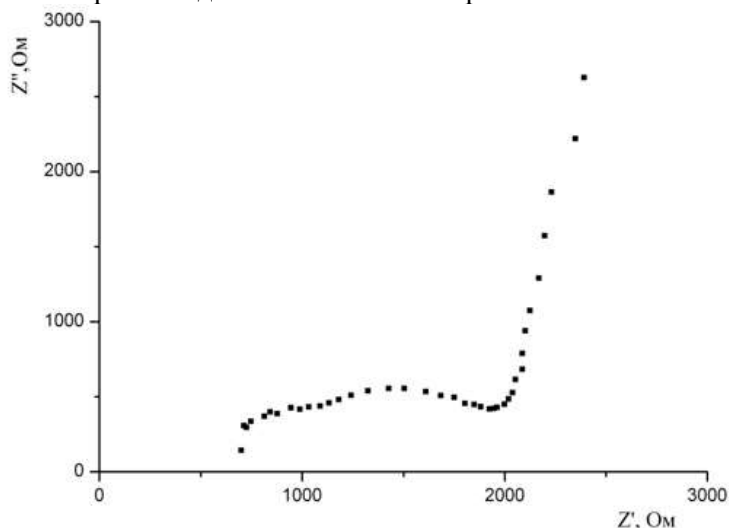


Рис.1. Годограф импеданса $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ после спекания таблеток при 900°C .

Таким образом, нами изучен процесс жидкофазного синтеза литийпроводящего твердого электролита состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ с использованием доступных водорастворимых солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, LiNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и водорастворимого цитратного комплекса германия. Разработанный метод синтеза $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ из цитратного прекурсора позволяет значительно снизить температуру и продолжительность синтеза твердого электролита.

Автор выражает благодарность к.т.н. старшему научному сотруднику Куншиной Г.Б. за помощь в проведении исследовательской работы и обсуждении результатов.

Список используемой литературы:

1. Feng J.K., Lu L., Lai M.O. Lithium Storage Capability of Lithium Ion Conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ / J. Alloys Compounds. 2010. V. 501. P. 255-258

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ Li-Mn-O

Бузанов Г.А.

Россия, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
gbuzanov@yandex.ru

Несмотря на широкое техническое использование смешанных оксидов лития и марганца в качестве катодов литий-ионных аккумуляторов [1,2], а также активных составляющих катализаторов окислительной конденсации метана [3,4], в литературе отсутствует непротиворечивое описание гетерофазных состояний в системе Li – Mn – O. В большинстве работ внимание уделено получению и свойствам конкретных фаз, при этом не проводится дифференциация между стабильными и метастабильными состояниями. Кроме того, твердые растворы, образующиеся в этой системе, часто рассматриваются как отдельные стехиометрические фазы.

Изучение концентрационных областей твердых растворов и фазовых равновесий с их участием в системе Li-Mn-O, ввиду ее практической значимости, позволило бы варьировать свойства получаемых на их основе материалов.

Для построения диаграммы субсолидусных равновесий в системе Li-Mn-O были использованы прекурсоры марганца Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO и лития Li , Li_2CO_3 , $LiOH \cdot H_2O$, LiH . Смеси прекурсоров с заданным соотношением Li:Mn подвергали механохимической обработке (вибрационная мельница Retsch MM400, сосуды 25 мл и шары 1-4 мм из нерж. стали, обработка 30 мин, 30 Гц) и отжигались в среде с заданным парциальным давлением кислорода (~0,1-101 кПа) и водорода (~5 кПа). На основании данных РФА (Bruker D8 Advance, CuK_{α} , Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение, ЦКП ИОНХ РАН) и термического анализа (SDT Q600, TA Instruments) была построена x-y-проекция P-T-x-y-фазовой диаграммы, см. рис.

В системе Li-Mn-O подтверждено существование твердых растворов на основе стабильных фаз $LiMnO_2$ (отроромбическая, тетрагональная модификации), $LiMn_2O_4$ (кубическая шпинель), Li_2MnO_3 (моноклинная модификация), а также твердых растворов $Mn(Li)O$ и $Mn(Li)_3O_4$.

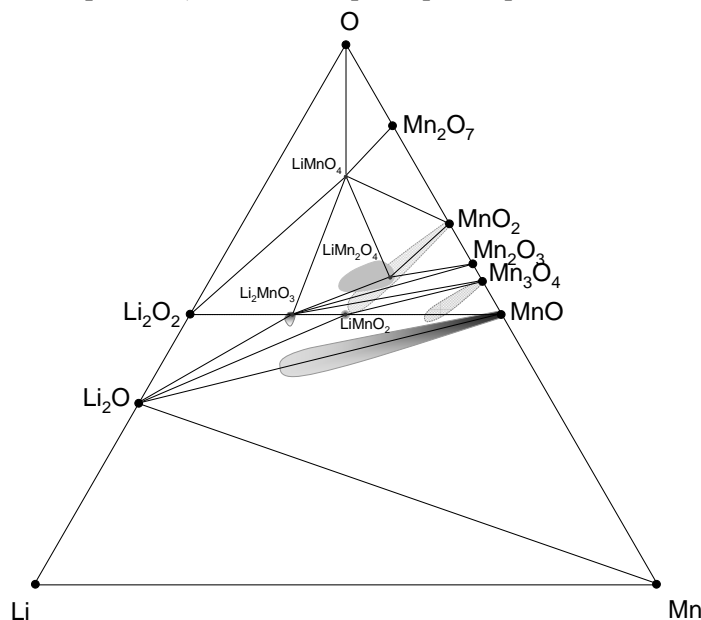


Рис. Субсолидусные равновесия с участием твердых растворов в системе Li-Mn-O (x-y-проекция P-T-x-y-фазовой диаграммы).

Научный руководитель работы - д.х.н. Нипан Георгий Донатович.

1. Thackeray M.M. //Progress in Solid State Chem., 1997. V.25. P.1.

2. Yonemura M., Yamada A., Kobayashi H. et al. //J.Mater. Chem., 2004. V. 14. P.1948.

3. Галанов С.И., Галанов А.И., Смирнов М.Ю. и др. //Известия Томского политехнического университета. 2005. Т.308. С.126. [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University]

4. Nipan G.D., Loktev A.S., Parkhomenko K.V. et al. //Russ. J. Inorg. Chem., **58**, 887 (2013)] [Журнал Неорганической Химии, **58**, 999 (2013)]

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА И АЗОТА НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ ($0 < x < 6$)

Веселова С.В.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, sv_veselova@mail.ru

Известно, что в последние десятилетия интерметаллические соединения (ИМС) на основе 3d-переходных элементов и 4f-редкоземельных элементов, в частности соединения железа с РЗМ, широко применяются при изготовлении постоянных магнитов. Несмотря на высокое содержание железа, а, значит, и высокую намагниченность насыщения, соединения R_2Fe_{17} (R – РЗМ) не могут непосредственно использоваться в этих целях в виду низких значений температур Кюри и магнитокристаллической анизотропии типа «легкая плоскость». Было установлено, что магнитные свойства ИМС $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ резко повышаются после внедрения атомов водорода и азота, что особенно заметно для нитрида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \leq 3$) по изменению ряда его магнитных характеристик [1]. Т.е. введение в состав интерметаллида немагнитных металлов с большим атомным радиусом, чем у железа, а также внедрение в структуру металлической подрешетки легких атомов (N, C, H) обуславливает трансформацию магнитных свойств $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. На сегодняшний день взаимодействие этого соединения с водородом и азотом наряду со структурными и магнитными свойствами соединений типа $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{M}_y$ (M – немагнитный элемент) довольно хорошо изучено, тем не менее, данных о влиянии атомов внедрения на структуру и магнитные свойства гидридов и нитридов на основе $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с железозаменяющими элементами мало. В этой связи целью настоящей работы является изучение влияния водорода и азота на структуру и магнитные свойства псевдобинарных соединений $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ ($0 < x < 6$).

Исходные сплавы были получены методом высокочастотной индукционной плавки в инертной атмосфере аргона, давление которого в рабочей камере после вакуумной дегазации составляло до 1,1 атм. Исходными компонентами для синтеза литых образцов служили металлы высокой степени чистоты: Sm – 99,95 %, Fe, Al – 99,99 %. Для компенсации частичной потери легколетучего самария вследствие его испарения в процессе выплавки дополнительно вводился небольшой избыток этого элемента в количестве 5%. Гомогенизирующий отжиг сплавов осуществлялся в вакуумной печи в течение 25-30 часов при 1000°C.

Рентгенофазовый анализ исходных сплавов, а также их гидридов и нитридов выполнялся на дифрактометре ДРОН-УМ (V=40 кВ, I=30 мА) с использованием CoK_α излучения по точкам с шагом 0,1 градуса в диапазоне 10-90 градусов в единицах 2θ . Уточнение дифракционных профилей проводилось по методу Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000. Полученные образцы исследовались также на сканирующем электронном микроскопе «LEO EVO-50 XVP» («Karl Zeiss») с приставкой для энергодисперсионного анализа «INCA energy 450» («Oxford Instruments») при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Было установлено, что ИМС $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ – тип структуры, пр. гр. $R\bar{3}m$). Синтез гидридов и нитридов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ проходил на установке гидрирования/азотирования, причем абсорбция азота образцами осуществлялась после проведения предварительного цикла гидрирование-дегидрирование с целью ускорения протекания реакции взаимодействия исходного сплава с азотом. В результате подобной предварительной активации происходит гидридное диспергирование образцов, а поверхность частиц становится чистой, неокисленной. Синтез гидридов и нитридов проходил при давлении до 40 атм в условиях нагрева (до 200 и 450 °C соответственно). В результате были получены гидриды и нитриды с различным содержанием водорода (максимальное значение $\text{H}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ составило 4 атома на формульную единицу) и азота ($\text{H}/\text{ИМС}_{\text{max}} = 2,7$). Содержание водорода и азота в синтезированных образцах рассчитывалось по модифицированному уравнению Ван-дер-Ваальса.

Магнитные измерения гистерезисных свойств сплавов в исходном состоянии, а также после гидрирования и азотирования проведены на вибромагнитометре VSM-250 в полях до 2 Тл при

комнатной температуре. Для них определены такие характеристики, как удельная намагниченность насыщения (σ_s), удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила по намагниченности (jH_c).

Список литературы:

1. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и сплавов. // М.: МГУ, 1989, 248 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы», соглашение от 22.07.2014 г. № 14.579.21.0038, уникальный идентификатор соглашения RFMEF157914X0038.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.х.н. Вербецкому В.Н.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С N-ЛИГАНДАМИ

Воронина А. А.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, voroninaaa@inbox.ru

В последнее время все большее внимание уделяется молекулярным материалам, состоящим из высоко упорядоченных молекулярных единиц в качестве потенциальных компонентов в оптических, электронных и магнитных устройствах. Конструкция этих материалов требует рационального проектирования, синтеза строительных блоков и разработку процедур для организации их в четко определенные структуры.

Металлофталоцианины имеют много уникальных химических свойств, а так же они имеют интересное поведение при самоорганизации в растворах и кристаллах. Используя процессы самоассоциации макрогетероциклических соединений, создаются супрамолекулярные наноструктуры и материалы с заданными свойствами для техники и медицины, моделируются сложные природные процессы.

Дополнительная координация как молекулярных, так и заряженных лигандов является специфической особенностью металлокомплексов фталоцианинового типа.



Рис.1 Объекты исследования.

Целью работы является формирование супрамолекулярных систем, включающих бидентатные лиганды - 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан (DABCO) и 1-азабицикло[2.2.2]октан-3-ол (Qun) - и комплексы кобальта с сульфозамещенными фталоцианинами (рис.1).

В водной среде данные макроциклы формируют устойчивые H-ассоциаты за счет перекрывания π -электронной плотности двух макроциклов.

Изменение сольватирующей способности среды путем перехода к бинарным системам типа вода – этанол приводит к понижению степени ассоциации за счет наличия специфической сольватации. Показано, что в средах с аддитивным действием универсальной и специфической сольватации (ДМФА и ДМСО) исследуемые макроциклы мономерны.

При координации полидентатных лигандов происходит изменение типа ассоциатов с N-димеров на J-агрегаты и димеры сэндвичевого типа в зависимости от природы лиганда.

Установлено, что в случае экзобидентатных лигандов, имеющих равнозначные донорные атомы (DABCO), геометрия молекулы вносит основной вклад в механизм формирования супрамолекулярных фталоцианиновых структур при вхождении в полость молекулы металлофталоцианина.

В случае бидентатных лигандов (Qun), имеющих неравнозначные донорные центры, формируются неустойчивые двукоординированные структуры, которые могут быть использованы при направленном построении супрамолекулярных фталоцианиновых систем в качестве билдинг-блоков.

Выражаю благодарность научному руководителю к.н.х., ст.н.с. Вашурину А. С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-2776.2015.3)

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ЕВРОПИЯ НА СТРУКТУРУ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ $MgAl_2O_4: Eu^{3+}$

Гольева Е.В.

Россия, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», АО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова», lenysik_net@mail.ru

В последнее время значительный научный и практический интерес вызывают неорганические наноматериалы, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗИ), в частности трехвалентным европием. При возбуждении ультрафиолетовым излучением соединения с Eu^{3+} демонстрируют интенсивное свечение в красной области спектра, в связи с чем, являются перспективными материалами для создания эффективных люминофоров. Кроме того, нанопорошки, активированные РЗИ, могут использоваться в качестве люминесцентных меток для биологии и медицины, люминесцентных покрытий ламп, светодиодов и др. [1].

Среди используемых для введения РЗИ матриц большое внимание уделяется оксидным системам, среди которых особое место занимает алюмомагниева шпинель (АМШ), $MgAl_2O_4$. АМШ представляет собой нетоксичное неорганическое соединение, обладающее высокой механической прочностью, термической стойкостью, прозрачностью в широком спектральном диапазоне. Вследствие наличия большого числа октаэдрических и тетраэдрических пустот, кристаллическая структура $MgAl_2O_4$ рассматривается как перспективная принимающая матрица для введения ионов европия. Несмотря на ряд исследований [2-4], касающихся синтеза и изучения свойств нанокристаллической АМШ, легированной Eu^{3+} , до сих остаются вопросы, связанные с механизмом встраивания и занимаемыми ионами европия позициями в шпинельной структуре, а влияние его концентрации и вовсе изучено плохо.

В связи с вышеизложенным, цель настоящей работы – синтез и исследование влияния концентрации ионов Eu^{3+} на структурные и люминесцентные характеристики нанокристаллических порошков $MgAl_2O_4: Eu^{3+}$.

Для получения наноразмерных порошков АМШ использовался модифицированный метод Печини с применением в процессе синтеза химически инертной среды (расплава хлорида калия) [5]. Метод Печини является разновидностью золь-гель синтеза и заключается в образовании полимерного геля за счет реакции этерификации между комплексным соединением металла (как правило, цитратным комплексом) и многоатомным спиртом (этиленгликолем) с последующим отжигом при температурах 600 – 1000 °С. Ранее [5], автором было установлено, что дополнительная термическая обработка в солевом расплаве позволяет уменьшить агломерацию наночастиц.

Для исследования влияния концентрации Eu^{3+} на структурные и фотолюминесцентные свойства нанопорошков, были синтезированы образцы вышеуказанным методом (модифицированным методом Печини) с содержанием ионов европия от 1 до 15 ат.%. Рентгенофазовый анализ (РФА) подтвердил во всех случаях образования одной кристаллической фазы: кубической $MgAl_2O_4$. При этом с увеличением концентрации Eu^{3+} наблюдалось уширение линий на дифрактограммах, представленных на рис. 1а, и уменьшение постоянной решетки, что

свидетельствует о сильном искажении кристаллической структуры АМШ при высоких концентрациях легирующего компонента.

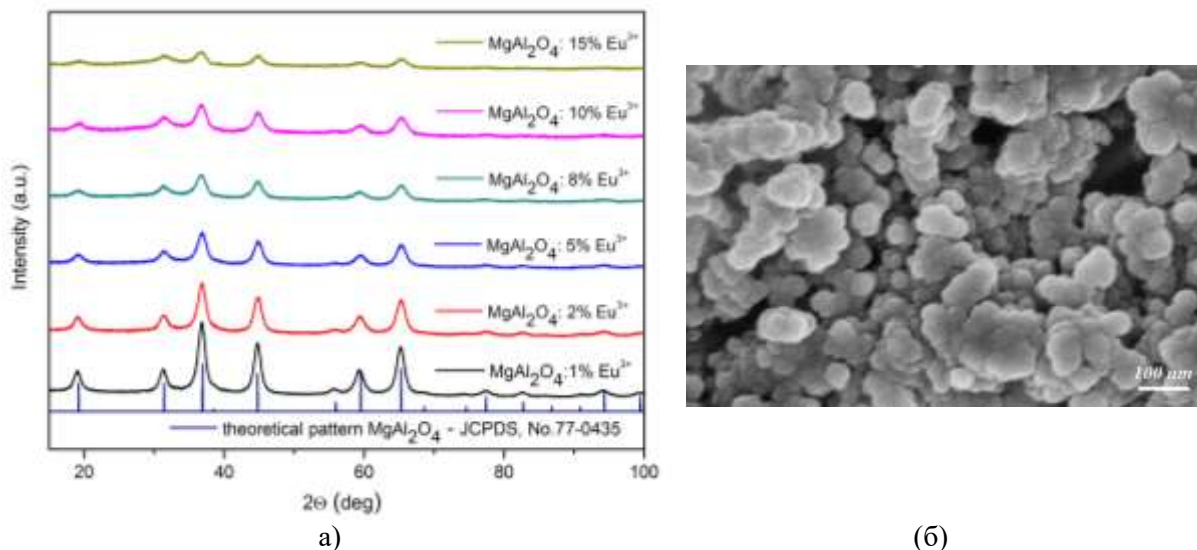


Рис. 1. (а) – Дифрактограммы порошков MgAl_2O_4 , легированных ионами Eu^{3+} (1÷15 ат.%);
(б) – Микрофотография образца MgAl_2O_4 : Eu^{3+} (2 ат.%)

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены микрофотографии образцов (рис. 1б). Порошки состоят из наночастиц со средним размером 35 нм. Размеры частиц на снимках СЭМ хорошо согласуются с данными распределения частиц по размерам, полученных методом лазерной дифракции.

Для изучения люминесцентных свойств были сняты спектры возбуждения и фотолюминесценции, причем использовались разные способы возбуждения: через матрицу АМШ с длиной волны возбуждающего излучения (λ_{ex}) 260 нм и через ионы европия с $\lambda_{\text{ex}} = 393$ нм, и для каждого случая установлена своя оптимальная концентрация Eu^{3+} (10 и 2 ат.% соответственно).

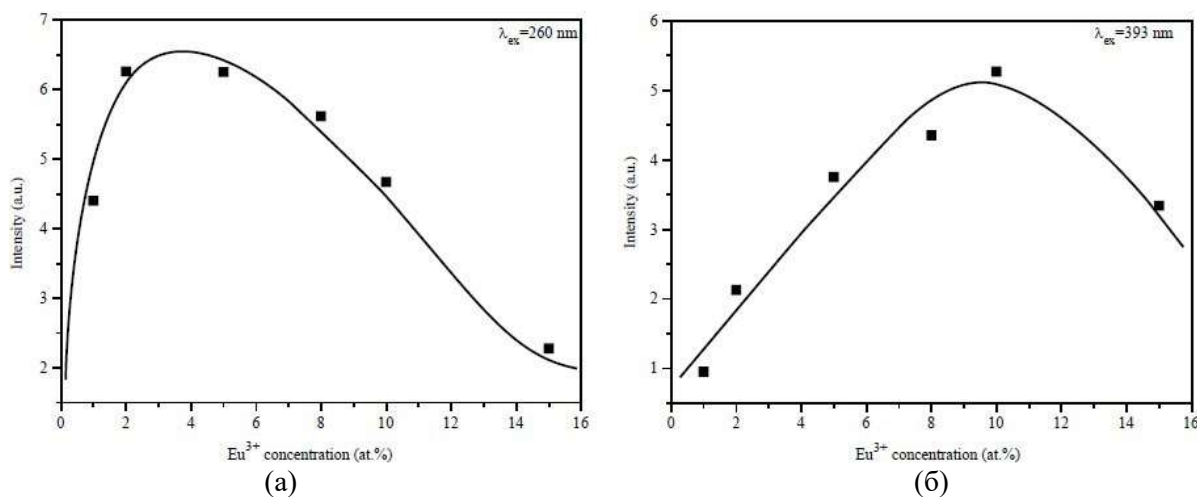


Рис. 2. Зависимости интенсивности люминесценции образцов MgAl_2O_4 : Eu^{3+} (1 ÷ 15 ат.%) от концентрации ионов трехвалентного европия при разных способах возбуждения: $\lambda_{\text{ex}}=260$ нм (а) и $\lambda_{\text{ex}}=393$ нм (б)

Таким образом, в ходе проведенной работы были синтезированы нанопорошки MgAl_2O_4 с различным содержанием ионов Eu^{3+} , модифицированным методом Печини, и исследовано влияние концентрации Eu^{3+} на их структурные и люминесцентные свойства. Полученные образцы перспективны для создания красных люминофоров и люминесцентных меток для биологических и медицинских приложений, в частности для создания люминесцентных гибридных биомаркеров.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарности научным руководителям д.х.н. Михайлову Михаилу Дмитриевичу и д.х.н. Соколову Ивану Аристидовичу, а также сотрудникам ресурсных центров СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» к.ф.-м.н. Колесникову Илье Евгеньевичу и «Рентгенодифракционные методы исследования» Бубновой Ольге Геннадьевне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Соглашения № 14.604.21.0078 (RFMEFI60414X0078).

Литература:

1. Hänninen P., Härmä H. (ed.). Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. – Springer Science & Business Media, 2011. – Т. 7.
2. Wiglusz R.J. et al. Preparation and spectroscopy characterization of Eu: MgAl₂O₄ nanopowder prepared by modified Pechini method //Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2009. – Т. 9. – №. 10. – С. 5803-5810.
3. Omkaram I., Rao B.V., Buddhudu S. Photoluminescence properties of Eu³⁺: MgAl₂O₄ powder phosphor //Journal of alloys and compounds. – 2009. – Т. 474. – №. 1. – С. 565-568.
4. Guan W., Li J., Wang X. Luminescence properties of Eu³⁺ doped MgAl₂O₄ nanopowders synthesized by micro-emulsion method //physica status solidi (a). – 2014. – Т. 211. – №.8. – С. 1778-1781.
5. Golyeva E.V. et al. Effect of synthesis conditions and surrounding medium on luminescence properties of YVO₄: Eu³⁺ nanopowders //Journal of Rare Earths. – 2015. – Т. 33. – №. 2. – С. 129-134.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛА ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ КЕРАМИЧЕСКОЙ НАПЛАВКИ

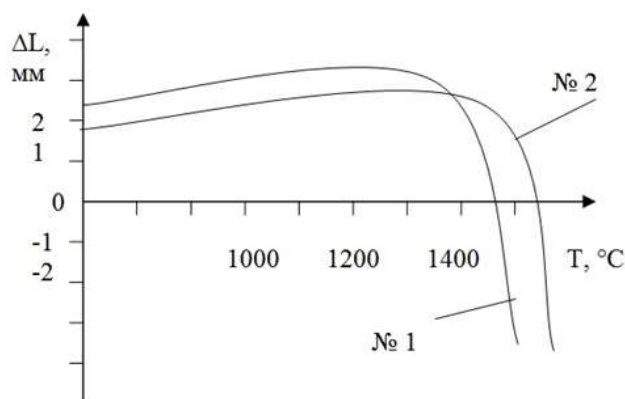
Горбатко С.В.

Украина, Донецкий национальный технический университет, sergio_sv8@bigmir.net

Тепловые агрегаты, такие как коксовая батарея, работают в течение долгого времени без остановки. Все время кладка коксовых печей нагрета до высоких температур (1350 - 1400 °С), кроме того, она истирается коксом при его выдаче, подвергается резким перепадам температур при загрузке влажной угольной шихтой и действию парогазовых продуктов. Поэтому коксовые батареи строят из материалов, которые должны противостоять механическим усилиям работающих машин, давлению расpiration загрузки угольной шихты и давлению вышележащих элементов конструкции в условиях высокой температуры. Процесс разрушения огнеупорной кладки обогревательных простенков протекает в разное время эксплуатации с разной интенсивностью.

Целью данной работы является исследование температуры деформации материала полученного методом керамической наплавки используемого для восстановления динасовой кладки камер коксования.

В качестве наполнителя использовали измельченный динасовый огнеупор с размером частиц в диапазоне от 0,3 до 0,05 мм. Наполнитель обеспечивает необходимый уровень прочностных характеристик и термостойкости полученного материала. В состав исходной смеси входят вспомогательные компоненты: добавки, снижающие температуру воспламенения горючих компонентов. Доля таких компонентов 10 – 15 %. Основная особенность этих смесей в том, что керамические связи образуются в результате алюмотермитной реакции. На рис. 1 представлены результаты определения температуры деформации материала под нагрузкой.



1 – образец, полученный методом керамической наплавки (содержащий 10 % добавки снижающей температуру воспламенения горючих компонентов);

2 – образец, полученный методом керамической наплавки (содержащий 15 % добавки снижающей температуру воспламенения горючих компонентов).

Рис. 1 Изменение высоты образца при нагрузке от изменения температуры.

Из графика на рис. 1 видно, что температура деформации под нагрузкой образца № 1 – 1430°C, а образца № 2 – 1480°C. Данные температуры удовлетворяют условиям эксплуатации огнеупорных материалов в камерах коксования.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Питаку Я.Н.

Список литературы:

1. Питак Я.Н., Приходько Ю.Е., Горбатко С.В., Емченко И.В. Исследование свойств материала керамической наплавки, используемого для восстановления кладки камер коксования // Новые огнеупоры. – М.: Интермет инжиниринг. – 2010. – № 4., С. 100 – 103.

ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНА В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ИОНОВ И ПЛАЗМЫ

Демин А.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, casha@bk.ru

Молибден и сплавы на его основе широко применяются в различных отраслях промышленности – в авиационной и космической технике, автомобилестроении, химической промышленности, ядерной энергетике, цветной металлургии и других отраслях. Вызывает интерес вопрос о модифицировании поверхностных свойств молибдена и сплавов на его основе под влиянием концентрированных потоков энергии – импульсных ионных пучков и ионно-плазменной обработки.

Целью данной работы являлось изучение повреждаемости, дефектообразования, изменения топографии поверхности, структурного состояния и химического состава поверхностного слоя молибдена, составляющего основу Мо сплавов, после воздействия мощных импульсных потоков ионов и высокотемпературной плазмы.

Эксперименты проведены на установке Плазменный фокус (ПФ) PF-1000 с использованием дейтерия в качестве рабочего газа. Максимальная плотность мощности потока ионов дейтерия (*ИД*) составляла $q_i \sim 10^{11} - 10^{12}$ Вт/см², а для потока дейтериевой плазмы (*ДП*) $q_{pl} \sim 10^9 - 10^{10}$ Вт/см². Длительность ионного импульса $\tau_i \sim 10-50$ нс, импульса *ДП* $\tau_{pl} \sim 50-100$ нс. Число импульсных воздействий на мишень $N = 1$. Облучаемые образцы Мо имели форму пластины размером 15см*15см*0,5мм и располагались в рабочей камере ПФ на расстоянии 9 см от катода нормально к падающему потоку энергии. При данном режиме облучения в Мо образце-мишени генерировалась ударная волна (*УВ*), которая распространялась по его объему в направлении перпендикулярном облучаемой поверхности [1].

На рис. 1 представлены микрофотографии различных зон облученной поверхности молибденового образца после воздействия потоков *ИД* и *ДП*.

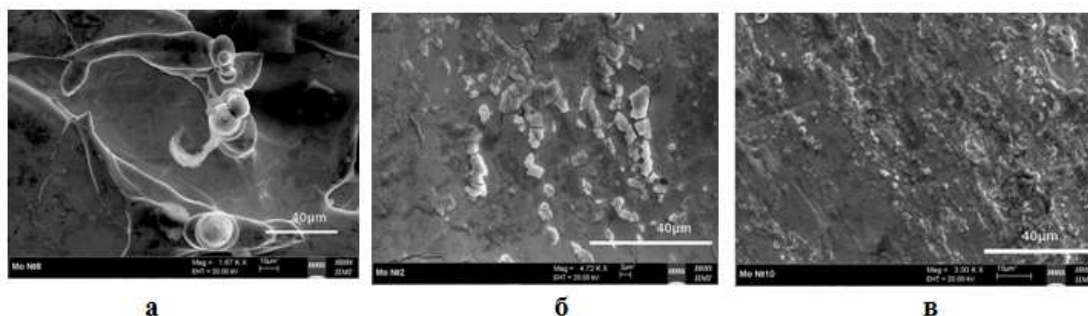


Рис. 1 Микроструктура поверхности Мо образца после воздействия потоков *ИД* и *ДП*: а - центральная зона, б – промежуточная (вокруг центральной) зона, в - периферийный участок

В центральной зоне, где плотность мощности потоков *ИД* и *ДП* была максимальной, наблюдается развитый волнообразный рельеф, содержащий каплеобразные наплывы и множество пор, которые образовались в результате «взрывного» кипения поверхностного слоя. На «вершинах» каплеобразных наплывов видны ступеньки сдвига (рис. 1а), что может указывать на спирально-слоистый механизм роста твердой фазы вокруг винтовой дислокации в процессе кристаллизации расплава. В соседней, промежуточной зоне, где режим облучения Мо был более мягкий, волнообразный рельеф менее выражен, можно заметить сильное отшелушивание и растрескивание

поверхностного слоя (рис.1б). Микроструктура периферийного участка Мо, который облучался в наиболее мягком режиме (при $q_{pl} \sim 10^6-10^7$ Вт/см²), мало отличается от структуры исходного состояния поверхности.

Металлографическое исследование поперечного шлифа пластины в центральной части, где плотность потока энергии ионов и плазмы была максимальной, показало, что в объёме образцы произошло расслаивание материала с образованием узких полостей между отдельными слоями. На микрофотографии поперечного шлифа (рис.2) видно, что слоистые дефекты материала наблюдаются по всей толщине пластины на расстояниях от облучённой поверхности, значительно превышающих толщину зоны термического влияния импульсного облучения. Ранее подобное дефектообразование в молибдене при импульсной обработке в установке ПФ наблюдалось в работе [1] и связывалось с прохождением фронта ударной волны.

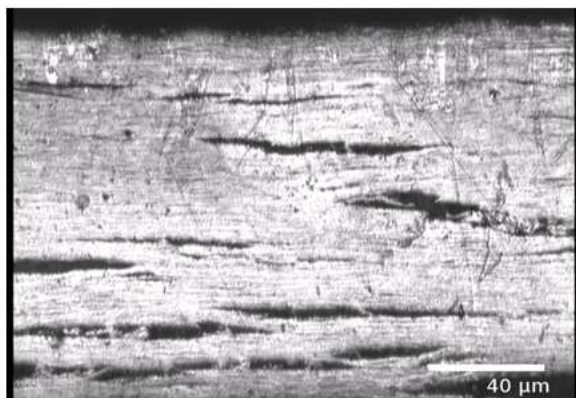


Рис. 2 Микроструктура участка поперечного шлифа образца молибдена, примыкающего к центральной зоне облучения (см. Рис. 1б).

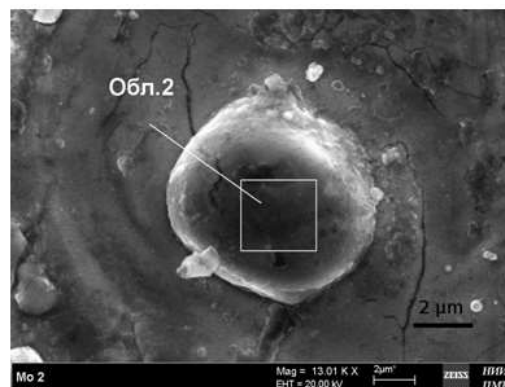


Рис.3 Микрофотография застывшей капли расплава молибдена на обратной стороне пластины после облучения (растровая электронная микроскопия)

На обратной (необлученной) стороне Мо пластины, преимущественно в ее центральной части, обнаружены отдельные оплавленные участки поверхности в виде застывших капель размером порядка 10 – 20 мкм. Ранее подобный эффект наблюдался при облучении мощными потоками ИД и ДП стальной пластины [2] и может быть связан с образованием УВ в объёме Мо. Синергетический эффект от воздействия фронта УВ на заднюю стенку пластины (генерации дефектов типа вакансий, пар Френкеля, каскадов вакансий, дислокаций) в сочетании с ее термическим нагревом на несколько сот градусов обтекающей струей плазмы мог стать причиной локального плавления ПС и появления наблюдаемых капельных фрагментов затвердевшего расплава. Наличие на задней стенке Мо пластины поверхностных микродефектов усиливало действие УВ и облегчало процесс локального плавления ПС.

Вывод. Показано, что воздействие мощных импульсных потоков ионов дейтерия и дейтериевой плазмы на молибденовую пластину приводит к повреждаемости облученного поверхностного слоя, связанной с его плавлением, частичным испарением и формированием поверхностных дефектов, а также к локальному плавлению микрообъемов на поверхности необлученной «задней» стенки пластины под действием фронта УВ и термического влияния обтекающей ее плазмы.

Автор благодарен сотрудникам лаборатории «Воздействие излучений на металлы» ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.А. Грибкову, к.ф.-м.н. С.А. Масляеву и д.ф.-м.н. В.Н. Пименову за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов.

Литература:

1. Латышев С. В., Грибков В. А., Масляев С. А, Пименов В. Н.и др. Генерация ударных волн в материаловедческих экспериментах на установках плазменный фокус. Перспективные материалы, 2014, № 8, с. 5 – 11.

2. Грибков В.А., Демин А.С., Демина Е.В., Дубровский А.В., Масляев С.А., Пименов В.Н. и др. Воздействие экстремальных потоков энергии на хромомарганцевую аустенитную сталь Х12Г14Н4ЮМ, модифицированную скандием. Физ. и хим. обраб. матер., 2012, № 4, с. 5 – 12.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И УДАЛЕНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ПОКРЫТИЙ

Добрынин Д.А.

Россия, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
danil-dobrynin@mail.ru

Метод электролитно-плазменной обработки (ЭПО) широко применяется для тепловой обработки материалов - «закалки», насыщения поверхности материалов различными легирующими элементами, оксидирования поверхности деталей из вентильных металлов, полирования металлоизделий, удаления дефектных покрытий с поверхности деталей, очистки поверхности от загрязнений и подготовки ее под нанесение покрытий. Метод ЭПО основан на пропускании электрического тока высокого напряжения в импульсном или квазистационарном режиме через изделие, погруженное в электролит. Обрабатываемое изделие является анодом или катодом в зависимости от вида обработки.

В рамках исследования проведена экспериментальная работа по полированию поверхности образцов размером 10x120x4 (мм) из жаропрочных сплавов феррито-мартенситного класса марок ЭИ961, ЭП866, образцов из титановых сплавов марок ВТ1-0, ВТ8М-1, удалению отработанных диффузионных покрытий из сплава ВСДП-11 и конденсационно-диффузионных покрытий из сплавов СДП-2+ВСДП-16, ВСДП-9+ВСДП-18 с поверхности образцов из жаропрочного никелевого сплава ЖС32 методом ЭП обработки.

Полирование образцов из сплавов марок ЭИ961, ЭП866 проводили при анодной поляризации в водном растворе низкой концентрации гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , с небольшой добавкой поверхностно-активных веществ ПАВ. Температура электролита $T=60-70$ °С, рабочее напряжение до 320 В. Полирование образцов из титановых сплавов марок ВТ1-0, ВТ8М-1 проводили при анодной поляризации в водном растворе неорганической соли низкой концентрации. Температура электролита $T=80-85$ °С, рабочее напряжение до 350 В.

По окончании обработки проводился контроль поверхности обрабатываемых образцов с помощью микроскопа Olympus GX51 при x100 увеличении для отслеживания качества полированной поверхности: наличие пор, питтингов, неровности поверхности после обработки. А также проводился контроль шероховатости поверхности профилометром марки Hommel Tester T500.

Общее время полирования поверхности образца из сплава ЭИ961 составило 10 мин, поверхность полируемого образца приобрела зеркальный вид без дефектов поверхности. Аналогичные результаты были получены для образцов из сплава ЭП866.

Среднестатистические результаты изменения параметров шероховатости Rz и Ra поверхности образцов из сплава ЭИ961 от времени обработки приведены в табл.1.

Табл.1.

Результаты изменения параметров шероховатости Rz и Ra от времени обработки

Время полирования, мин	0	5	10
Rz, мкм	2,3546	1,3199	0,4496
Ra, мкм	0,0562	0,0368	0,0116

Фотографии поверхности образца из сплава ЭИ961 до и после обработки при увеличении x100 приведены на рис.1, без увеличения - на рис.2.

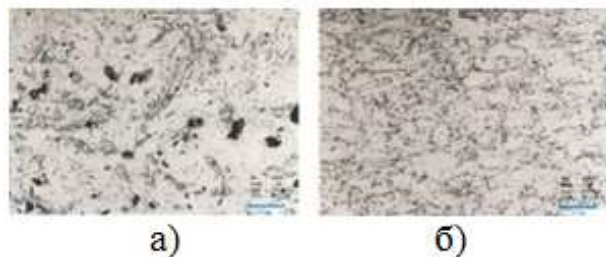


Рис. 1. Фотографии поверхности образца из сплава ЭИ961 до (а) и после обработки (б) (x100)

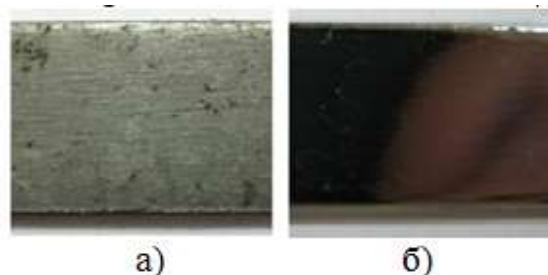


Рис. 2. Фотографии поверхности образца из сплава ЭИ961 до (а) и после обработки (б) без увеличения

Общее время полирования поверхности образца из титанового сплава ВТ8М-1 составило 3 мин, поверхность образца приобрела зеркальный вид без дефектов поверхности. Аналогичные результаты были получены для образцов из сплава ВТ1-0.

Среднестатистические результаты изменения параметров шероховатости Rz и Ra поверхности образцов из титанового сплава BT8M-1 приведены в табл.2.

Табл.2.

Результаты изменения параметров шероховатости Rz и Ra от времени обработки

Время полирования, мин	0	5
Rz, мкм	6,036	0,278
Ra, мкм	0,782	0,008

Фотографии поверхности образца из титанового сплава BT8M-1 до и после обработки при увеличении $\times 100$ приведены на рис.3.

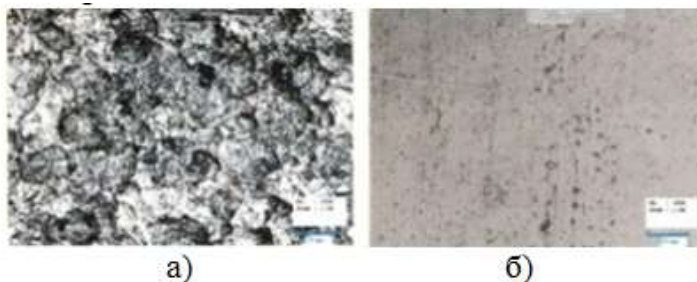


Рис.3. Фотографии поверхности образца из титанового сплава BT8M-1 до (а) и после обработки (б) ($\times 100$)

В рамках исследования проведена работа по удалению отработанных покрытий толщиной 70 мкм из сплавов ВСДП-11, СДП-2+ВСДП-16, ВСДП-9+ВСДП-18 с поверхности образцов размером 50x150x4 (мм) из жаропрочного никелевого сплава ЖС32 методом ЭПО.

Скорость удаления покрытия контролировали гравиметрическим методом. Каждые 5 минут производился контроль поверхности обрабатываемых изделий на наличие пор, питтингов, неровностей обработки и их взвешивание на аналитических весах фирмы Sartorius.

Удаление покрытий из сплавов ВСДП-11, СДП-2+ВСДП-16, ВСДП-9+ВСДП-18 с поверхности образцов из никелевого сплава ЖС32 проводили при катодной поляризации в водном растворе неорганической соли низкой концентрации. Температура электролита $T=35-40$ °С, напряжение обработки 280, 320, 360 В.

По результатам металлографического анализа было установлено, что высокое напряжение приводит к микроэрозийным разрушениям основы образцов. Напротив, снижение напряжения приводит к уменьшению скорости удаления покрытия. На рис.4 представлены снимки микрошлифов образцов из сплава ЖС32 с покрытием из сплава ВСДП-11 до и после обработки в течение 35 мин при различных значениях напряжения. Толщина покрытия из сплава ВСДП-11 составляет 70 мкм.

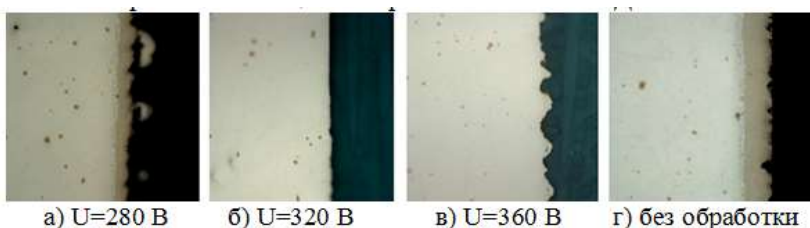


Рис.4. Снимки микрошлифов образцов из сплава ЖС32 с покрытием из сплава ВСДП-11 после обработки в течение 35 мин (а-в) и до обработки (г) ($\times 250$)

На снимках видно, что при напряжении $U=280$ В на поверхности образца остался слой не удалённого покрытия, при $U=320$ В поверхность основы ровная, без микроразрушений, покрытие полностью удалено, в то время как при напряжении $U=360$ В наблюдается противоположная картина: многочисленные участки эрозии основы в процессе обработки, формирование «зубчатой» поверхности. Аналогичные результаты были также получены для покрытий из сплавов СДП-2+ВСДП-16, ВСДП-9+ВСДП-18.

Значения скорости удаления покрытий из сплавов ВСДП-11, СДП-2+ВСДП-16, ВСДП-9+ВСДП-18 с поверхности образцов из никелевого сплава ЖС32 представлены в табл. 3.

Табл. 3.

Скорости удаления покрытий из сплавов ВСДП-11, СДП-2+ВСДП-16, ВСДП-9+ВСДП-18 с поверхности образцов из никелевого сплава ЖС32

Единицы измерения	Скорость удаления покрытия из сплава ВСДП-11	Скорость удаления покрытия из сплава СДП-2+ВСДП-16	Скорость удаления покрытия из сплава ВСДП-9+ВСДП-18
мг/см ² *мин	1,2	1,2	1,2
мкм/мин	1,9	1,5	1,6

По результатам проведенной работы, можно сделать вывод, что метод электролитно-плазменной обработки, в отличие от традиционных методов обработки поверхности, имеет более высокие технологические и технические характеристики: высокая производительность, высокое качество обработанной поверхности. Обладает хорошими экономическими и экологическими показателями: возможна полная автоматизация производства, для размещения оборудования не требуются большие производственные площади, используются экологически безопасные водные растворы солей низкой концентрации.

Автор благодарит С.А. Мубояджяна за ценные консультации, С.В. Попову за полезные обсуждения, добавления и помощь в проведении экспериментальной части работы.

КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА – НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ I-VIII ГРУПП С ТРИАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Зиновьева Е.Г.

*Россия, ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
zinlgen@mail.ru*

Комплексные соединения включают огромное количество веществ, изучение особенностей строения, получения и физико-химических свойств которых позволило открыть принципиально новые возможности в осуществлении многих практически важных химических процессов. Среди таких работ выдающееся значение приобрело открытие каталитических свойств некоторых комплексов. Особую роль среди комплексов-катализаторов занимает эфират трехфтористого бора. Несмотря на то, что $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ представляет собой очень ядовитую, легковоспламеняющуюся, дымящую на воздухе жидкость, высокая каталитическая активность делает его в ряде случаев практически незаменимым. С его помощью легко осуществляются процессы полимеризации виниловых эфиров, винилхлорида, окисей олефинов, алкиленсульфидов, различные реакции алкилирования и т.п. Следует отметить, что до сих пор не существует единой теории подбора катализаторов, что значительно осложняет их эмпирический поиск. Учитывая вышесказанное, актуальной проблемой является поиск экологически безопасных в применении соединений, обладающих высокой каталитической активностью, сочетающейся со сравнительной доступностью исходного сырья и относительной простотой технологии промышленного производства.

Как известно, особое место среди полимерных материалов занимают эпоксидные, благодаря своим свойствам и возможности получения изделий широкого спектра назначения. Поскольку ежегодно требования к качеству полимерных изделий ужесточаются, то исследования, направленные на получение эпоксиполимеров с повышенными эксплуатационными характеристиками весьма актуальны. В данной работе нами проведена модификация эпоксидианового олигомера марки ЭД-20 ранее синтезированными комплексными соединениями солей металлов I-VIII групп с триалкил(арил)фосфатными лигандами [1-6]. Предлагаемые лиофильные комплексы, легко совмещаются с эпоксидиановым олигомером, придавая ему соответствующую окраску. Установлено, что модификаторы способны проявлять свойства латентных отвердителей, сохраняя неограниченную жизнеспособность при комнатной температуре. Полимерные композиции готовили следующим образом: на 100 масс.ч. эпоксидианового олигомера ЭД-20 брали от 5 до 30 масс.ч. комплекса, тщательно перемешивали, далее проводили отверждения по заранее определенному режиму. Для отвержденных эпоксидных композиций определяли: физико-механические свойства, такие как ударную вязкость Шарпи А по ГОСТ 19109-73 на маятниковом копре БКМ-5, прочность при разрыве по ГОСТ 11262-80 на разрывной машине Р-0,5, прочность при сжатии по ГОСТ 11262-80 на разрывной машине УММ-5; физико-химические свойства и огнестойкость методом «огневой трубы».

По результатам проведенных исследований нами было установлено, что комплексные соединения солей металлов I-VIII групп с триалкил(арил)фосфатными лигандами являются

перспективными мультифункциональными модификаторами для эпоксициановых олигомеров, выполняющими одновременно роль отвердителей, антипиренов и пластификаторов; выявлено влияние природы и количества модифицирующих соединений на основные эксплуатационные свойства эпоксиполимеров.

Литература:

1. Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Пластические массы. 2008. №2. С. 32-33.
2. Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Пластические массы. 2011. №6. С. 22-24.
3. Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Пластические массы. 2011. № 7. С. 3-5.
4. Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Патент РФ на изобретение № 2359984 от 27.06.2009. Эпоксидная композиция. // Б.И. 2009. № 18.
5. Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Патент РФ на изобретение № 2383568 от 10.03.2010. Эпоксидная композиция. // Б.И. 2010. № 7.
6. Зиновьева Е.Г., Безгин Д.А., Ефимов В.А. Сб. материалов Всерос. конф. с междунар. участием, посвящённой 85-летию со дня рождения В.А. Кухтина «Современные проблемы химической науки и фармации» Чебоксары: ООО Издательский дом ПЕГАС. 2014. С.20.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31803 мол_а.

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СМЕСИ 5Ti + 3Si: ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ковалев И.Д.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, i2212@yandex.ru

Система 5Ti+3Si имеет широкое практическое применение, например, используется в качестве одного из компонентов при СВС композиционных мишеней, используемых для осаждения многофункциональных покрытий. Одним из перспективных путей воздействия на структуру и реакционную способность порошковых смесей является метод механической активации (МА) [1]. Известно, что в процессе МА кристаллическая структура компонентов смеси становится более дефектной. Однако изменение дефектности компонентов порошковых смесей в процессе МА для системы 5Ti+3Si количественно не исследовано, в связи с чем, это представляет практический интерес.

Целью данной работы было исследование структурных особенностей компонентов смеси 5Ti+3Si (размер ОКР и микронапряжения) при различных временах МА.

Состав смеси рассчитывался на 5Ti+3Si. Механическая активация смеси проводилась в мельнице АГО-2 (ускорение 90g) в среде воздуха. Отношение массы шаров к массе засыпки составляло 20/1. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН-3М (Cu-K α излучение). Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины напряжений второго рода проводилась на основе профильного анализа рентгеновских линий. Для учета инструментального фактора использовался эталон LaB $_6$. Разделение вкладов в физическое уширение линий, вызванное размером ОКР и микронапряжениями, проводилось по методу Вильямсона-Холла.

На рис. 1 приведены рентгенограммы смесей 5Ti+3Si, активированных в течении различного времени. После 12 минут активации происходит формирование Ti $_5$ Si $_3$ непосредственно в активаторе. Видно, что при увеличении времени активации увеличивается полуширина отражений, а также изменяется соотношение интенсивностей.

На рис. 2 приведена зависимость рассчитанных размера ОКР и микронапряжений титана и кремния от времени активации. Величина микронапряжений титана при увеличении времени активации до 11 минут растёт и достигает значения порядка 550 МПа. Для кремния величина микронапряжений достигает значения порядка 700 МПа, а размер ОКР для кремния уменьшается до 300 нм.

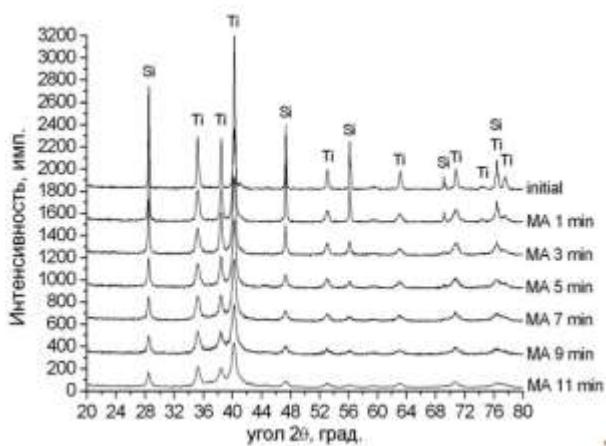


Рис. 1. Рентгенограммы смеси 5Ti+3Si при различных временах МА.

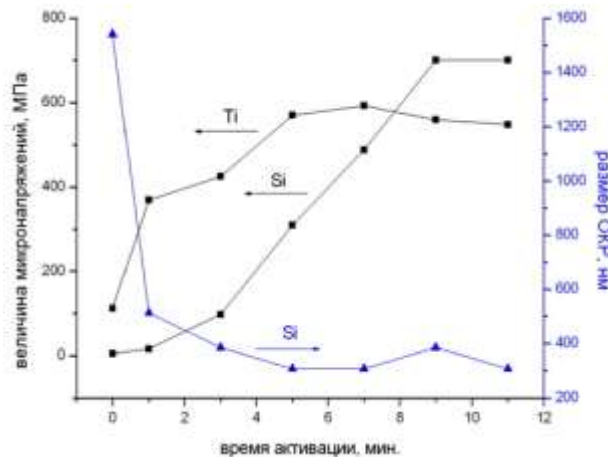


Рис. 2. Зависимость размера ОКР и величины микронапряжений Ti и Si от времени МА.

Уширение линий титана обусловлено только микронапряжениями, значит, размер ОКР для титана превышает 1 мкм. То есть, не происходит диспергирования частиц титана, что обусловлено высокой пластичностью материала. При временах активации более 5 минут величина микронапряжений достигает значения порядка 550 МПа, что хорошо соотносится с пределом текучести титана (480-580 МПа). Таким образом, максимальное значение накопленных при механической активации микронапряжений для титана близко к его пределу текучести.

Для кремния характер деформации имеет двухстадийный характер. До 3 минут МА размер ОКР уменьшается до 300 нм, дальнейшая активация не приводит к уменьшению размеров ОКР, то есть достигается предел диспергирования. На второй стадии, начиная с 3 минуты активации, наблюдается постепенное увеличение микронапряжений, достигающих величины порядка 700 МПа на 11 минуте активации. Таким образом, диспергирование Si наблюдается только на начальной стадии активации. При дальнейшей обработке происходит увеличение величины микронапряжений, при незначительном вкладе эффектов размера ОКР. Полученная максимальная величина микронапряжений в кремнии 700 МПа после 12 минут активации, характеризует прочность материала в микрообъеме и коррелирует с нижним значением предела прочности монокристаллического кремния (0.7-7 ГПа).

Интенсивность линий титана и кремния (рис. 1) существенно уменьшается при 11 минутах активации, что свидетельствует о значительной дефектности и аморфизации компонентов. Явление частичной аморфизации при МА связано с тем, что дефектные кристаллы имеют большую свободную энергию, чем аморфный материал, что делает образование последнего энергетически более выгодным [1]. Аморфизация компонентов в исследуемой системе 5Ti+3Si приводит к ускорению диффузионных процессов, и, при накоплении определенного уровня микронапряжений, к взаимодействию титана и кремния.

Таким образом, механическая активация смеси 5Ti+3Si оказывает значительное влияние на структурное состояние системы. При временах активации до 11 минут происходит деформация компонентов, накопление структурных дефектов, а также частичная аморфизация. Механическая активация повышает реакционную способность смеси 5Ti+3Si. При временах активации 12 минут и более система происходит твердофазная реакция синтеза после накопления в материале определенного количества напряжений второго рода.

Научный руководитель работы - Пономарев В.И.

Список литературы:

1. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Под ред. Е.Г. Аввакумова (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 19), Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009 г., 342 с.

ОСОБЕННОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ДИСИЛИЦИДЕ ТИТАНА

Комар О.М.

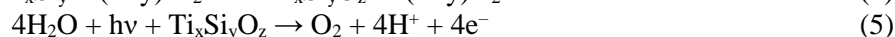
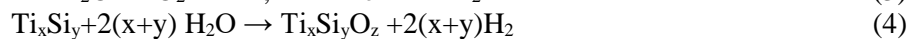
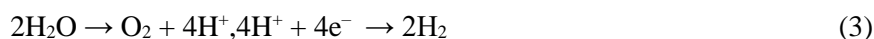
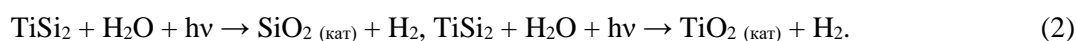
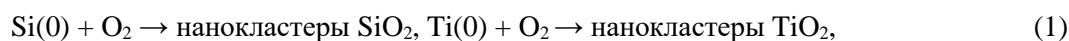
Республика Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, olga_komar@tut.by

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем фотокатализа является проблема поиска фотокаталитических систем на основе широкозонных полупроводников, активных под действием видимого света. Одним из перспективных направлений является использование дисилицида титана (TiSi_2), как недорого химически стойкого материала [1–3].

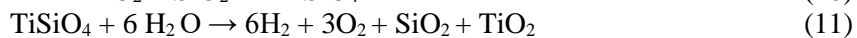
Поэтому целью работы было исследование фотокаталитических процессов при разложении воды на полупроводниковом дисилициде титана и изучение закономерностей самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана, как катализатора.

Каталитическое разложение воды на дисилициде титана, т.е., реакции расщепления связей с участием молекулы воды, необратимо в том смысле, что образование этих связей на катализаторе не является результатом только фотокатализа.

На первой стадии процесса разложения воды дисилицид титана играет роль фотокатализатора и обеспечивает образование малого количества водорода и такого количества кислорода, которое так необходимо для самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана по схеме:



В ходе этой фотокаталитической реакции оксидные самообразования титана и кремния, входящие в титаносилицидную группу, сначала переносятся на реакционный TiSi_2 , а затем на молекулу воды. Скорость фотокаталитической реакции обычно является «визитной карточкой» данного катализатора. Фотокаталитическая реакция является лишь толчком к самоорганизации ансамблей тетраоксисилицида титана на поверхности дисилицида титана к основной каталитической реакции – второй стадии эффективного разложения воды [4]. О чем свидетельствуют расчеты термодинамических параметров. Они показывают, что на поверхности дисилицида титана возможна каталитическая реакция самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана по следующей схеме:



Рассчитанные значения ΔG°_T для взаимодействий дисилицида титана с водой с образованием различных продуктов приведены на рис. 1.

Анализируя полученные данные можно констатировать, что самоорганизация ансамблей TiSiO_4 проходит через стадии образования оксидов титана и кремния на уроне всего лишь нескольких монослоев с последующим формированием ансамблей более сложного соединения TiSiO_4 . С точки зрения химического строения тетраоксисилицид титана построен из атомов кремния, титана и кислорода, соединенных в определенном порядке. Хотя имеется достаточно много материалов сочетающих титан, кремний и кислород с образованием плоских структур, только одно конкретное расположение этих элементов приводит к стабильной структуре. Атомы элементов входящих в состав тетраоксисилицида титана расположены в нем в гексагональной структуре. Одна из причин, по которой тетраоксисилицид титана так активен, заключается в том, что все три элемента, образующие тетраоксисилицид титана, имеют разные размеры атомов и разную длину связей между собой. В результате, стороны шестиугольников, образованных этими атомами не равны, что обеспечивает тетраоксисилициду титана уникальность свойств.

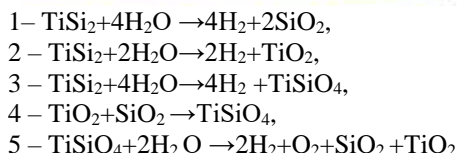
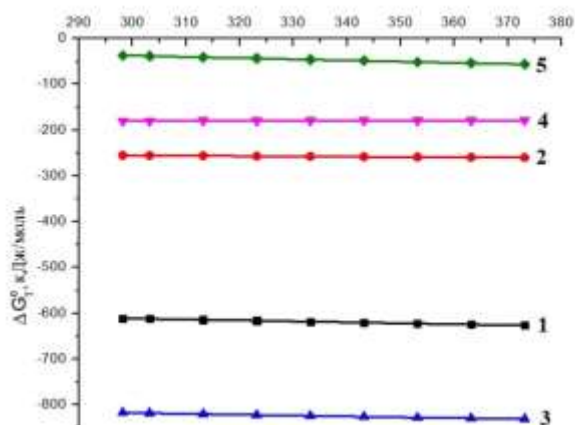
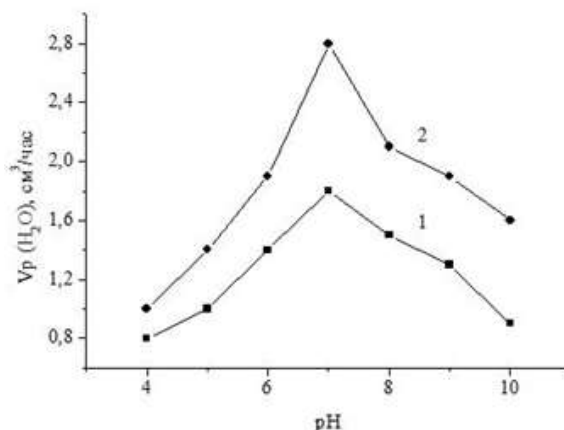


Рис. 1. Температурная зависимость ΔG°_T для каталитической реакции самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана.



1 – $T_{\text{воды}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 – $T_{\text{воды}} = 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Рис. 2. Зависимость эффективности реакции разложения в присутствии наноструктурированного твердого раствора дисилицида титана от pH воды

Скорость каталитического разложения воды зависит от количественного соотношения ее и катализатора. Если принять его постоянным, то эта скорость будет определяться лишь внутренним содержанием катализатора. Добавим, что как дисилицид титана, так тетраоксисилицид титана как катализаторы, обладают регуляторными механизмами, позволяющими изменять каталитическую активность в соответствии количественным выходом чистого водорода.

С другой стороны, имеет значение также ионизация воды. Иными словами, скорость катализируемой реакции обычно, как и в нашем случае, зависит от pH. Эта зависимость может быть различной, но обычно она характеризуется максимумом, расположенным в нейтральной области значений pH (pH=7) (рис. 2).

Таким образом, процесс разложения воды на дисилицид титановом фотокатализаторе происходит в два этапа. На первом этапе происходит медленный процесс разложения воды до водорода и кислорода с подкислением титана и кремния в составе дисилицида титана образующимся кислородом с нарастанием каталитических областей в результате самоорганизации нанокластеров катализатора TiSiO_4 .

Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику НИЛ 4.5 НИЧ БГУИР Ковалевскому Александру Адамовичу за помощь в подготовке материалов работы.

*Исследования выполнялись в рамках ГБЦ №14-3002.

Литература:

1. Kovalevskii A. A.[et al.]. Obtaining and Application Areas of Nanostructured Powders of Silicon and Titanium Disilicide // Engineering and Technology. 2015. Vol. 2, No. 2. P. 13–22.

2. Ковалевский А. А, Строгова А. С., Цыбульский В. В. и др. Наноструктурированный твердый раствор TiSi_2 как фотокатализатор разложения воды // Нано- и микросистемная техника, 2011, № 1, С. 26-30.

3. Комар О.М., Ковалевский А.А., Строгова А. С. Полупроводниковый дисилицид титана (Получение, свойства, использование). LAP Lambert Academic Publishing–2015.– 213.

4. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. Новосибирск, Наука, 1987.–537 с.

МЕХАНИЗМ САМООКИСЛЕНИЯ ВАНАДИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Комекова Н.М.

Республика Казахстан, РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК», erkej@mail.ru

Составляющая черносланцевой руды м. Курумсак это сложный многокомпонентный минеральный материал, включающий кварц 55-60%, карбонаты 20-25%, серицит 5-10%, антраксолит и пелитовый материал 5-7%, пирит 1-2%, также единичные зерна апатита, хлорита, эпидота, цоизита. По количественному содержанию в высших степенях окисления находится в порядке 40% ванадия, а остальное в низших [1-5].

Ранее предложенная нами технология двухстадийного выщелачивания ванадия [6] позволяет извлечь до 95% из черносланцевой руды месторождения Курумсак. Отличие данной технологии является ведение процесса без добавки при выщелачивании в автоклаве. На первой стадии атмосферного выщелачивания (температура 70 °С, кислотность-70 г/л, время -2 часа, Т:Ж=1:3) извлечение ванадия составляет 40%. После автоклавного выщелачивания (температура 140-160 °С, кислотность 120-140 кг/т, время -2 часа, Т:Ж=1:3). В данной статье рассмотрен механизм окисления ванадия в низших степенях под давлением, представлен результат рентгенофазового анализа исходной и кека после автоклавного выщелачивание.

Исходная руда и кек после выщелачивание исследовался рентгенофазовым анализом для выявления фазовых превращении в руде. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1а) основу исходных черных сланцев составляет кремнезем 71%, присутствуют доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -11.3%, мускавит $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ -5.6%, гибс $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ - 6.0% и барит – 5.4%. А кек после автоклавной обработки состоит из однородного кварца (рис. 1б).

Анализируя научно-техническую литературу [7-10] мы предположили несколько возможных механизмов окисления. Логика первого механизма состоит в том, что основная масса руды это кварц, как показано выше, а кварц в свою очередь состоит из кремний кислородных тетраэдров. Мы предполагаем [8], что при высоких давлениях и температуре кремний кислородный тетраэдр подвергается полимеризации, и перешел из $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в инертный радикал SiO_2 с выделением кислорода и энергии по следующему циклу (уравнения 1, 2):

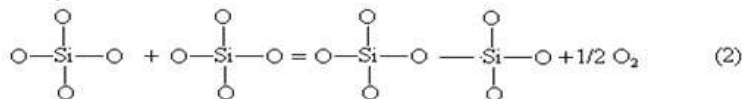
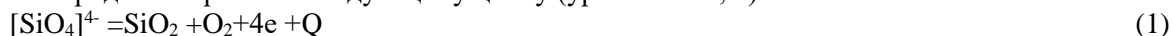


Рис. 1 (а) – Рентгенограмма исходной руды Курумсак

Рис. 1 (б) – Рентгенограмма кека после автоклавного выщелачивания руды Курумсака

В соответствие с этим основные особенности автоклавного выщелачивания упорных забалансовых руд под давлением с использованием железа может происходить следующем образом, схематически химизм процесса автоклавного выщелачивания ванадия можно описать следующими уравнениями:



Также процесс окисления возможен при разложении серной кислоты в серный ангидрид и воду. Кроме того, можно предположить, что в автоклаве следы органики доразрушаются выделяя монооксид углерода. Известно, что SO_2 газ в присутствии сильного восстановителя является окислителем ванадия. Сернистый ангидрид может быть предположительным окислителем в автоклаве.

Приведенные механизмы могут каждой по отдельности быть основным окислителем ванадия, и также возможно их совокупное воздействие на окисления ванадия и других ценных компонентов.

Использованные источники:

1. Комарницкий Б.Е. Отчет о поисково-оценочных работах, проведенных на Баласаускандыкском месторождении кремнисто-ванадиеносных сланцев в 1971-1973 гг.

2. Анкинович Е.А., Анкинович С.Г. Отчет Казахстанского государственного геологического управления «Каратауское месторождение ванадия и урана по работам 1942-1947гг.». Алма-Ата, 1947г.

3. Komekovs N.M., Kozlov V.A., Shayakhmetova R.A. Acid leaching of vanadium from black shales of Big Karatau- Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences, 2016. Issue 2 p. 1973-1982

4. Патент RU 2374344.. Способ переработки ванадийсодержащего сырья / Батракова Л.Х., Бриджен Н.Д., Кузнецов А.Ю и др. 27.11.2009.

5. Komekovs N.M., Kozlov V.A., Zhunusova G.Zh., Zhumakynbai N.The role of silicates at forming covers of the earth and hypergenic crust. - Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences, 2015. Issue 5 p. 12-19

6. Патент РФ №2493273 Способ переработки черносланцевых руд / Школьник В.С., Жарменов А.А., Козлов В.А. и др.; опубл. 20.09.2013.

7. Аймбетова И.О. Разработка технологии производства оксида ванадия из черных сланцев Большого Каратау / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук – Алматы. - 2010. - С. 126

Выражение благодарности: Журинову М.Ж., д.х.н., президент Национальной Академии Наук РК; Козлову В.А., д.т.н, профессор Казахского научно-исследовательского технического университета им. К.И.Сатпаева.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ ПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ

Корзун К.А.

Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, kristin.korzun@gmail.com

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем энергетики является проблема поиска светопоглощающих покрытий для солнечных панелей на основе дешевых и доступных природных материалов, активных под действием всего спектра солнечного излучения. Такие материалы привлекают внимание, благодаря возможности их широкого практического применения, в частности, к проблемам защиты окружающей среды, преобразования световой солнечной энергии в тепловую, химическую и электрическую, а также для создания ионисторов. Одним из перспективных направлений является поиск и использование материалов на основе углерода для солнечных панелей, как недорогих и химически стойких материалов.

Цель настоящей работы – исследование физико-химических особенностей создания поглощающих материалов на основе углерода для солнечных панелей.

Нами установлено, что процесс создания таких материалов сложен и многоаспектен, зависит от очень большого числа факторов, вклад которых меняется в зависимости от условий очистки и измельчения угля. Его основная задача – управление химическими реакциями путём изменения размера, размерности, химического состава и морфологии исходного каменного угля. Очищенный и измельченный до наноразмеров каменный уголь, есть не что иное, как углерод с незначительным (до 1%) содержанием водорода. Обладая высокой поглощательной способностью (коэффициент поглощения 0,998) и низкой теплопроводностью (~ 0,02 Вт/мК), такой уголь может стать альтернативой дорогостоящим материалам – черным никелю и хрому, оксидам меди и других металлов, которые используются в качестве поглощающего и теплоудерживающего покрытия в солнечных панелях. Для такого угля характерны высокая удельная поверхность (согласно расчетам 2200-2400 м²/г) и хорошая возможность создания суспензий как с водой, так и с аполлярными растворителями, хорошее сцепление с различного рода подложками в процессе распыления, цетрифугирования и покраски стандартными методами. Это и обуславливает его перспективность в качестве поглощающего теплоудерживающего покрытия для солнечных панелей.

Как оказалось, изменение физико-химических свойств наноструктурированных функциональных материалов на основе очищенных и измельченных углей диктуется наличием достаточно большой доли «поверхностных атомов» и, соответственно, значительным вкладом энергии границы раздела в термодинамические характеристики системы в целом. В ряде случаев

происходят изменение относительной стабильности модификаций ультрадисперсных фаз, с различной, иногда не существующей в объемном состоянии, кристаллической структурой, формирование агломератов или агрегатов наночастиц, изменение механизма или кинетики реализации топочимических реакций. Установлено, что преимущественно материал на основе углерода состоит из наночастиц, ковалентно связанных друг с другом.

В данной работе наноструктурированные с размерностью частиц 10-70 нм материалы на основе углерода были получены из коксованных и активированных углей в процессе механохимической активации. Из них готовились суспензии с динамической (структурной) вязкостью 0,4-1,3 Па·с с водой и аполярными растворителями.

Термодинамическая возможность закрепления аполярных реагентов на поверхности нанообъектов с различной степенью полярности определяется в общем случае конечным выигрышем энергии за счет разницы энергий поверхностей раздела аполярный реагент – вода, аполярный реагент – твердое вещество и твердое вещество – жидкость до и после закрепления капелек реагента на минеральной поверхности. Очевидно, выигрыш энергии будет тем больше, чем больше аполярность и гидрофобность минеральной поверхности, а максимум адсорбции молекул аполярных реагентов должен совпадать с областью нулевого заряда поверхности. Это позволяет экранировать поверхность наночастиц, препятствуя их коагуляции в положении ближнего и дальнего энергетического минимумов. Установлено, что высокая поверхностная энергия аполярных реагентов на границе с водой ($\sigma > 35-50$ мДж/м²) не исключает возможности слипания частиц за счет взаимодействия самих адсорбционных слоев реагента. В связи с тем, что поверхность капель аполярных реагентов практически электронейтральна, то величина расклинивающего давления, возникающего между сближающимися омасленными аполярным реагентом частицами, будет определяться в основном молекулярной и структурной составляющими. Экспериментально установлено, что в прослойках, ограниченных гидрофобными поверхностями, возникает ориентация молекул воды параллельно поверхности. Такое расположение молекул воды приводит к снижению плотности поверхности фаз и повышает подвижность молекул в тангенциальном направлении. Последнее можно интерпретировать как снижение вязкости граничных слоев, что важно при создании поглощающего теплоудерживающего покрытия в солнечных панелях.

Ключом к успешному получению поглощающих теплоудерживающих покрытий для солнечных панелей послужил опыт, накопленный в области диспергирования углей при создании кремнийорганиководугольного топлива (КОВУТ) [1-3]. Нами установлено, что наиболее эффективные неорганические и органические растворители характеризуются значением поверхностной энергии, близким к величине поверхностной энергии угля. Поскольку энергии поверхности исходного коксованного и активированного углей и измельченного до наноразмеров материала на основе углерода близки, то растворители хорошо диспергирующие угли, хорошо диспергируют и материал на основе углерода, полученный в результате их механохимической активации. Эксперименты подтвердили также, что поверхностно-активные вещества и стабилизаторы, применяемые в случае углей, оказались эффективными и для материалов на основе углерода, полученных в результате механохимической активации углей. Диспергирование проводилось в результате ультразвуковой обработки измельченного материала в реакционной среде. Завершающим этапом было центрифугирование смеси для отделения крупных частиц порошка.

Для создания поглощающих теплоудерживающих покрытий для солнечных панелей суспензии наносились на плоские металлические (нержавеющая сталь, алюминий, никель, медь) панели, с которыми они связывались лишь слабыми ванн-дер-ваальсовыми взаимодействиями, что позволило получить поглощающие теплоудерживающие покрытия и создать панель для измерения поглощающих и тепловых характеристик материала. Впервые было показано, что материал на основе углерода, полученный в результате механохимической активации очищенных коксованных и активированных углей обладает уникальными поглощающими и тепловыми свойствами. Полученные покрытия для лучепоглощающей поверхности солнечного коллектора имели коэффициент поглощения 0,998 в области коротковолнового солнечного излучения < 2 мкм, низкую излучательную способность в инфракрасной области > 2 мкм, стабильную величину степени селективности, способность выдерживать кратковременный перегрев поверхности, хорошей коррозионной стойкостью. Они оказались совместимыми с такими материалами основы как медь, никель, хром и алюминий.

Наиболее актуальным вопросом химии материалов на основе углерода для солнечных панелей является возможность контроля и тонкой регулировки свойств очищенных и измельченных до наноразмеров коксованных и активированных углей – их размерности, содержания в них

посторонних примесей. Для проведения стехиометрических реакций с поверхностью панели представляет интерес создание близких по гранулометрическому составу углеродподобных материалов с повышенной реакционной способностью. Существует проблема разделения материалов на основе углерода по их размерности. В связи с этим одной из первоочередных задач на данный момент остается разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза материалов на основе углерода и его суспензий, позволяющих получать солнечные панели любых размеров.

Автор выражает благодарность научным руководителям Ковалевскому Александру Адамовичу и Котову Дмитрию Анатольевичу за помощь в подготовке материалов работы.

Источники информации:

1. Ковалевский А.А. Особенности диспергирования бурых углей с добавками наноразмерных порошков кремния // Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Строгова А.С., Цыбульский В.В., Шевченко А.А.// Материалы. Технологии. Инструмент- 2013.- Т.18, №1. - С.46-51/

2. Корзун К. А. Структурно-химические превращения бурых углей с добавками наноразмерных порошков кремния при диспергировании // К.А. Корзун, А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, В.А. Лабунов, В.В. Цыбульский // Материалы X Международной научной конференции «Молодежь в науке-2015» (Минск, 1-4 декабря 2015 г.) – Минск, 2015-265 с.

3. Корзун К.А., Ковалевский А.А., Лабунов В.А. Структурные преобразования углей для нанотоплива / ПОЛИКОМТРИБ-2015: Тезисы докладов международной научно-технической конференции – Гомель: ИММС НАНБ, 2015.-с121.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МАГНИТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПРИ СОЗДАНИИ РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Краев И.Д.

Россия, ФГУТ "ВИАМ" ГНЦ РФ, nikel1311@mail.ru

В настоящее время возрастает необходимость получения высокоэффективных радиотехнических материалов и покрытий, работающих в широком диапазоне частот, и обладающих малой удельной плотностью. Данные материалы находят широкое применение в решении задач по защите летательных аппаратов от действия сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных волн, и для обеспечения электромагнитной совместимости бортового радиоэлектронного оборудования и антенных систем. Как правило, радиотехнические покрытия представляют собой диэлектрическую матрицу с низкими значениями диэлектрической проницаемости, обладающую высокими значениями адгезии к подложке, и функциональный наполнитель. В качестве функционального наполнителя широкое распространение получили порошки металлов входящих в триаду железа (Fe, Ni, Co) и их сплавов, обладающих высокими значениями магнитной проницаемости.

Частотная зависимость магнитной проницаемости в СВЧ диапазоне определяется следующими физическими механизмами: резонансом доменных границ, ферромагнитным резонансом и скин-эффектом на проводящих включениях. Соотношение между вкладом от этих механизмов зависит от формы, размера, состава и концентрации включений, частоты и многих других факторов. На основании проведенных экспериментов можно отметить, что на частотах превышающих 2 ГГц магнитные свойства обусловлены скин-эффектом и определяются размером частиц порошков.

На фоне значительного скин-эффекта изменения связанные с ферромагнитным и доменным резонансом не различимы. Известно, что действительные части магнитной и диэлектрической проницаемости тем выше, чем больше доля частиц несферической формы.

Как правило, промышленно полученные магнитные порошки металлов имеют сферическую форму и размер более 5-10 мкм. Для проведения исследований по влиянию дисперсности функционального наполнителя на радиотехнические характеристики композита, данные порошки были взяты за основу. В частности, в ряде работ использовался порошок карбонильного железа. Путем проведения высокоэнергетического помола данного порошка в бисерной мельнице замкнутого контура в жидкой среде были получены тонкодисперсные частицы различной морфологии. С увеличением числа несферических частиц наблюдался рост действительных частей

магнитной и диэлектрической проницаемостей. Пиковые значения действительных частей соответствовали композиту, содержащему порошковые частицы пластинчатой формы. С использованием векторного анализатора цепей Agilent N5230C с рупорной антенной были измерены коэффициенты отражения (КО) в частотном диапазоне от 2 ГГц до 12 ГГц исследуемых экспериментальных образцов, наполненных частицами различной морфологии. Удельная плотность образца наполненного частицами пластинчатой формы, по значению на 40% была ниже удельной плотности образца, содержащего сферические частицы, однако КО указанных материалов при равных толщинах практически не отличались во всем частотном диапазоне.

Результаты проведенной работы свидетельствуют о значительном влиянии морфологии и размера функционального наполнителя на радиотехнические характеристики композиционного материала. Использование несферических магнитных порошков размером не более 500 нм позволило снизить его массогабаритные характеристики и расширить рабочий диапазон радиотехнического материала. В промышленных масштабах получение данных порошковых частиц возможно за счет проведения высокоэнергетического помола на бисерной мельнице с объемом размольной камеры более 50 л. Еще к одному из перспективных способов промышленного получения высокодисперсных порошковых частиц относится метод электрического взрыва металлических проволок в инертных средах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №15-38-20717 мол_а_вед (Установление зависимостей природы и морфологии матрицы и наполнителей на комплекс акустических и радиотехнических характеристик, с целью создания новых гибридных функциональных материалов, сочетающих радиопоглощающие и звукопоглощающие свойства).

Выражаю благодарности своему научному руководителю Юркову Г.Ю., д.т.н., профессору РАН, а также Говору В.А., к.х.н., НОЦ Нанотехнологии «НИУ «МЭИ», Яворовскому Н.А., к.т.н., заведующий лабораторией № 12 ИФВТ НИ ТПУ, Попкову О.В., к.х.н., Беляеву А.А.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

Крашенинников М.А.

*Россия, Самарский государственный архитектурно-строительный университет,
vsadnikisfatuma@mail.ru*

Термин «лазерная сварка» (Laser Welding) применяется при осуществлении процессов объединения керамических зёрен в монолитный объект посредством лазерного воздействия. Аналогичная технология лазерного воздействия применяется, в основном, для металлов, реже – металлокерамики, и называется, в силу специфики процесса соединения металлических зёрен, лазерным наплавлением (Laser Melting).

Известен синтез метал-оксидной керамики по технологии SLS (Selective Laser Sintering) и SLM (Selective Laser Melting): ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и другие. Используются изделия в основном для синтеза изделий ракетно-космической и авиационной промышленности, для изготовления форсунок, лопастей газотурбинных двигателей и других сложных деталей, подвергаемых мощным тепловым воздействиям.

Использование в качестве расходного материала для лазерного синтеза изделий силикатного порошка имеет ряд преимуществ: доступность сырья, относительная дешевизна сырья и изделий, химическая стойкость, теплостойкость. Лазерный синтез позволяет сократить долю брака изделий, позволяет получать сложные изделия с меньшими трудозатратами, позволяет получать тонкие, ранее недоступные изделия из керамики. Перспективным направлением синтеза изделий для силикатной керамики является корпусные элементы, элементы композиционных материалов, электроника. Ещё одним преимуществом является гладкая поверхность – керамика оплавляется по краям, в отличие от металлов.

Недостатком является сложность использования лазера – необходимы тонкие настройки параметров лазерного синтеза, подбор составов и внутренней нано- и микроструктуры частиц порошкового расходного материала. Синтез прочной керамики возможен благодаря направленной кристаллизации фаз с увеличением количества расплава [3]. Однако для лазерного синтеза наноструктурированной керамики необходимо также учитывать кристаллизацию нанофаз [4], которая усиливает керамическую массу на границах зёрен внутри расплава [1].

Технически доступным является сварка алюмосиликатной керамики, основу которой составляют такие минералы, как муллит, кордиерит, корунд и их модификации и аллотропии.

Для определения точных параметров лазерного синтеза алюмосиликатной керамики необходим чувствительный и точный аналитический прибор, методика сбора и обработки данных [5]. Дифференциальный термический анализ позволяет зафиксировать фазовые превращения и определить тенденцию структурных изменений в материале [2], а с приложением изотермического дискретного сканирования – позволяет получать карту по исследуемой характеристике материала – плоскость изменения исследуемой характеристики (например, прочности) на площади изотермических дискретных сечений [7].

Примером, подтверждающим необходимость тонких настроек лазерного синтеза керамики и применения при исследованиях такого синтеза комбинации методов ИДС-ДТА [6], служит исследование влияния добавки модификатора в глинистое сырьё для получения клинкерного кирпича на легкоплавких глинах [3]. Для исследования применено сочетание методов термографии и изотермического дискретного сканирования по результатам определения прочности [3], с приложением секторного анализа, метода секущей вертикали [7] и совмещения данных [4].

По результатам исследования, на диапазоне обжига 1000-1100°C с шагом в 10°C получены данные прочности образцов [3]. Пиковая прочность образцов из глины составила 40 МПа, из модифицированной глины – 60 МПа. При уменьшении шага сканирования зафиксированы скачки прочности в 70 и 100 МПа [3], что свидетельствует о наноразмерных эффектах, происходящих при спекании глиняной массы [4].

Структуризация кристаллических сеток в керамической массе управляема благодаря введению малого количества модификатора и на узких температурных диапазонах спекания. Микрoхимическая и тонкотемпературная составляющая процесса справедливы и для лазерного наплавления (сварки) алюмосиликатной керамики.

Автор выражает благодарность научному руководителю доц. Дорошко Геннадию Павловичу и коллеге: Бочарову Николаю Михайловичу.

Список используемой литературы:

1. Дорошко, Г. П. Введение в температурный анализ свойств материалов / Г. П. Дорошко. – Самара: Самарск. гос. арх.-строит. ун.-т., 2007. С. 94-172.

2. Дорошко, Г. П. Доверительное оценивание дифференциально-термического анализа KNO₃ по ТМА / Г. П. Дорошко, А. С. Трунин, П. В. Косинский. // Актуальные проблемы современной науки: труды 14-й международной конференции. Часть 8. Физическая химия, физико-химический анализ. 2013. С. 52-57.

3. Крашенинников М. А. Оптимизация обжига клинкерного кирпича с помощью приложения дифференциального термического анализа // Традиции и инновации в архитектуре и строительстве: материалы 72-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2014 года СГАСУ. – Самара. 2015. С.1446-1448

4. Крашенинников М. А. Определение параметров наноэффектов методом сканирования прочности // Традиции и инновации в архитектуре и строительстве: материалы 73-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2015 года СГАСУ. – Самара. 2016.

5. Дорошко, Г. П. Феномен стационарности по данным ДТА реперных веществ после изовыдержки при различных температурах/ Г. П. Дорошко, А. С. Трунин, П. В. Косинский. // Актуальные проблемы современной науки: труды 14-й международной конференции. Часть 8. Физическая химия, физико-химический анализ. – Самара. 2013. С. 58-62.

6. Дорошко, Г. П. Прогнозирование свойств материалов по сводной диаграмме плотности образующих веществ. Современные металлургические материалы и технологии (СММТ,13): труды международной научно-технической конференции – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2013. – с.695-701.

7. Бочаров Н.М., Крашенинников М.А. Комбинация ИДС-ДТА при прогнозировании и анализе динамики изменения твёрдости алюминий-литиевого сплава 1420. Современные тенденции развития науки и технологий: материалы 13-й международной научно-практической конференции – Белгород: Изд-во ИП Ткачёва Е.П., 2016.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ

Кузьмина В.О.

Россия, Воронежский государственный технический университет, vk15011991@mail.ru

Методом химической конверсии $(C_3H_8)_{0.2}(C_4H_{10})_{0.8}$ на поверхности пластин кремния при активировании процессов синтеза излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (диапазон длин волн 0,2-1,2 мкм) получены тонкие пленки алмазоподобного углерода. Методами ДБЭ и ПЭМ исследована субструктура углеродных пленок.

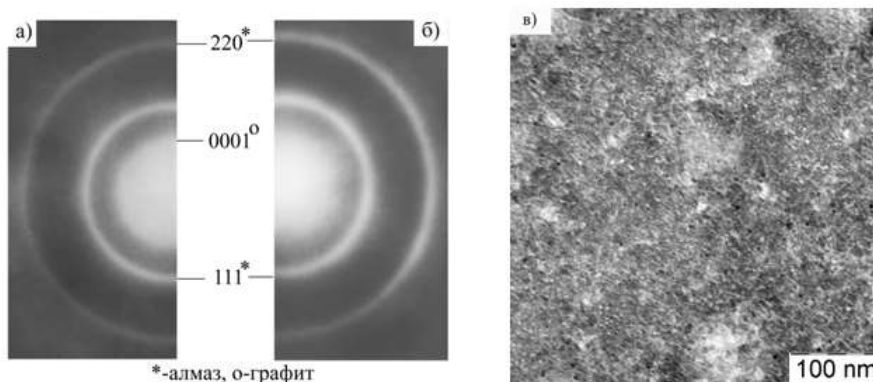
Введение. В настоящее время нанокристаллические алмазные пленки рассматривают как новый материал с большим потенциалом использования в трибологии, электрохимии, электронных и оптоэлектронных устройствах и медицине [1, 2]. Синтез алмазоподобных углеродных пленок, как правило, осуществляют в сильно неравновесных условиях. В частности для синтеза пленок алмазоподобного углерода широко применяются методы химического осаждения углерода из газовой фазы на поверхность подложек, в которых для стимулирования зародышеобразования алмазов используют энергию электронного или ионного облучения [3]. В тоже время исследования последних лет показали высокую эффективность в синтезе тонких пленок различных материалов импульсной фотонной обработки (ИФО) излучением мощных ксеноновых ламп [4].

Цель данной работы показать потенциальную возможность синтеза тонких пленок алмазоподобного углерода путем конверсии углеводородов из газовой фазы на подложке кремния при ИФО.

Методика эксперимента. Синтез пленок алмазоподобного углерода проводили методом химической конверсии углерода из газовой среды $(C_3H_8)_{0.2}(C_4H_{10})_{0.8}$ при давлении около $2 \cdot 10^4$ Па на поверхность пластины (001)Si толщиной 450 мкм под действием излучения ксеноновых ламп (диапазон длин волн 0,2-1,2 мкм) с плотностью энергии поступающей на образец ($E_{и}$) в диапазоне от 180 до 240 Дж·см⁻² в течении от 2 до 3 с. Фазовый состав и субструктуру образующихся пленок исследовали методами ПЭМ и ДБЭ на электронных микроскопах Karl Zeiss "Libra-120" и ЭМВ – 100БР. Прямую и обратную температурную зависимость сопротивления гетероструктур снимали по двухточечной схеме на вакуумной установке с давлением не хуже $5 \cdot 10^{-3}$ Па в диапазоне температур от 300 до 900 К.

Результаты эксперимента. На рис.1 представлены электронограммы до и после снятия температурных зависимостей сопротивления (б, а), светлопольное и темнопольное ПЭМ-изображения синтезированной пленки (в, г), а так же кривые прямой и обратной температурной зависимости сопротивления (д). Анализ электронограмм показал, что полученные пленки имеют аморфно нанокристаллическую структуру. Дифракционные максимумы на электронограмме от исходной пленки соответствуют нанокристаллической алмазной фазе. Относительно высокий фон диффузного рассеяния свидетельствует о присутствии в составе пленки аморфной фазы. Размер нанокристаллов алмазоподобной фазы, оцененный по ПЭМ-изображениям, распределен в диапазоне от 2 до 6 нм. Средний размер зерна, определенный по ширине дифракционных максимумов составляет 3,5 нм.

Таким образом, установлено, что синтез пленок алмазоподобного углерода возможно проводить методом химической конверсии углерода из газовой среды на поверхность пластины (001)Si под действием излучения ксеноновых ламп. Пороговое значение плотности энергии $E_{и}$, необходимое для синтеза алмазоподобных пленок углерода на кремниевой пластине (450 мкм) при давлении пропан-бутановой смеси $2 \cdot 10^4$ Па составляет 240 Дж·см⁻².



*-алмаз, о-графит

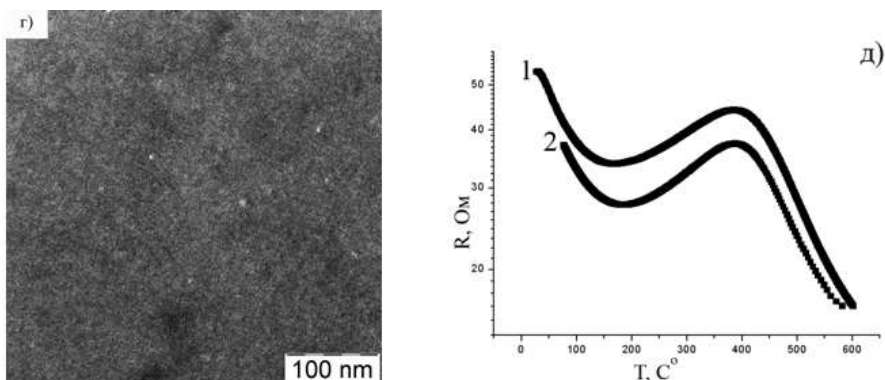


Рис.1 Электроннограммы до (б) и после (а) снятия температурных зависимостей сопротивления, светлопольное (в) и темнопольное (г) ПЭМ-изображения и кривые прямой (1) и обратной (2) температурной зависимости сопротивления (д)

Аморфно-нанокристаллическая структура алмазоподобных пленок углерода хорошо согласуется с поведением прямых и обратных температурных зависимостей сопротивления гетероструктур пленка углерода-Si (рис.1д). Волнообразный характер зависимости $R(T)$ характерен для легированного кремния, однако присутствие проводящей составляющей углеродной пленки на их поверхности понижает значение сопротивления гетероструктуры. Более низкое значение сопротивления для обратного хода $R(T)$ свидетельствует о частичной графитизации алмазной фазы по достижении 900 К, что подтверждается появлением на электронограмме кольца 0001 графита (рис.1а).

Литература:

1. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И. Пленки алмазоподобного углерода. – Харьков.: ИПП “Контраст”, 2006. – 344 с.
2. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы: применение в электронике // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2007. – № 4. – С. 58-67.
3. Б.В. Спицын, А.Е. Алексенко. Химическая кристаллизация алмаза и нанесение алмазных покрытий из газовой фазы // Защита металлов, 2007, т. 43, №5, С. 456-474.
4. Ievlev V.M. Activation of solid-phase processes by radiation of gas-discharge lamps / V.M.Ievlev // Russian Chemical Reviews 2013.- V.82.- No.9.- P.815-834

Выражение благодарности: доценту кафедры физики ВГТУ Солдатенко С.А., студентам ВГТУ Рымовой К.А., Телковой С.Е.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ИЗ СПЛАВА Cu(68.4%)Ni(30%)Fe(1.6%)

Маклаков А.С.

Россия, МГУ имени М.В.Ломоносова, maklakov.alexandro@gmail.com

Сплавы медь-железо представляют большой интерес для исследователей, поскольку на них может быть получена совершенная биаксиальная кубическая текстура, близкая к монокристалльной {100}. При этом, медные сплавы немагнитны и, как правило, дешевле, чем никелевые. Использование железа в качестве легирующего элемента в медных сплавах связано также с упрочняющей способностью этой добавки. Ленты-подложки из сплавов на основе меди с кубической текстурой рекристаллизации могут быть использованы для нанесения многослойных функциональных композиций, в том числе в конструкции высокотемпературных сверхпроводников второго поколения (ВТСП).

ВТСП выпускают в виде протяжённых плоских лент. В качестве подложки используют металлические ленты, на которые наносят вещество-сверхпроводник. Между подложкой и сверхпроводником создают буферный слой, предотвращающий окисление и массоперенос между подложкой и активным слоем. Структура подложки и буферных слоёв определяют электрофизические характеристики материала в целом. Поэтому важно получить качественный материал на как можно более ранней стадии – на стадии изготовления подложки. Поэтому в своей

работе по изготовлению ВТСП мы решили начать с самой первой стадии – с получения металлической ленты. Для этого в институте физики УрО РАН был выплавлен тройной сплав Cu(68.4%)Ni(30%)Fe(1.6%). Его ковали в прутки при нагревании, затем отжигали для снятия напряжения, остужали и выполняли холодную прокатку. Уже полученная лента поступила к нам, и мы изучали ее кинетику кристаллизации, варьируя температуру и время отжига в вакуумной печи.

Для характеристики металлической ленты использовали растровую электронную микроскопию. Анализировали размер зерен в зависимости от условий термообработки. В проделанной работе удалось оценить интервалы первичной и вторичной кристаллизации, а также определить константы скорости этих процессов.

Выражение благодарности:

1. руководителю к.х.н., м.н.с. Харченко А.В., консультанту к.х.н., доц. Григорьеву А.Н.;
2. РФФИ за поддержку посредством гранта №16-03-00981 на тему «Закономерности твердофазной эпитаксии при кристаллизации аморфных оксидных пленок».

СИНТЕЗ НАНОНИТЕЙ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

Маркова Н.П.

Россия, Петрозаводский государственный университет, khomlyk@mail.ru.

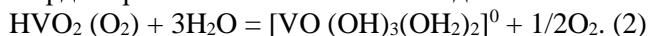
В диоксиде ванадия наблюдается фазовый переход металл-диэлектрик (ФПМД) при температуре около 68°C, что позволяет использовать пленки VO₂ в различных устройствах электронной техники. Использование этого уникального материала в виде нанонитей открывает перспективы миниатюризации устройств и придания им новых свойств.

В работе ставилась цель получить нанонити диоксида ванадия методом электроспиннинга и исследовать их свойства.

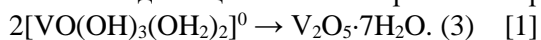
Прекурсор для синтеза нанонитей готовился с применением перекиси водорода [1]. Стехиометрическое количество порошка пентаоксида ванадия растворяли в перексиде водорода при температуре 2-7°C. Данный интервал температур является оптимальным для получения устойчивого раствора пероксидных соединений и сохранения высокой реакционной способности пероксида водорода [1]. При этом происходит образование красно-коричневой монопероксованадиевой кислоты по реакции:



Полученный раствор пероксидных соединений медленно нагревали до 60-80°C. При нагревании пероксованадиевая кислота разлагается с образованием нейтрального гексакоординированного комплекса ванадия:



После конденсации этого нейтрального прекурсора система переходит в гель V₂O₅·nH₂O:



Органический полимер – поливинилпирролидон (C₆H₉NO)_n (PVP) добавлялся до этапа конденсации геля после прекращения выделения кислорода (реакция 2). Полимер необходим для вытягивания нитей методом электроспиннинга. Полученную смесь перемешивали на воздухе при комнатной температуре и помещали в установку для электроспиннинга [2].

Нанонити получали с помощью шприцевого насоса NE-300 («NewEra» SyringePumpNE-300). В установке использовался медицинский шприц с диаметром иглы 0,7 мм. В качестве коллектора использовалась алюминиевая фольга, расположенная на расстоянии 10-12 см от иглы. Между иглой шприца и подложкой создавалась разность потенциалов 15-18кВ. Скорость подачи жидкости варьировалась в диапазоне от 0,3 – 0,5 мл/ч.

Полученные нити подвергались отжигу в термовакуумной печи OTF-1200X в два этапа: сначала на воздухе при температуре 400°C в течение 60 минут для выжигания PVP, затем в атмосфере аргона (500°C) для восстановления до диоксида ванадия и кристаллизации. Фотографии нитей, полученные с помощью электронного микроскопа HITACHI SU1510, приводятся на рис. 1. Диаметр синтезированных нитей колеблется в диапазоне 300-400 нм.

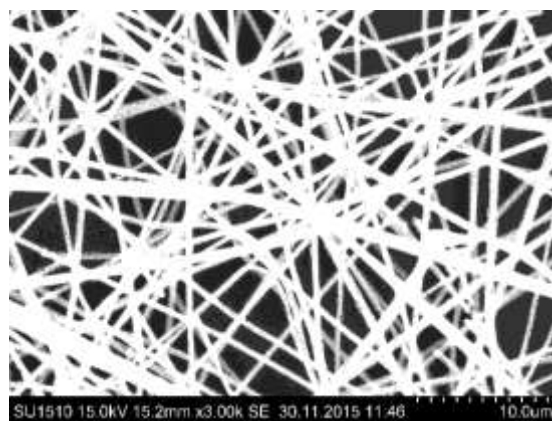


Рис.1. Фотография нанонитей после отжига

Для оценки удаления PVP после первого этапа отжига был исследован элементный состав нанонитей с помощью микроскопа HITACHI SU1510 со встроенным энергодисперсионным анализатором модели 4495B-1UES-SN (табл.1) и произведен термогравиметрический анализ, показавший потерю 80% массы волокон во время отжига (рис. 2а). Оба метода подтвердили отсутствие PVP в образце после первого отжига.

Таблица 1

Элементный состав нанонитей

Элемент	C	N	O	V
До отжига, Atom %	39.42	22.68	34.80	3.10
После отжига на воздухе, Atom %	4.34	-	65.78	29.88

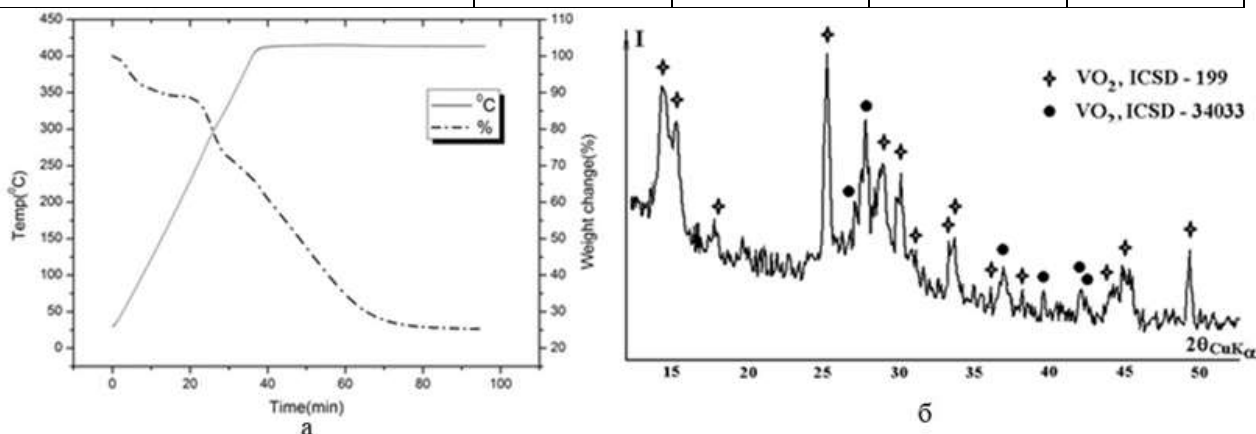


Рис.2. Термогравиметрический анализ нанонитей после первого отжига (а) и РФА после второго отжига (б)

Рентгеновский дифракционный анализ после второго этапа отжига показал, что происходит образование метастабильных кристаллических фаз, однако сохраняется и аморфная фаза. Кристаллическая составляющая образуется из двух фаз диоксида ванадия: моноклинного VO_2 с периодами элементарной ячейки $a=12.03(10) \text{ \AA}$, $b=3.693(10) \text{ \AA}$, $c=6.42(5) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=106.1(1)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ и моноклинного VO_2 с периодами элементарной ячейки $a=5.7517(30) \text{ \AA}$, $b=4.5378(25) \text{ \AA}$, $c=5.3825(25) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=122.646(96)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ (периоды элементарных ячеек приведены для эталонных фаз, номера карточек в базе данных ICSD - 199 и 34033, соответственно).

Оценивая ВАХ (рис. 3а) и температурную зависимость сопротивления нитей (рис. 3б), можно заключить, что в температурном интервале 65 – 70°C в них происходит фазовый переход.

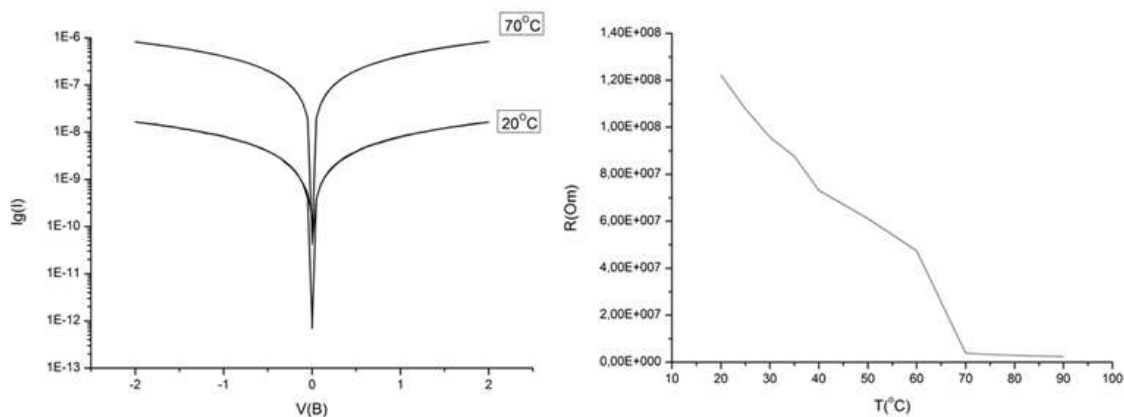


Рис.3. Вольтамперные характеристики (а) и температурная зависимость сопротивления (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/154 в сфере научной деятельности (проект № 1426) и Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012-2016 г.

Выражение благодарности: д.ф-м.н. Пергамент Александр Лионович, к.ф-м.н. Березина Ольга Яковлевна.

1. Г.С. Захарова. Интеркалаты оксидов ванадия и нанотрубулены на их основе: синтез, строение, свойства. Автореф. дисс. ...канд. физ.-мат. Наук. Екатеринбург, 2007.

2. О.Я.Березина, Д.А.Кириенко, Н.П.Маркова, А.Л.Пергамент. Синтез микро- и нанонитей пентаоксида ванадия методом электроспиннинга. ЖТФ. Том 85. Выпуск 9. Стр. 105 - 110. (2015)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$

Мельникова А.А.

Россия, ФГАОУ ВО Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, anna.melnikova13@yandex.ru

Каталитическое сжигание метана является в настоящее время одним из наиболее перспективных методов для выработки электроэнергии. Данная технология привлекательна главным образом из-за возможности снижения температуры сгорания, существенно сокращая выбросы NO_x , CO и несгоревших углеводородов, так как метан является не только основным компонентом природного газа как экономичного источника энергии, но и присутствует во многих выбросах, требующих дальнейшей переработки для предотвращения загрязнения окружающей среды. Каталитическое окисление метана применяется в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), однако, прежде чем данная технология может быть применена на производстве, необходимо решить ряд технических трудностей, связанных с тем, что традиционные материалы анодов для ТОТЭ обладают низким угольным сопротивлением и дезактивируются в присутствии серы.

Сложные оксиды с общей формулой $A_2MMoO_{6-\delta}$ ($A = Sr, Ba$; $M = Mg, Ni, Fe, Mn$) признаны весьма перспективными анодными материалами для среднетемпературных ТОТЭ. Установлено, что оптимальным набором физико-химических свойств обладает состав $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$. В связи с этим, перед настоящим исследованием были поставлены задачи по изучению влияния условий синтеза $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$, в частности, влияние количества добавляемого органического реагента, на протекание реакции пиролиза, а также на фазовый состав получаемого продукта.

В настоящей работе синтез $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$ осуществляли ПВС-нитратным методом. Исходные реагенты $SrCO_3$, MgO , $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ растворяли в азотной кислоте, а затем добавляли органическое топливо (ПВС) в количестве 0.5, 1.0, 1.5 моль %. В целях разработки оптимальной методики синтеза были проведены эксперименты по измерению температуры пиролиза и состава газов, исходящих при горении, в зависимости от количества введенного в раствор прекурсоров полимера. Температуру, развивающуюся во время пиролиза, измеряли ИК-термометром. Состав выделяющихся газов исследовали с помощью электронного газоанализатора в фарфоровой чашке непосредственно во время пиролиза. Использованный в работе

метод пиролиза полимерно-солевых композиций позволил получить сложнооксидные материалы с заданной стехиометрией компонентов. Разложение солей при нагревании полимерно-нитратных композиций происходило при значительно более низких температурах и протекало весьма энергично, что обусловлено как эффектами комплексообразования, так и окислительно-восстановительным взаимодействием с полимером. Нитратно-полимерные системы имели ярко выраженный экзотермический эффект при разложении вместо эндотермического эффекта для чистых солей, что позволило снизить температуру синтеза сложных оксидов ниже температуры интенсивного спекания и рекристаллизации.

Измерение температуры пиролиза позволило установить, что нестехиометрия органического реагента, введенного в раствор прекурсоров, приводит к значительному понижению температуры развивающейся во время пиролиза. Следует отметить, что характер горения также зависел от соотношения топлива в растворе реагентов.

Анализ состава выделяющихся при пиролизе газов показал наличие в газовой смеси N_2 , CO_2 , NO , NO_2 и CO . Во всех случаях до интенсивного возгорания происходило выделение оксидов азота NO_x , которое указывает на термическое разложение нитратных солей. После вспышки происходило выделение CO , причем при движении от недостатка к избытку поливинилового спирта концентрация оксидов азота уменьшалась, а концентрация CO увеличивалась.

Аттестация образцов методом рентгенофазового анализа, который проводили после трехкратного отжига образцов при $1100^\circ C$, показала, что максимальная однородность фазового состава достигается при добавлении стехиометрического количества полимера.

Исходя из полученных данных, был сделан вывод, что физические свойства систем, а также их состав широко варьируются в зависимости от условий приготовления образцов.

Автор выражает благодарность научному руководителю, к.х.н., доц. Е.А. Филоновой за постановку задачи исследования и всестороннюю помощь при проведении работы, к.х.н. О.В. Русских – за консультации по методам, используемым при проведении эксперимента, а также заведующему лабораторией, д.х.н. А.А. Остроушко.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ БОРА В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТАДИИ СМЕШИВАНИЯ ПОРОШКОВ

Модин С.Ю.

*Россия, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», г.
Москва, sergei-modin@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется разработке материалов, обеспечивающих реализацию “экстремальных” технологий, а именно высокие температуры службы, механические нагрузки, коррозионная, эрозионная и радиационная стойкость. Для реализации подобных свойств наибольшие перспективы имеют бескислородные тугоплавкие соединения – карбид кремния, карбид бора и их композиции. Карбиды кремния и бора устойчивы к воздействию ионизирующего излучения высокой энергии, которое, проходя через вещество, взаимодействует с электронными оболочками и ядрами атомов и может вызывать нарушение структуры и другие повреждения материалов. Устойчивость к ионизирующему излучению у карбида бора зависит от содержания в нем изотопа B^{10} . Сечение захвата тепловых нейтронов у изотопа бора составляет $\sim 3,85 \cdot 10^{-21}$ см², медленно и монотонно уменьшается с увеличением энергии излучения, при этом абсолютные значения сечения захвата остаются высокими [1]. Одним из способов спекания керамики на основе SiC является твердофазное спекание в присутствии небольшого количества добавок бора и углерода. Введение бора в карбид кремния может приводить к уплотнению материала без участия жидкой фазы за счет образования твердых растворов бора в карбиде кремния, которые, сегрегируясь на поверхности частиц, понижают поверхностную энергию и энергию активации процесса атомной диффузии. Количество бора, необходимое и достаточное для образования твердого раствора бора в SiC, согласно данным различных исследований [2, 3], не превышает 1 мас. %, выше которого происходит выделение кристаллических фаз карбида бора, однако, данный процесс фазообразования

до конца не изучен. С увеличением количества бора, образующего твердый раствор, возрастет степень неравновесности системы, что создаст предпосылки для спекания карбида кремния при температурах ниже 2000 °С без приложения давления. Материалы на основе карбида кремния, легированного бором могут быть перспективны для применения в радиотехнике и ядерной энергетике.

Механохимические процессы представляют большой интерес благодаря возможности «деформационного смешивания» компонентов смеси, т. е. перемешивания исходных компонентов на атомном уровне. Смешивание происходит, когда диффузионные процессы заторможены, и это позволяет стабилизировать различные метастабильные фазы, возникающие при механических воздействиях, которые проявляют себя в ходе последующей термообработки [4]. Поэтому целью настоящей работы является изучение предельной растворимости бора в карбиде кремния при использовании метода механической активации (МА).

В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок α -SiC Волжского абразивного завода марки F-1000 (содержание 6Н-политипа составляет 89,92 %, 15R – 7,57 %), и бор аморфный (МРТУ 6-02-292-64).

Механическую активацию проводили на планетарной мельнице (PM-400, Retsch, Германия) в барабанах (объем 250 мл) с мелющими телами из WC ($d = 10$ мм), соотношение материала и мелющих тел составило 1 : 10. Продолжительность МА варьировалась от 30 до 120 минут (МА30, МА60, МА90, МА120). Содержание вводимого бора составило 0,5, 1, 3 и 5 мас. %. Полученные порошки после МА исследовали методом рентгенофазового анализа (D2 PHASER, Bruker).

Было установлено, что проведение МА и в течение 60 мин приводит к полному исчезновению на рентгенограмме дифракционных пиков, соответствующих фазе элементарного бора (рис. 1а). При увеличении времени МА до 120 мин происходит изменение интенсивности дифракционных пиков, соответствующих фазе WC, что свидетельствует о его намоле в процессе МА. Поэтому для дальнейших исследований было выбрано время механоактивации, равное 60 мин.

Введение бора в количестве 3 и 5 мас. % не приводит к образованию соединений бора с углеродом (рис. 1б). При этом происходит изменение параметров решетки политипов 15R и 6Н (табл. 1), что может являться следствием растворения бора в карбид кремния, согласно реакции (1):

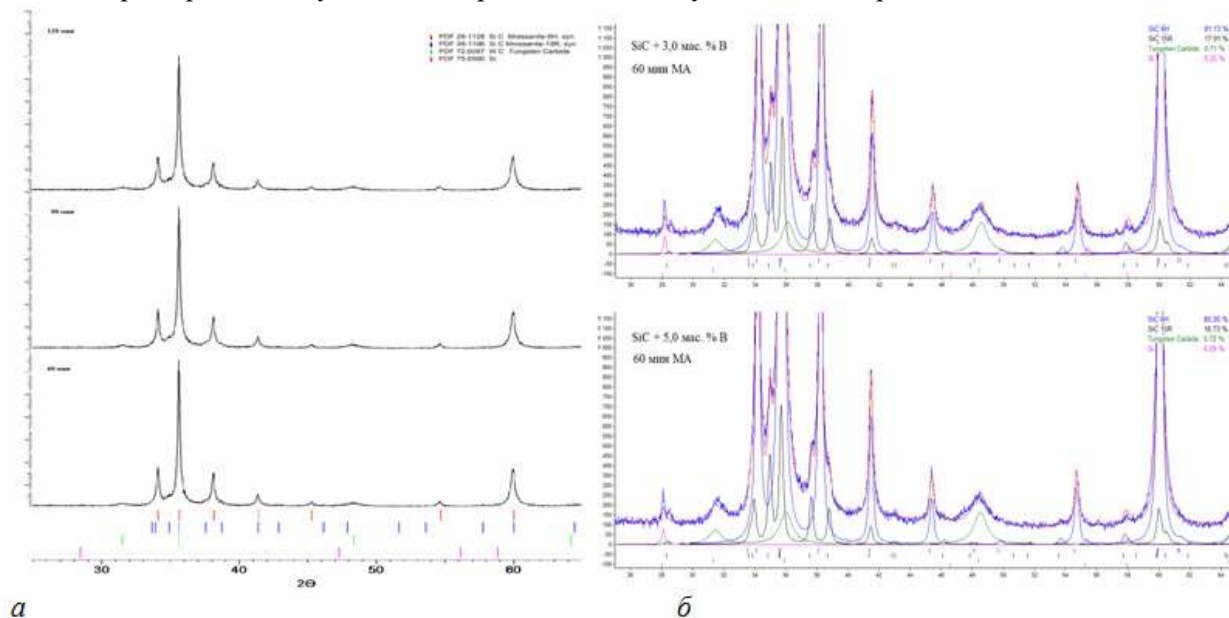
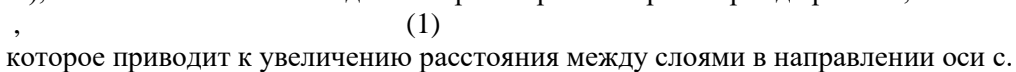


Рис. 1. Результаты РФА: а – SiC + 0,5 мас. % В при различном времени МА; б – SiC + 3,0 мас. % В и SiC + 5,0 мас. % В после 60 мин МА

Таблица 1
Параметры решетки карбида кремния, легированного бором

Содержание бора, мас. %	6Н-политип		15R-политип	
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0,5	3,0823	15,1180	3,0894	37,7396
1,0	3,0823	15,1189	3,0886	37,7437
3,0	3,0826	15,1228	3,0879	37,7542
5,0	3,0831	15,1278	3,0876	37,7583

Таким образом, метод механической активации позволяет повысить растворимость бора в карбиде кремния вплоть до 5 мас. %, что приводит к изменениям параметров решетки как 6Н-политипа (изменение параметра c до 0,07 %) так и 15R-политипа (изменение параметра c до 0,05 %) за счет образования твердого раствора замещения.

Автор благодарит научного руководителя, д. т. н., профессора кафедры керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Макарова Николая Александровича.

Список литературы:

1. Roy T. K., Pressureless sintering of boron carbide / T. K. Roy, C. Subramanian, A. K. Suri // *Ceramics international*. – 32 (2006). – p. 227 – 233.
2. Elzbieta E., Influence of sintering activators on structure of silicon carbide / E. Elzbieta, W. Ptak, L. Stobierski // *Solid state ionics*. – 141-142 (2001). – p. 523 – 528.
3. Gu H., Detection of boron segregation to grain boundaries in silicon carbide by spatially resolved electron energy-loss spectroscopy / H. Gu, Y. Shinoda, F. Wakai // *J. Am. Ceram. Soc.* – 82 (2). – 1999. – p. 469 – 472.
4. Аввакумов Е. Г., Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев // РАН. – Новосибирск: Акад. Изд-во «Гео». – 2009. – 155 с.

РАВНОВЕСНОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СУПЕРИОННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ В КОНЦЕНТРАЦИОННОМ $0 \leq x \leq 0.4$ И ТЕМПЕРАТУРНОМ 370–395 К ИНТЕРВАЛАХ

Мороз Н.В.

Украина, Национальный университет водного хозяйства и природопользования, riv018@i.ua

Изучение физико-химических свойств суперионных сплавов и материалов со смешанной ионо-электронной проводимостью является важной задачей современного материаловедения [1]. Ионопроводящие сплавы могут быть использованы в качестве функциональных материалов новых типов мобильных компьютеров, аналоговых интеграторов, ионоселективных мембран, твердотельных топливных элементов [2]. Для практического использования суперионных сплавов важной является информация об их термодинамическом равновесном состоянии. Используя метод ЭДС можно получить достоверную информацию о равновесном или метастабильном состоянии соединений и твердых растворов на их основе [3].

Система $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ характеризуется формированием в субсолидусном интервале температур твердого раствора суперионных сплавов в интервале $0 \leq x \leq 0.4$ [4]. Настоящее сообщение содержит результаты термодинамической оценки фазовой стабильности твердого раствора в температурном интервале 370–395 К. В качестве критерия стабильности использовали концентрационные изменения значений парциальных термодинамических функций серебра в сплавах твердого раствора. Анализ концентрационных изменений функций выполнен на основе базовых положений физико-химического анализа – принципов непрерывности и соответствия.

Потенциалформирующие процессы осуществлены в электрохимических ячейках (ЭХЯ) (–) C|Ag|стекло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}|D|C$ (+) (C – инертные (графитовые) электроды; Ag, D – электроды ЭХЯ; D – сплавы интервала $0 \leq x \leq 0.4$; стекло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ – мембрана с чисто ионной Ag^+ проводимостью). Равновесное состояние в ЭХЯ ($E = \text{const}$) достигалось за время 2–4 часа. Равновесие считалось достигнутым, когда значения ЭДС были постоянными или их изменения не превышали ± 0.2 мВ в течении 30 мин [5].

Триангуляция системы Ag–S–Br–Cl указывает на возможность использовать в качестве положительных электродов D электрохимических ячеек сплавы фазовой области $\text{AgCl–Ag}_2\text{S–}$

Ag₃SBr–S. Основываясь на температурных зависимостях ЭДС девяти ЭХЯ сплавов системы Ag₃SBr_{1-x}Cl_x (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4) в интервале 370–395 К, учитывая уравнение $-\Delta_r G_T = n F E(T)$ (n = 1 – валентность потенциалформирующего иона Ag⁺, F = 96485.3 Кл/моль – число Фарадея), получены температурные зависимости парциальных энергий Гиббса, Δ_rG, кДж/моль:

$$\Delta_r G_{T, x=0} = (-5.04 \pm 0.42) - (33.07 \pm 0.11) \cdot 10^{-3} T, \quad (1)$$

$$\Delta_r G_{T, x=0.05} = (-7.29 \pm 0.10) - (29.21 \pm 0.25) \cdot 10^{-3} T, \quad (2)$$

$$\Delta_r G_{T, x=0.10} = (-7.29 \pm 0.10) - (29.21 \pm 0.25) \cdot 10^{-3} T, \quad (3)$$

$$\Delta_r G_{T, x=0.15} = (-4.91 \pm 0.12) - (34.71 \pm 0.31) \cdot 10^{-3} T, \quad (4)$$

$$\Delta_r G_{T, x=0.20} = (7.85 \pm 0.31) - (23.93 \pm 0.81) \cdot 10^{-3} T, \quad (5)$$

$$\Delta_r G_{T, x=0.25} = (18.99 \pm 0.18) - (55.16 \pm 0.46) \cdot 10^{-3} T, \quad (6)$$

$$\Delta_r G_{T, x=0.30} = (1.13 \pm 0.15) - (44.71 \pm 0.40) \cdot 10^{-3} T, \quad (7)$$

$$\Delta_r G_{T, x=0.35} = (2.47 \pm 0.09) - (31.13 \pm 0.69) \cdot 10^{-3} T, \quad (8)$$

$$\Delta_r G_{T, x=0.40} = (6.56 \pm 0.05) - (19.17 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} T. \quad (9)$$

Рассчитанные с (1)–(9) в приближении $\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T}\right)_p = 0$ значения парциальных

термодинамических функций серебра в сплавах твердого раствора внесены в таблицу, а их концентрационные изменения иллюстрирует рисунок.

Серпантинообразный вид концентрационных изменений парциальных термодинамических функций серебра в суперионных сплавах системы Ag₃SBr_{1-x}Cl_x, T = 370–395 К, характеризует состояние твердого раствора в концентрационном интервале 0 ≤ x ≤ 0.4 как метастабильное. Равновесное состояние сплавов характеризуется промежуточной фазой Ag₃SBr_{0.76}Cl_{0.24}. Твердые растворы на основе Ag₃SBr и Ag₃SBr_{0.76}Cl_{0.24} разделены двухфазной областью.

Таблица

Значения парциальных термодинамических свойств серебра в суперионных сплавах системы Ag₃SBr_{1-x}Cl_x в стандартном состоянии

Фаза Ag ₃ SBr _{1-x} Cl _x	$\overline{\Delta G}_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$\overline{\Delta H}_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_r \overline{S}_{298}^{\circ}$, Дж/(моль К)	$T \Delta_r \overline{S}_{298}^{\circ}$, кДж/моль
x = 0	-14.96 ± 0.06	-5.04 ± 0.05	33.07 ± 0.11	9.92 ± 0.04
x = 0.05	-16.10 ± 0.11	-7.49 ± 0.09	28.91 ± 0.21	8.61 ± 0.06
x = 0.10	-16.05 ± 0.75	-7.3 ± 0.1	29.3 ± 0.3	8.77 ± 0.74
x = 0.15	-15.33 ± 0.34	-4.92 ± 0.12	34.71 ± 0.31	10.41 ± 0.31
x = 0.20	-9.96 ± 0.13	3.64 ± 0.3	45.64 ± 0.39	13.60 ± 0.12
x = 0.25	2.44 ± 0.23	19.0 ± 0.2	55.16 ± 0.46	16.55 ± 0.14
x = 0.30	-14.54 ± 0.20	-1.13 ± 0.16	44.7 ± 0.4	13.4 ± 0.1
x = 0.35	-6.81 ± 0.22	2.47 ± 0.09	31.14 ± 0.69	9.28 ± 0.21
x = 0.40	0.80 ± 0.07	6.56 ± 0.05	19.2 ± 0.2	5.76 ± 0.04

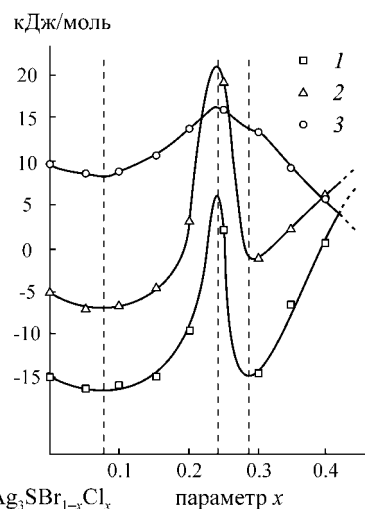


Рис. Концентрационные изменения парциальных термодинамических функций серебра в сплавах твердого раствора системы Ag₃SBr_{1-x}Cl_x в интервале 370–395 К: 1 – $\overline{\Delta G}_{298}^{\circ}$, 2 – $\overline{\Delta H}_{298}^{\circ}$, 3 – $T \Delta_r \overline{S}_{298}^{\circ}$.

Выражаю благодарность научному руководителю проф. Миколайчуку А.Г. за интерес к работе.

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. С-Пб.: из-во С-Пб. ун-та, 2010, 999 с.

2. Tatsumisago M., Wakihara M., Iwakura C. et al. Solid State Ionics for Batteries. Springer Science & Business Media, 2006, 276 p.

3. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: Академкнига, 2003. 334 с.

4. Kettai M.El., Malugani J.P., Mercier R., Tachez M. Phase transitions and conductivity in superionic $\text{Ag}_3\text{SI}_{1-x}\text{Br}_x$ solid solutions // *Solid State Ionics*. 1986. V. 20. P. 87–92.

5. Мороз Н.В., Прохоренко М.В. Определение методом ЭДС термодинамических свойств насыщенных твердых растворов соединений системы Ag-Sn-Se // *Журнал физической химии*. 2015. Т. 89, № 8. С. 1199–1203.

ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ВОЛЬФРАМА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ЭНЕРГИИ

Морозов Е.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, lieutenant@list.ru

В данной работе проведено сравнительное исследование эволюции состояния поверхности вольфрама, облученного в разных установках Плазменный Фокус и с использованием лазерной установки ГОС-1001, в режимах, моделирующих условия при возникновении ELMs – эффектов в реакторе ИТЕР, а также более жесткий режим облучения, ожидаемый в установках управляемого термоядерного синтеза с инерциальным удержанием плазмы. Цель работы заключалась в том, чтобы сопоставить особенности повреждаемости поверхностного слоя (ПС) вольфрама, изготовленного в Германии по технологии, ориентированной на использование этого материала в ДУ реактора ИТЕР, в процессе импульсного воздействия ИД и ДП в трех различных установках ПФ и на лазерной установке ГОС-1001 в близких режимах облучения. Особый интерес представлял вопрос о «чувствительности» облученного ПС вольфрама к составу и конфигурации конструкционных и функциональных материалов рабочей камеры установок ПФ. В экспериментах использованы установки PF-1000 и PF-6 (Институт физики плазмы и лазерного микросинтеза, Варшава, Польша), установка «Бора» (Международный центр теоретической физики им. Абдуса Салама, Триест, Италия) и лазерная установка ГОС-1001 (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва, Россия) Существенное отличие используемых ПФ друг от друга состояло в том, что величина разрядного тока в указанных установках была соответственно 1,5 МА, 0,36 МА и 0,20 МА. Однако варьированием расстояния от анодов ПФ до мишеней удалось обеспечить примерно одинаковые плотности потоков ДП и ИД: плотность потока энергии ДП в импульсных воздействиях составляла величину $q \approx 10^8\text{-}10^9$ Вт/см², а для ионов дейтерия – $q \approx 10^{10}\text{-}10^{12}$ Вт/см². Длительность импульсов лежала в пределах $\tau = 10\text{...}50$ нс. Рабочие камеры установок PF-1000 и PF-6 были изготовлены из нержавеющей стали типа X16N10T, в то время как корпус разрядной камеры установки Бора был сделан из сплава на основе алюминия. Так же, облучение проводили на лазерной установке ГОС-1001 в режимах свободной генерации и модулированной добротности с длительностью импульса 0,7мс и 80нс, соответственно. Плотность потока излучения регулировалась в пределах $10^5 - 10^6$ Вт/см². Диаметр пятна облучения составлял 4,8 мм.

Обнаружено, что в указанных условиях облучения происходят процессы плавления и частичного испарения поверхностного слоя, формирования волнообразного рельефа и образования микротрещин при затвердевании жидкой фазы. В более мягком режиме облучения (при $q = 10^8 - 10^{10}$ Вт·см⁻², $\tau \approx 20\text{-}30$ нс), реализованном в установке Вога, микротрещины образуются преимущественно по механизму межзеренного растрескивания, а при $q = 10^{10} - 10^{12}$ Втсм⁻², $\tau \approx 30\text{-}50$ нс (в экспериментах на установках PF-1000 и PF-6) к этому механизму добавляется транскристаллитное распространение трещин по телу зерна. Вглубь материала микротрещины проникают примерно на толщину расплавленного слоя – порядка одного микрона, и с увеличением числа импульсных воздействий растрескивание поверхностного слоя вольфрама возрастает. Аналогичную картину можно наблюдать и на образцах подвергшихся лазерному облучению, с той лишь только разницей, что трещины в гораздо крупнее. В наших экспериментах обращает на себя внимание то, что протяженность трещин, лежащих в плоскости облученной поверхности образцов, возрастает с увеличением дозы облучения (числа импульсных воздействий N) и при многократных ЭЭВ достигает нескольких сот микрометров.

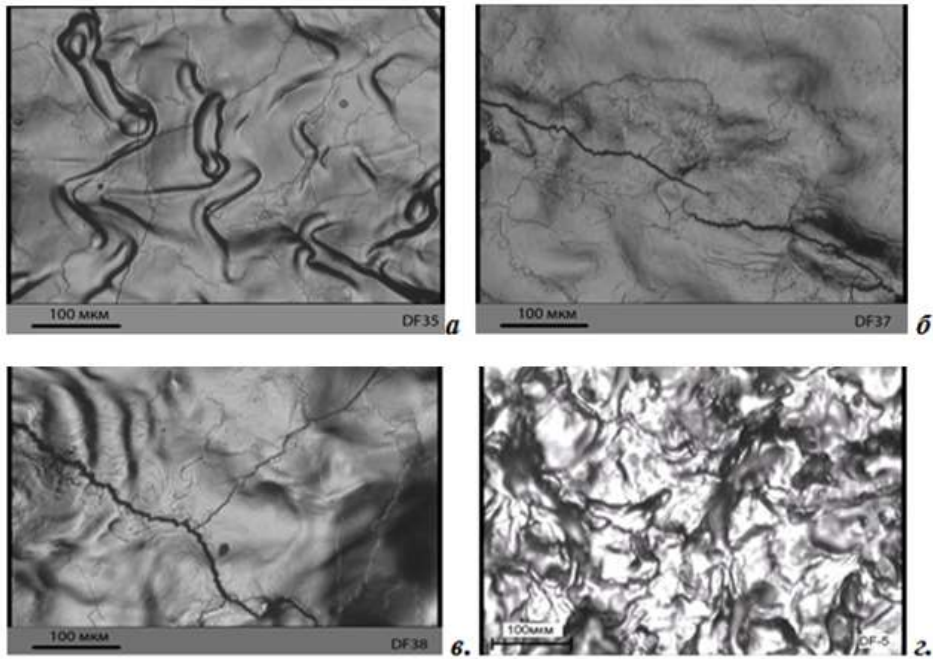


Рис. 1 Микрофотографии участков поверхности вольфрама, облученного в установках ПФ(а,б,в)и на лазере(г): а –PF-1000 (2 имп. возд.), б – “Вога” (4 имп. возд.), в – PF-6 (8 имп.возд.). г –обр. DF-5(8 имп. Возд.)

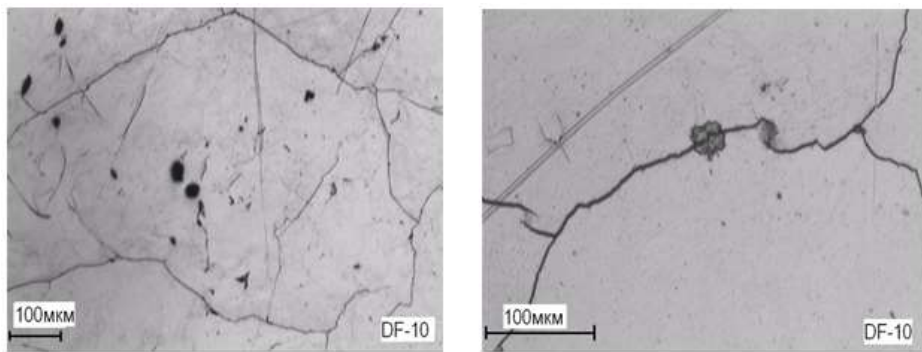


Рис.2 Растрескивание поверхности вольфрама без оплавления, Образец DF-10 , был облучён на лазерной установке ГОС-1001, двумя импульсами, в режиме свободной генерации

Анализ распространения трещин в плоскости поперечных шлифов (в объем материала в направлении, нормальном к плоскости облучения) показал, что глубина проникновения трещин в образцы составляла, в основном, несколько микрометров. Эта величина, как показали численные оценки, примерно соответствует толщине расплавленного ПС вольфрама, образующегося в режиме облучений на установках PF-1000, PF-6 и ГОС-1001. Так же, чётко просматриваются множественные продольные трещины в поверхностном слое, что позволяет предположить о возникновении ударных волн.

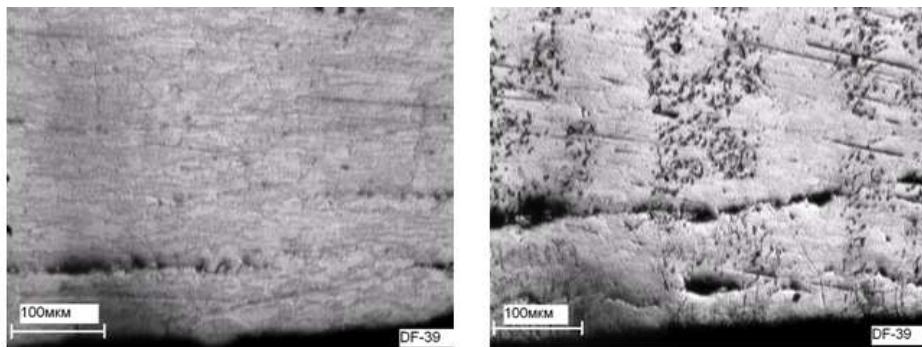


Рис.3 Поперечный шлиф образца вольфрама DF-39, облучённого в установке PF-1000.

Показано, что облучение в установках PF-1000, PF-6, Вога и ГОС-1001 образцов вольфрама, приготовленных с применением двойнойковки для использования в диверторном узле реактора

ИТЕР, мощными импульсными потоками дейтериевой плазмы и быстрых ионов дейтерия при плотности мощности $q = 10^8-10^{12}$ Втсм⁻² в нано и микросекундном диапазоне длительности импульса влияет на повреждаемость, эрозию, элементный состав и структурное состояние поверхностного слоя.

Научный руководитель работы Пименов В.Н.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА “КЕРН-ДП” АНАЛИЗА АНИЗОТРОПИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ СКОРОСТЕЙ УПРУГИХ ВОЛН

Онанко Ю.А.

Украина, Киевский национальный университет, onanko@univ.kiev.ua

Введение. Разработана автоматизированная система (АС) “КЕРН-ДП” для анализа параметров анизотропии. АС обработки данных ультразвуковых (УЗ) измерений анизотропии скоростей упругих волн построена по оконному принципу. Разработана структура базы данных на языке MySQL информации, физических свойств, разработаны специальные процедуры управления данными. Разработка внедряется на персональном компьютере путем установки специального программного обеспечения “КЕРН-ДП”. В автоматическом режиме построены стереопроекции изолиний азимутальной зависимости фазовых скоростей квазипродольной волны VP и разницы между „быстрой” VS1 и „медленной” VS2 квазипоперечными скоростями $\Delta VS = VS1 - VS2$; дифференциального коэффициента упругой анизотропии Ad; угла поляризации - отклонения вектора упругих смещений \vec{U} от направления волновой нормали \vec{n} $\varphi_{\vec{P}} = (\vec{U}, \vec{n})$ и диаграммы распределения векторов поляризации \vec{P} квазипродольной, “быстрой” и “медленной” квазипоперечных волн. Изучалось влияние УЗ деформации на механические характеристики нанокompозитов на основе многосенных углеродных нанотрубок.

Экспериментальные методики. Использовались УЗ методики для измерения внутреннего трения (ВТ) и модуля упругости E составного пьезоэлектрического вибратора на частоте $f \approx 117$ кГц, акустической эмиссии (АЭ), оптические наблюдения микроструктуры с помощью микроскопа ”ЛОМО МВТ”, инвертированного микроскопа ”GX51”, сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ). Компьютеризованная установка “Керн-4” на рис. 1 состоит из измерительного блока и персонального компьютера с операционной системой “Windows XP”. Использовались также теоретические методы с применением разработанного алгоритма и программного обеспечения, автоматизированной системы “КЕРН-ДП” на языке программирования Delphi 7 с помощью внешнего OLE 2.0 – сервера, который использует программу Surfer 10 для численного и графического анализа и визуализации в автоматическом режиме данных [1-3].



Рис. 1. Иллюстрация окна обработки данных измерений скоростей упругих волн эхо-импульсной методики на частоте $f_{\parallel} \approx 1,11$ МГц, $f_{\perp} \approx 0,43$ МГц и общий вид компьютеризованной установки КЕРН-4

Общее усиление регистрирующей аппаратуры на основе специализированного акустоэмиссионного прибора АФ-15 было $\alpha = 60 \div 70$ дБ. Мощность импульса рубинового лазера $I \approx 300$ МВт/см². Длительность действия импульса рубинового лазера $\tau \approx 20$ нсек с длиной волны $\lambda = 694$ нм. Площадь лазерного пятна была $S_0 \approx 1 \times 1$ мм². Установка методики АЭ на частоте $f_{\parallel} = 0,2 \div 0,5$ МГц для измерения скоростей упругих волн изображена на рис. 2.



Рис. 2. Установка методики акустической эмиссии на частоте $f_{\parallel} = 0,200 \pm 0,500$ МГц $\alpha = 70$ дБ для измерения УЗ скоростей упругих волн.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Внутреннее трение $Q^{-1} = \frac{\ln\left(\frac{A_1}{A_2}\right)}{\pi}$, дефект внутреннего трения $\frac{\Delta Q^{-1}}{Q^{-1}} = \frac{Q^{-1}_{нас} - Q^{-1}_{ск}}{Q^{-1}_{ск}}$ на рис. 3 и коэффициент затухания УЗ $\alpha = \frac{Q^{-1}}{\lambda} = \frac{Q^{-1}}{V} = \frac{\lg\left(\frac{A_0}{A_1}\right)}{h}$ определялись из осциллограмм импульсов соответствующей поляризации

$V_{P[001]}$ в “сухом” скелете SiO_2 на рис. 4 до и после насыщение $V_{P[001]}^H$ из \ln отношений амплитуд $A_1, A_2, (A_0 - \text{без образца})$.

Из осциллограммы на рис. 4 определялась квазипродольная УЗ скорость $V_{P[001]} = 5280$ м/сек, модуль упругости $E_{001} = \rho V_{P[001]}^2 = 70,53$ ГПа; “скорая” квазипоперечная УЗ скорость $V_{S1[001]} = 3200$ м/сек, модуль сдвига $G_{001} = \rho V_{S1[001]}^2 = 25,91$ ГПа, потом коэффициент Пуассона $\mu = 0,2097$, температура Дебая $\theta_D = 309,3$ К SiO_2 .

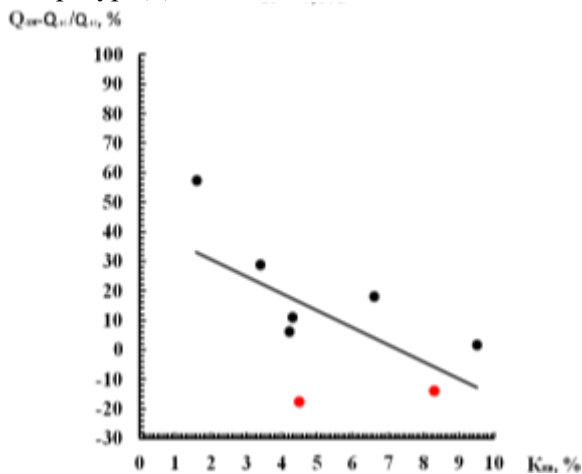


Рис. 3. Корреляционная зависимость дефекта внутреннего трения $\Delta Q^{-1}/Q^{-1}$ в SiO_2 от коэффициента открытой пористости $K_{по} = V_{по}/V$.

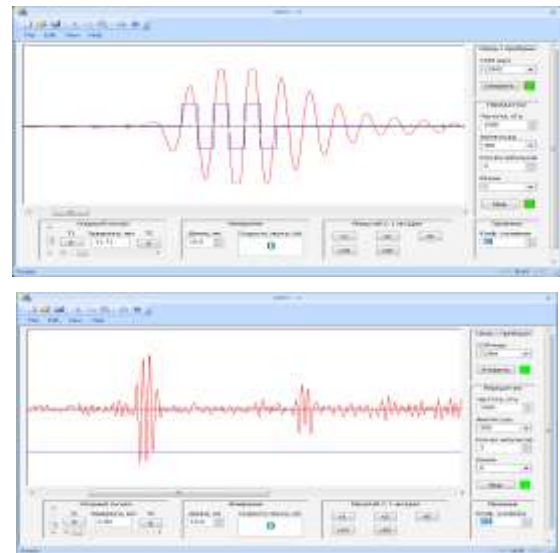


Рис. 4. Иллюстрация окна обработки данных измерений скорости квазипоперечной поляризации $VS1$ в SiO_2 компьютеризованной установки КЕРН-4

Выводы:

1. Модуль сдвига G , модуль упругости E , внутреннее трение Q^{-1} , коэффициент затухания ультразвука α , коэффициент Пуассона μ , температура Дебая θ_D , зависят от коллекторских свойств: коэффициента открытой пористости $K_{по} = V_{по}/V$, анизотропии, текстуры.

2. Разработанная автоматизированная система “КЕРН-ДП” проводит расчет упругих постоянных C_{ijkl} и соответствует требованиям к современным программным комплексам, системам управления базами данных. Все результаты расчетов, которые проводятся автоматизированной

системой “КЕРН-ДП”, записываются в базу данных в автоматическом режиме, при этом исключается возможность внесения некорректных данных оператором в ручном режиме.

3. Разработана методика определения функции распределения ориентации микротрещин по данным азимутных измерений скоростей упругих волн V.

Список литературы:

1. Онанко Ю.А., Продайвода Г.Т., Выжва С.А., Онанко А.П., Кулиш Н.П. Автоматизированная система обработки измерений продольных и поперечных скоростей ультразвука // *Металлофизика и новейшие технологии* – 2011. - Т. 33, № 13. - С. 529-533.

2. Выжва С.А., Продайвода Г.Т., Онанко Ю.А. Сейсмоакустическая диагностика процессов разрушения в геологической среде // *Геоинформатика*. – 2011. - № 1. - С. 42-47.

3. Онанко Ю.А. Автоматизированная система анализа данных измерений анизотропии в горных породах // *Геоинформатика*. – 2013. - № 2(46). - С. 55-60.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д. ф.-м. н., проф. Продайводе Г.Т. и д. г. н., проф. Выжве С.А.

3D КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ Т-х-у ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Au-Ge-Sn КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БЕССВИНЦОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Парфенова М.Д.

Россия, Институт физического материаловедения СО РАН, vluts@ipms.bscnet.ru

Пространственные (3D) компьютерные модели фазовых диаграмм являются эффективным инструментом для верификации экспериментально построенных изо- и политермических разрезов, то есть для проверки корректности интерпретации данных, полученных из эксперимента [1,2]. Выверенная и согласованная 3D модель Т-х-у диаграммы предоставляет возможности построения любых произвольно заданных разрезов и расчета балансов масс сосуществующих фаз на всех этапах кристаллизации расплава любого произвольно заданного состава [3,4].

Кроме того, 3D компьютерные модели Т-х-у диаграмм предоставляют возможность конструирования пространственного объекта фазовой диаграммы во всей совокупности ее поверхностей и фазовых областей [5,6]. При построении такого рода моделей фазовых диаграмм удобно пользоваться электронным справочником 3D моделей Т-х-у и Т-х-у-з диаграмм основных топологических типов (см., например, [7]). Например, ликвидус фазовой диаграммы системы Au-Ge-Sn=A-B-C является тройной комбинацией простейшего топологического типа ликвидуса тройной эвтектической системы с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением, но усложненной аллотропией олова при низких (~13°C) температурах (рис. 1а).

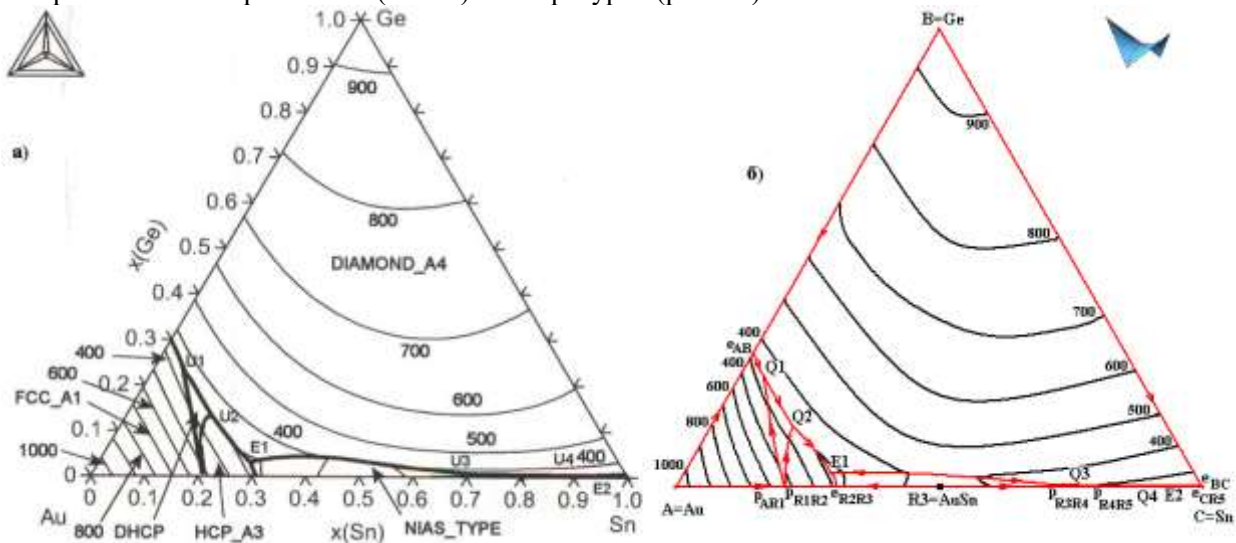


Рис. 1. Проекция Т-х-у диаграммы Au-Ge-Sn=A-B-C: [9, p. 163] (а), 3D компьютерная модель (б)

Анализ геометрического строения Т-х-у диаграммы проводится по схеме моно- и нонвариантных состояний – обычной схеме фазовых реакций Шейла [8], в которой к каждой

трехфазной реакции приписаны траектории изменения составов взаимодействующих фаз. В результате, в системе Au-Ge-Sn, кроме шести инвариантных четырехфазных превращений (двух – эвтектических и четырех – квазиперитектических), указанных в [9, р. 162-163], в субсолидусе системы следует ожидать квазиперитектоидное $Au_mSn_n + AuSn \rightarrow Ge + Au_4Sn_5$, где Au_mSn_n – одно из двух инконгруэнтно плавящихся соединений переменного состава в системе Au-Sn и эвтектоидное $Ge + Sn \rightarrow AuSn_2 + AuSn_4$ взаимодействия, а также полиморфный переход между двумя модификациями олова в присутствии германия и соединения $AuSn_2$.

Стоит отметить, что при построении 3D компьютерных моделей производится переобозначение компонентов и соединений. Например, Au, Ge, Sn в системе Au-Ge-Sn обозначаются как A, B, C, низкотемпературная модификация олова – как C1, а все шесть бинарных соединений – как R1-R6. Это позволяет избежать путаницы в обозначениях, принятых в системе CALPHAD, где для обозначения фаз принимается во внимание их кристаллическая структура. Например, в справочниках фазовых диаграмм для бессвинцовых припоев соединения $AuSn_4$ и $AuSn$ в том же томе, где описаны бинарные системы [10, р. 57], обозначены, соответственно, как AUSN4 и AU1SN, а в другом томе той же серии – как PTSN4_TYPE и NIAS_TYPE [9, р. 163]. Одним и тем же символом DIAMOND_A4 обозначены и германий, и низкотемпературная модификация олова.

В результате, исходя из схемы моно- и инвариантных состояний, T-x-y диаграмму Au-Ge-Sn=A-B-C с шестью бинарными соединениями в системе Au-Sn (инконгруэнтно плавящиеся R1, R2 – переменного и R4= $AuSn_2$, R5= $AuSn_4$ – постоянного состава (R5 распадается ниже 49.8°C), R3= $AuSn$ – стехиометрическое конгруэнтно плавящееся, R6= Au_5Sn – существует ниже 179.3°C) образуют 173 поверхности, включая по 8 поверхностей ликвидуса (рис. 16) и солидуса, 38 – сольвуса, 2 – трансуса, 81 линейчатую поверхность и 9 горизонтальных (изотермических) плоскостей-комплексов, соответствующих инвариантным реакциям тройной системы, каждый из которых разбит на 4 симплекса. Поверхности являются границами 65-ти фазовых областей: 8-ми двухфазных с расплавом L+I (I=A, B, C, R1-R5) и 10-ти однофазных (I=A, B, C, C1, R1-R6), 20-ти двухфазных без расплава I+J, 13-ти трехфазных с расплавом L+I+J и 14-ти трехфазных без расплава I+J+K.

Литература:

1. Луцык В.И., Воробьева В.П. Трехмерная компьютерная модель фазовой диаграммы системы Au-Bi-Sb, как инструмент исправления ошибок термодинамических расчетов // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1511-1519.
2. Луцык В.И., Воробьева В.П., Шодорова С.Я. Верификация фазовой диаграммы Ag-Au-Bi трехмерной компьютерной моделью // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 898-906.
3. Луцык В.И., Воробьева В.П. 3D модель T-x-y диаграммы Bi-In-Sn для конструирования микроструктуры сплавов // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 200-219.
4. Воробьева В.П., Луцык В.И., Шодорова С.Я., Насрулин Э.Р. 3D модель T-x-y диаграммы In-Sn-Zn для конструирования микроструктуры сплавов // Вестник НовГУ. Великий Новгород: изд-во Новгородского гос. ун-та. 2015. № 6(89). С. 67-74.
5. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Nasruln E.R. T-x-y Diagrams with Primary Crystallization Fields of Low-Temperature Modifications // Crystallography Reports. 2009. V. 54. No 7. P. 1289-1299.
6. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Computer Models of Eutectic Type T-x-y Diagrams with Allotropy. Two Inner Liquidus Fields of Two Low-Temperature Modifications of the Same Component // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 101. No 1. P. 25-31.
7. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E. 3D Reference Book on the Oxide Systems Space Diagrams as a Tool for Data Mining // Solid State Phenomena. 2015. V. 230. P. 51-54.
8. Lukas H.L., Henig E.-T., Petzow G. 50 Years Reaction Scheme after Erich Scheil // Z. Metallkd. 1986. Bd. 76. H. 6. S. 360-367.
9. COST Action MP0602 – Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders – Atlas of Phase Diagrams compiled by Dinsdale A., Kroupa A., Watson A. et al. 2012. V. 1. 218 pp.
10. Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering compiled by Dinsdale A., Watson A., Kroupa A. et al. COST 531. European Science Foundation, Brno, Czech Republic: Vydavatelstvi KNIHAR, 2008. V. 1. 289 pp.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 14-08-00453-а "Построение на основе экспериментальных данных компьютерных 4D моделей фазовых диаграмм систем Fe-Ni-R-S (R=Cu, Co), необходимых при оптимизации пирометаллургических технологий получения меди, кобальта и никеля" и 15-43-04304-р-сибирь-а "База компьютерных моделей «Диаграммы состояния многокомпонентных систем золота,

молибдена, вольфрама, свинца, цинка» для поиска технологий переработки минеральных ресурсов Бурятии и получения материалов двойного назначения".

Автор выражает благодарность научным руководителям: д.х.н., профессору Луцкы В.И. и д.ф.-м.н., доценту Воробьевой В.П.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}T_{0.25}$ ($T = Al, Fe$) Политова Г.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, gpolitova@gmail.com

Соединения типа RCO_2 со структурой фазы Лавеса в области магнитных фазовых переходов демонстрируют набор эффектов (гигантская магнитострикция, магнитокалорический эффект и др.), изучение которых интересно как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения технического применения материалов на их основе. Замещения как в редкоземельной подрешетке (комбинация различных редкоземельных элементов), так и в 3-d подрешетке (замещение кобальта другим 3d переходным металлом или, например, алюминием), как показывают литературные данные и наши исследования, позволяют получить сплавы с заданным набором свойств. Магнитные характеристики соединений напрямую связаны со структурно-фазовым состоянием, поэтому его изучение является крайне важным при разработке новых высокоэффективных материалов.

Целью данной работы явилось исследование влияния частичных замещений в 3-d подрешетке на структуру, магнитные и магнитокалорические свойства соединений типа RCO_2 , а именно изучение свойств и особенностей трех сплавов: исходного сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$, сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$ с частичным замещением кобальта немагнитными атомами алюминия, а также сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ с частичным замещением кобальта на железо.

Синтез образцов проводился методом дуговой плавки. В качестве исходных компонентов использовались редкоземельные металлы Tb, Dy и Ho с низким содержанием металлических и газообразующих примесей, очищенные методом вакуумной дистилляции. Для получения однородных по составу сплавов проводилась трехкратная переплавка исходных слитков и последующий гомогенизирующий отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 900°C в течение 1 месяца. Фазовый состав синтезированных соединений контролировался методом рентгеноструктурного анализа до и после отжига. В сплавах до отжига, наряду с основной фазой, имеющей кубическую структуру типа $MgCu_2$, установлено незначительное количество второй фазы RCO_3 , исчезающей после отжига.

В работе получены температурные зависимости параметров элементарной ячейки сплавов $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$ в интервале температур 110 – 280 К. Установлено, что ниже температур магнитного упорядочения сплавов наблюдаются ромбоэдрические искажения. Детально изучено поведение спонтанной, продольной и поперечной магнитострикции, рассчитаны и проанализированы значения объемной и анизотропной магнитострикции.

Методом атомно-силовой микроскопии изучена топология поверхности образцов как на микро, так и на наноуровне. Наблюдение топографии поверхности в микронном масштабе позволило наблюдать особенности рельефа поверхности, изучить особенности ее структуры. Использование наномасштаба позволило оценить размеры зерен, которые составляют десятки и сотни нанометров.

Измерения МКЭ проводились как прямым методом в полях до 18 кОе в интервале температур от 80 до 350 К с использованием установки MagEq MMS 901 (ООО «Полимагнит» группы компаний АМТ&С, Россия), так и косвенным методом, путем обработки экспериментально полученных полевых зависимостей намагниченности образцов, измеренных при различных температурах. В исходном соединении $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$, эффект $(-\Delta S)$ составляет 8,4 Дж/кг*К, в соединении с алюминием эффект уменьшается в два раза и равен 4.3 Дж/кг*К, в соединении же с железом, эффект уменьшается на порядок $(-\Delta S = 1,0$ Дж/кг*К). Адиабатическое изменение температуры в соединениях $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$, $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ составило 2.7, 1 и 0.9 К, соответственно.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Терёшиной И.С., чл.-корр. РАН Бурханову Г.С. за полезные дискуссии и содействие в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-33-70040 мол-а-мос «Исследование мультифункциональных явлений в перспективных многокомпонентных редкоземельных интерметаллидах типа Tb-Dy-R-Co-Al со структурой фаз Лавеса».

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА NI-СОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА **Попов М.В.**

Россия, Новосибирский государственный технический университет, popovmavik@gmail.com

В ходе реализации процесса разложения легких углеводородов на катализаторах образуются два продукта – водород и нановолокнистый углерод (НВУ), представляющий собой цилиндрические полые наноструктуры диаметром до 100 нм и длиной до нескольких десятков микрометров [1]. Данный углеродный наноматериал может, например, использоваться в качестве катализатора селективного окисления сероводорода в серу или карбидообразующего агента при синтезе тугоплавких твердых веществ (TiC, B₄C и тд.) [2, 3].

Эксперименты по синтезу НВУ проводили в каталитической установке в металлическом реакторе вертикального типа. В качестве исходного легкого углеводорода использовали чистый метан. Температура процесса составляла 675°C, давление 1 и 10 атм, катализатор был приготовлен методом сплавления солей металлов Ni и Cu, носитель катализатора – SiO₂.

Образцы полученных наноструктур исследовались различными физико-химическими методами, в том числе с помощью сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [4]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм и фиксировали при помощи проводящего скотча или клея. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 4-5 мм.

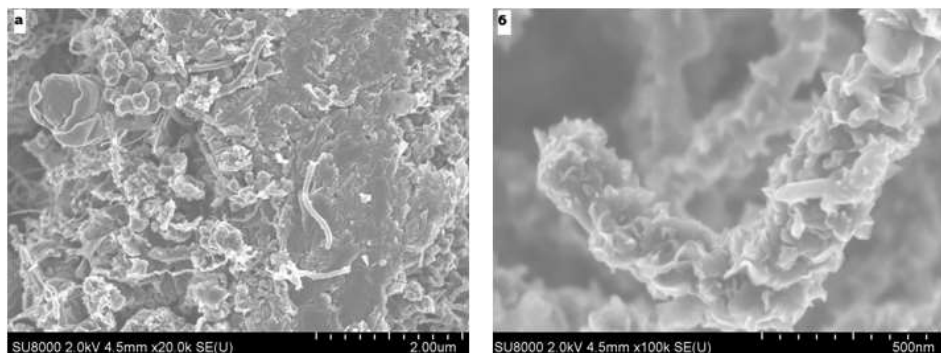


Рис 1. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии образцов полученных наноструктур при давлении 10 атм.

На рис. 1(а, б) показаны микрофотографии сканирующей электронной микроскопии образцов полученных наноструктур при давлении 10 атм. Материал имеет сложную морфологию, в основном состоящую из нанопластин, глобул и нановолокон, покрытых углеродными чешуйками.

Аворами отмечено, что данный углеродный материал образовался в ходе длительного эксперимента, который составил более 80 часов.

Список литературы:

1. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Parmon V.N., Zavarukhin S.G. New ecologically sound technology of hydrogen production via low temperature catalytic pyrolysis of natural gas and light hydrocarbons into hydrogen and new carbon material// Proceedings of the 11 th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany,- 1996, - P. 2-6
2. Shinkarev V.V., Glushenkov A.M., Kuvshinov D.G., Kuvshinov G.G. Nanofibrous carbon with herringbone structure as an effective catalyst of the H₂S selective oxidation// Carbon, -2010, –V. 48, –P. 2004–2012

3. Крутский Ю. Л., Дюкова К. Д., Баннов А. Г., Соколов В. В., Пичугин А. Ю., Максимовский Е. А., Ухина А. В., Крутская Т. М., Попов М. В., Нецкина О. В. Синтез высокодисперсного порошка диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода// Перспективные материалы, - 2015 - № 3, - С. 55-62

4. Качала В. В., Хемчян Л. Л., Кашин А. С., Орлов Н. В., Грачев А. А., Залесский С. С., Анаников В. П. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии// Успехи химии, - 2013, - 82, - С. 648 - 685

Выражение благодарности

Соавторы работы: магистрант НГТУ факультета МТ - Першина Д. А., студент НГТУ факультета МТ - Тонкодубов С.Е.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект № СП-69.2016.1

Автор благодарит Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Кувшинову Геннадию Георгиевичу.

ГРАДАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ СПЕКАНИИ СИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ Савинкова Е.С.

Россия, Оренбургский государственный университет, fragrance.essential@gmail.com

Задачей настоящей работы является экспериментальное исследование структурных превращений, протекающих в процессе высокотемпературного воздействия на образцы, прессованные из нативной глины, содержащей монтмориллонит [1, 2].

Образцы получены методом полусухого прессования в форме дисков размерами $d=22$ и $h=10$ мм из частиц размерами менее 640 мкм. Сушка образцов производилась на воздухе 72 часа при температуре 24°C, затем в сушильном шкафу 2 часа при 160°C.

Эксперимент: Образцы обжигали в электропечи ПЛ 5/12,5 последовательно при температурах: 300, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 °С. Выдержка при каждой температуре составляла два часа; скорость нагрева 30 К/мин. Режим обжига образцов представлен на рис. 1.

Структурные изменения оценивали по макропараметрам: усадке, потере массы и изменениям плотности исследуемых образцов. На рис. 2 показаны результаты измерения потери массы и плотности.

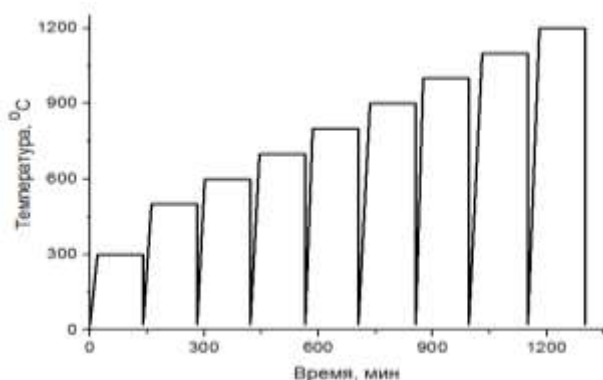


Рис. 1. Режим обжига образцов силикатной керамики

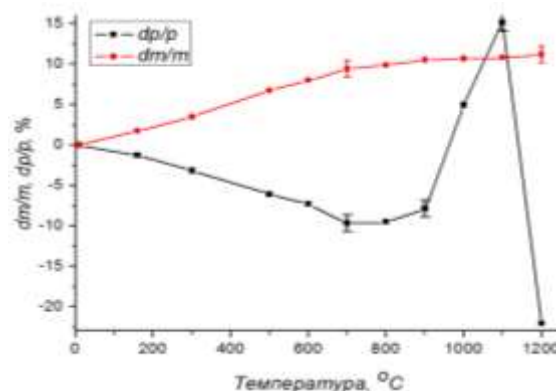


Рис. 2. Потеря массы dm/m , изменения плотности dp/p при последовательном спекании силикатной керамики.

Известно, что при температурах 300-600°C выгорает органика (8%), дальнейшая потеря массы (600-1200°C, 4,2%) связана с удалением легкоплавких компонентов из образцов.

Уменьшение плотности до 800°C происходит пропорционально потере массы. Усадка при этом dV/V минимальна (0,5%). В интервале температур 800-900°C плотность увеличивается (1,69 до 1,72 г/см³), что связано с началом развития жидкофазного спекания. В интервале 900-1100°C отмечено резкое увеличение плотности до 2,13 г/см³. Максимальная плотность при 1100°C

обусловлена активным процессом спекания по жидкофазному механизму. Резкое снижение плотности на 37% при 1200°C сопровождается увеличением объема образцов на ту же величину. Характерное изменение плотности сопровождается изменением цвета и размера образцов (рис. 3). В жидкофазных компонентах формируется пористая структура.

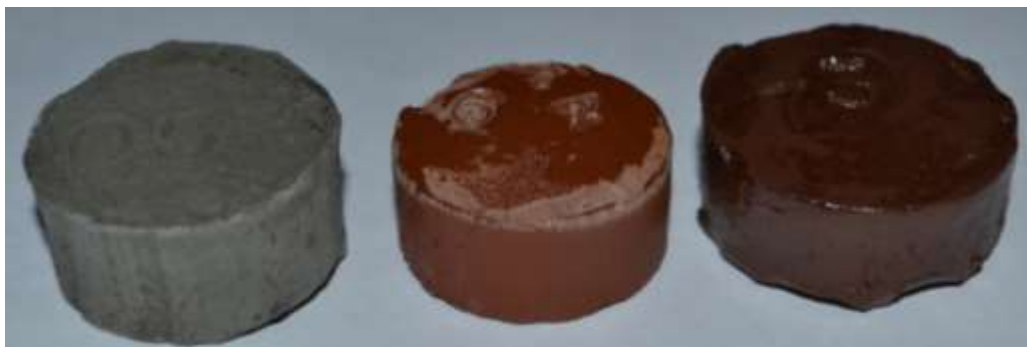


Рис. 3. Общий вид образцов в исходном состоянии (а), после обжига при 1100°C (б), после обжига при 1200°C (в).

Серия последовательных обжигов позволяет проследить изменения в кинетике спекания и провести градацию этих изменений в процессах спекания. Анализ структурных изменений даст возможность целенаправленно регулировать свойства силикатной керамики с помощью многоступенчатых последовательных обжигов.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф. –м.н., профессору Каныгиной О.Н. за постановку задачи и в помощи обсуждении результатов.

Литература:

1. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В. /Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья. //Вестник Оренбургского государственного университета, выпуск 6 (112)/2010.

2. Каныгина О.Н., Анисина И.Н., Четверикова А.Г., Сальникова Е.В. /Монтмориллонит содержащая глина Оренбуржья как сырье для функциональных материалов. //Вестник Оренбургского государственного университета, выпуск 10 (159)/2013.

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА И РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА

Сокурова З.А.

Россия, Кабардино-Балкарский государственный университет, г.Нальчик, zaly90@mail.ru

Работа посвящена разработке низкотемпературной технологии химического синтеза молибдата свинца в ионных расплавах трехкомпонентных $Na, Pb // SO_4, WO_4$; $K, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, Pb // SO_4, WO_4$ и четырехкомпонентных $Na, K, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, WO_4$ взаимных систем и технологии регенерации $PbWO_4$ из отходов производств. Предлагаемые способы синтеза вольфрамата свинца обеспечивают процесс при низких температурах (600-700 °C), в отличие от существующих способов, осуществляющих твердофазный синтез при 900-1200 °C в течение нескольких суток.

Одним из достижений современной науки стала постройка Большого Адронного Коллайдера для изучения микрочастиц и проникновения в строение вещества. Микрочастицы можно лишь зафиксировать точнейшей аппаратурой - фотонным спектрометром, в котором используются сцинтилляторы, способные регистрировать ионизирующие излучения- гамма кванты. В настоящее время в качестве такого сцинтиллятора используют монокристаллы вольфрамата свинца $PbWO_4$. Таким образом, разработка и создание Большого Адронного Коллайдера (LHC) в Европейской лаборатории физики частиц (CERN), невозможны без использования новых детектирующих элементов, способных сохранить высокую стабильность своих параметров под воздействием радиационного излучения в течение длительного периода времени [1, 2].

В начале 90-х годов в рамках выполнения программы LHC были получены монокристаллы Lu_2SiO_5 с более сильными сцинтилляционными свойствами, чем вольфрамат свинца. Однако

высокая стоимость не позволила использовать их в большом количестве (1 см³ кристалла PbWO₄ стоит ≈ 8 долларов, а Lu₂SiO₅ ≈ 100 долларов).

В настоящее время радиационно-стойкий кристалл вольфрамата свинца используется для изготовления электромагнитного калориметра (ECAL) проекта компактный мюонный соленоид (CMS) и фотонного детектора в эксперименте ALICE в CERN [1, 2]. Сцинтиллятор на основе вольфрамата свинца был одобрен для проведения ECAL-эксперимента ВТeV в Национальной лаборатории им. Ферми (США) [3]. PbWO₄ также используется как люминесцентный материал, а также в производстве полупроводников.

Известен способ получения PbWO₄ (PbMoO₄) [4-6] путем взаимодействия растворов вольфрамата (молибдата) натрия и хорошо растворимой соли свинца с образованием вольфрамата (молибдата) свинца в виде мелкодисперсного аморфного осадка. Главным недостатком этого способа синтеза является то, что исходные вещества в зависимости от pH раствора гидролизуются, что является основным фактором образования примесей.

Твердофазным синтезом вольфрамат (молибдат) свинца получают по сей день спеканием оксидов свинца (II) и вольфрама (молибдена) (VI) при температуре выше 1000 °С в течение нескольких суток, а затем из полученного расплава с температурой 1800 °С вытягивается растущий монокристалл. Как видно, температуры этих процессов очень высокие, время синтеза длится долго, скорость процесса в твердой фазе очень низкая. Также надо учесть, что оксид свинца летучее вещество, поэтому кристаллы вольфрамата свинца могут иметь состав, отличающийся от стехиометрического.

Именно по такой технологии получают по сей день монокристаллы вольфрамата свинца в: Богородицком заводе теххимических изделий в Росси методом Чохральского; Шанхайском институте керамики (Китай) методом Бриджмена компанией Hukawa; Институте монокристаллов (г. Харьков, Украина); ОАО «Северные кристаллы» (г. Апатиты, Мурманская обл.) в кооперации с РНЦ «Курчатовский институт».

Целью работы является разработка технологии химического синтеза из ионных расплавов многокомпонентных систем и новой технологии регенерации PbWO₄ из отходов производства монокристаллов.

Задачами исследований являются:

1. Изучение фазовых равновесий и характера взаимодействия компонентов в четырехкомпонентных взаимных системах: Na, K, Pb // SO₄, WO₄; Li, Na, Pb // SO₄, WO₄; Li, K, Pb // SO₄, WO₄.
2. Химический синтез молибдата свинца в расплавах трехкомпонентных взаимных систем Na, Pb // SO₄, WO₄; K, Pb // SO₄, WO₄; Li, Pb // SO₄, WO₄.
4. Химический синтез молибдата свинца в расплавах четырехкомпонентных взаимных систем Na, K, Pb // SO₄, WO₄; Li, Na, Pb // SO₄, WO₄; Li, K, Pb // SO₄, WO₄.
5. Разработка низкотемпературной технологии синтеза молибдата свинца в ионных расплавах систем Na, K, Pb // SO₄, WO₄; Li, Na, Pb // SO₄, WO₄; Li, K, Pb // SO₄, WO₄.

В трехкомпонентных взаимных системах выявлены следующие основные реакции взаимного обмена:



В четырехкомпонентных взаимных системах выявлены следующие основные реакции взаимного обмена:



Изучение фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных взаимных систем позволило разработать технологию регенерации PbWO₄ из отходов производства (остатки расплава в тиглях и обрезки после механической обработки монокристаллов представляют собой отходы производства, которые не используются, а просто складываются), суть которой заключается в следующем:

Отходы PbWO₄, представляющие собой плавленые куски разнообразного размера, измельчали в блендере до образования мелкодисперсного порошка, который смешивали в соответствии с эвтектическим составом с порошками Li₂SO₄ и Na₂SO₄ (двойная эвтектика =584 °С). Полученный таким образом образец в платиновом тигле загружали в шахтную печь и нагревали. При этом при 570 °С в вольфраматной системе Li₂SO₄ - Na₂SO₄ -PbWO₄ (стабильное внутреннее сечение)

появляются жидкие эвтектические фазы. Важно то, что $PbWO_4$ не взаимодействует с сульфатами, а образуют двойные и тройные эвтектики, неограниченно взаимно растворяясь в жидкой фазе.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что вольфрамат свинца не содержит примесей. Выход составил 98 %.

Литература:

1. ECAL CMS Technical Design Report «Electromagnetic calorimeter», 14 December 1997.
2. ALICE Technical Proposal, CERN/LHC 95–71. 15 December 1995.
3. Proposal for an Experiment to Measure Mixing, CP Violation and Rare Decays in Charm and Beauty Particle Decays at the Fermilab Collider – BTeV. May 2000.
4. Fujita T, Muramatsu K//Mater.Res.Bull. 1979.Vol.14, N.1.P.5-12.
5. Ekstrom T., Tilley R.J.// J.Solid State Chem. 1978.Vol.24,N.2.P.209-218.
6. Анненков А.Н.; Костылев В.Л.; Лигун В.Д. Патент № 2132417 .27.06.1999.
7. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск, «Наука». 1978.- 320с.
8. Straumanis M.E.//Anal. Chem. - 1949 г., - vol.71, - p.679.
9. Ekstrom T.Tilley R.J.D//J.Solid State Chem. 1978.Vol.24. №2. P.209-218.
10. Громов О.Г., Куншина Г.Б., Кузьмин А.П., Локшин Э.П. Способ получения вольфрамата свинца./ Патент: RU 2206509. 2015.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – д.х.н., профессору Кочкарову Жамалу Ахматовичу.

Работа выполнена при поддержке программы «УМНИК» №8738 ГУ2015

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА И РЕГЕНЕРАЦИИ МОЛИБДАТА СВИНЦА

Сокурова З.А.

Россия, Кабардино-Балкарский государственный университет, г.Нальчик, zaly90@mail.ru

Работа посвящена разработке низкотемпературной технологии химического синтеза молибдата свинца в ионных расплавах трехкомпонентных $Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Pb // SO_4, MoO_4$ и четырехкомпонентных $Na, K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, MoO_4$ взаимных систем и технологии регенерации $PbMoO_4$ из отходов производств. Предлагаемые способы синтеза молибдата свинца обеспечивают процесс при низких температурах (600-700 °С), в отличие от существующих способов, осуществляющих твердофазный синтез при 900-1200 °С в течение нескольких суток.

Наиболее предпочтительным материалом в лазерной технике, акустооптических модуляторах, дефлекторах, в ядерных устройствах и т.д. является монокристалл молибдата свинца, что обусловлено его высокими физическими и оптическими свойствами [1]. С акустооптической точки зрения, качество монокристаллов молибдата свинца превосходит кристаллы $LiNbO_3$ и уступает α - $LiIO_3$. Однако, процесс получения кристаллов α - $LiIO_3$ сравнительно трудоемкий, они легко ломаются, растворяются в воде и, следовательно, неустойчивы в сырой среде [2]. Монокристалл $PbMoO_4$ имеет удовлетворительные термомеханические свойства, легко обрабатывается, не растворяется в воде, устойчив к внешней среде, а процессы взаимодействия в нем видимых и инфракрасных лучей звуковых волн дает положительный результат.

Известен способ получения $PbMoO_4$ [3-5] путем взаимодействия растворов молибдата натрия и хорошо растворимой соли свинца с образованием молибдата свинца в виде мелкодисперсного аморфного осадка. Главным недостатком этого способа синтеза является то, что исходные вещества в зависимости от pH раствора гидролизуются, что является основным фактором образования примесей.

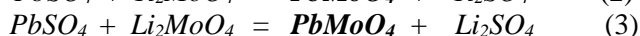
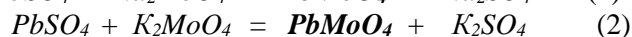
Твердофазным синтезом молибдат свинца получают по сей день спеканием оксидов свинца (II) и молибдена (VI) при температуре выше 1000 °С в течение нескольких суток [3], а затем из полученного расплава с температурой 1800 °С вытягивается растущий монокристалл. Как видно, температуры этих процессов очень высокие, время синтеза длится долго, скорость процесса в твердой фазе очень низкая. Также надо учесть, что оксид свинца летучее вещество, поэтому кристаллы молибдата свинца могут иметь состав, отличающийся от стехиометрического.

Целью работы является разработка технологии химического синтеза из ионных расплавов многокомпонентных систем и новой технологии регенерации $PbMoO_4$ из отходов производства монокристаллов.

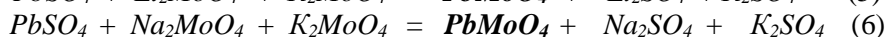
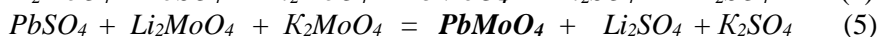
Задачами исследований являются:

1. Изучение фазовых равновесий и характера взаимодействия компонентов в четырехкомпонентных взаимных системах: $Na, K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, MoO_4$.
2. Химический синтез молибдата свинца в расплавах трехкомпонентных взаимных систем $Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Pb // SO_4, MoO_4$.
4. Химический синтез молибдата свинца в расплавах четырехкомпонентных взаимных систем $Na, K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, MoO_4$.
5. Разработка низкотемпературной технологии синтеза молибдата свинца в ионных расплавах систем $Na, K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, MoO_4$.

В трехкомпонентных взаимных системах выявлены следующие основные реакции взаимного обмена:



В четырехкомпонентных взаимных системах выявлены следующие основные реакции взаимного обмена:



Изучение фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных взаимных систем позволило разработать технологию регенерации $PbMoO_4$ из отходов производства (остатки расплава в тиглях и обрезки после механической обработки монокристаллов представляют собой отходы производства, которые не используются, а просто складываются), суть которой заключается в следующем:

Отходы $PbMoO_4$, представляющие собой плавленые куски разнообразного размера, измельчали в блендере до образования мелкодисперсного порошка, который смешивали в соответствии с эвтектическим составом с порошками Li_2SO_4 и Na_2SO_4 (двойная эвтектика $=584^\circ C$). Полученный таким образом образец в платиновом тигле загружали в шахтную печь и нагревали. При $568^\circ C$ в молибдатной системе $Li_2SO_4 - K_2SO_4 - PbMoO_4$ (стабильное внутреннее сечение) появляются жидкие эвтектические фазы. Важно то, что $PbMoO_4$ не взаимодействует с сульфатами, а образуют двойные и тройные эвтектики, неограниченно взаимно растворяясь в жидкой фазе.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов (рис. 1) показал, что они не содержат примесей. Выход составил 98-99,6%.

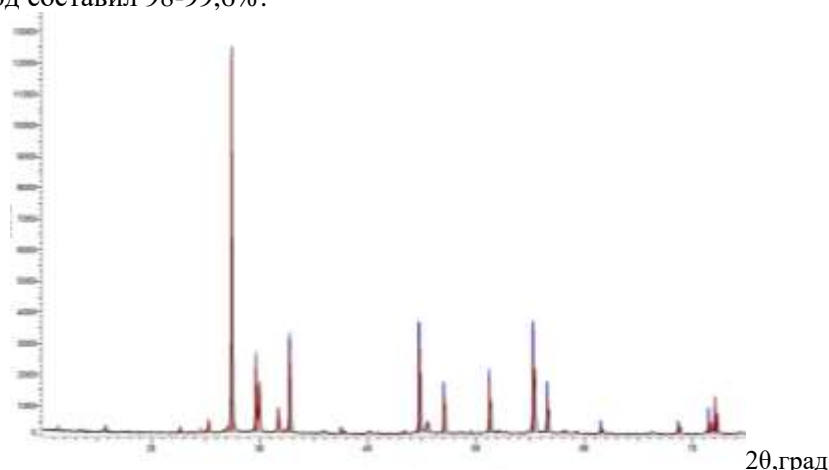


Рис. 1. Дифрактограмма продукта синтеза $PbMoO_4$ при температуре $650^\circ C$.

Литература:

1. Minowa M., Itakura K., Moriyama S., Ootani W. Measurement of the property of cooled lead molybdate as a scintillator // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A.- 1992.- Vol. 320, issue 3.- P. 500-503.

2. Bonner W. A., Zydzik G. J. Growth of single crystal lead molybdate for acousto-optic applications // Journal of Crystal Growth.- 1970.- Vol. 7, issue 1.- P. 65-68.
3. Fujita T, Muramatsu K//Mater.Res.Bull. 1979.Vol.14, N.1.P.5-12.
4. Ekstrom T., Tilley R.J.// J.Solid State Chem. 1978.Vol.24,N.2.P.209-218.
5. Анненков А.Н.; Костылев В.Л.; Лигун В.Д. Патент № 2132417 .27.06.1999.
6. Анненков А.Н.; Костылев В.Л.; Лигун В.Д. Патент № 2132417 .27.06.1999.
7. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск, «Наука». 1978.- 320с.
8. Straumanis M.E.//Anal. Chem. - 1949 г., - vol.71, - p.679.
9. Ekstrom T., Tilley R.J.//J.Solid State Chem. 1978.Vol.24. №2. P.209-218.
- 10 11. Dossovitski A.E. Production of specified raw materials for mass manufacturing of radiation hard scintillation materials // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A. - 2002. - V. 486. - P. 98–101.
11. Fujita T, Muramatsu K//Mater.Res.Bull. 1979.Vol.14, N.1.P.5-12.
- Автор выражает благодарность своему научному руководителю – д.х.н., профессору Кочкарову Жамалу Ахматовичу.
- Работа выполнена при поддержке программы «УМНИК» №8738 ГУ2015

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ СВИНЦА Сокурова З.А.

Россия, Кабардино-Балкарский государственный университет, г.Нальчик, zaly90@mail.ru

Работа посвящена комплексной технологии химического синтеза вольфрамата и оксидных вольфраматных бронз свинца в ионных расплавах многокомпонентных взаимных систем.

Оксидные вольфраматные бронзы являются перспективными материалами для изготовления анодов химических источников тока, катодов электролизных ванн, полупроводниковых диодов и датчиков давления, в качестве пигментов типографских красок и катализаторов в органическом синтезе и т.д.

Свинцовые оксидные вольфраматные бронзы $Pb_{0,18}WO_3$, $Pb_{0,28}WO_3$ синтезированы отжигом смесей металлического свинца и вольфрамового ангидрида в кварцевых запаянных ампулах при температуре 700-1000 °С в течение 7 - 60 дней. Получены бронзы с областью гомогенности в интервале значений $0,01 \leq x \leq 0,18$. При температуре 1000-1100 °С получены бронзы с областью гомогенности $0,18 \leq x \leq 0,28$. При 1000 °С получены бронзы тетрагональной сингонии, а при 1100 °С – ромбической сингонии.

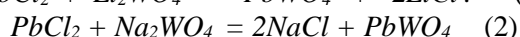
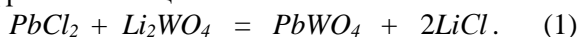
Таким образом, существующие методы синтеза вольфрамата свинца в водных растворах и в твердой фазе обладают рядом недостатков.

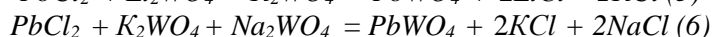
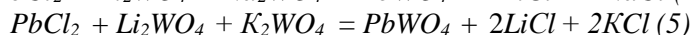
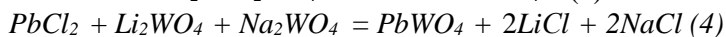
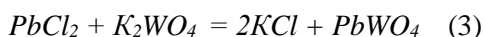
Цель работы - разработка комплексной технологии химического синтеза вольфрамата и оксидных вольфраматных бронз свинца в ионных расплавах трех- ($Li, Pb // Cl, WO_4$; $Na, Pb // Cl, WO_4$; $K, Pb // Cl, WO_4$) и четырехкомпонентных ($Li, Na, Pb // Cl, WO_4$; $Li, K, Pb // Cl, WO_4$ и $Na, K, Pb // Cl, WO_4$) взаимных систем.

Задачами исследований являются:

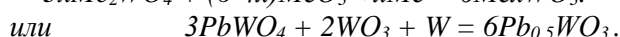
1. Изучение фазовых равновесий и характера взаимодействия компонентов в трехкомпонентных взаимных системах $Li, Pb // Cl, WO_4$; $Na, Pb // Cl, WO_4$; $K, Pb // Cl, WO_4$.
2. Изучение фазовых равновесий и характера взаимодействия компонентов в четырехкомпонентных взаимных системах $Li, Na, Pb // Cl, WO_4$; $Li, K, Pb // Cl, WO_4$ и $Na, K, Pb // Cl, WO_4$.
3. Разработка оптимальной технологии синтеза оксидных вольфраматных бронз свинца в ионных расплавах трех- и четырехкомпонентных взаимных систем: $Li, Na, Pb // Cl, WO_4$; $Li, K, Pb // Cl, WO_4$ и $Na, K, Pb // Cl, WO_4$.

Методика синтеза оксидных вольфраматных бронз свинца. Данная методика включает в себя также методику синтеза вольфрамата свинца. В соответствии с выявленными уравнениями реакции





исходные компоненты, взятые в эквивалентных количествах, смешивали и тщательно перетирали в ступке, загружали в платиновом тигле в шахтную печь, температуру в которой поднимали постепенно до 600-650 °С и выдерживали 1 час. Расплав выливали на стальную подложку и после охлаждения тщательно перетирали в ступке. В полученный порошок добавляли оксид вольфрама (VI) и порошок металлического вольфрама, рассчитанные относительно вольфрамата свинца, содержащего в образце, в соответствии с уравнением реакции:



Полученную смесь тщательно перемешивали в ступке, далее шихту переносили в тигель и в шахтной печи нагревали до температуры плавления. Расплав выдерживали при данной температуре в течение 30-45 мин. (кристаллы бронз формируются на дне тигля), а затем выливали в кювету из нержавеющей стали. После охлаждения сплав тщательно перетирали в ступке и переносили в кипящую дистиллированную воду для отмывания бронзы от солей. После фильтрации бронзы высушивали при 100 °С, взвешивали и определяли выход продукта. Получена многофазная смесь коричневого цвета, в которой РФА идентифицированы фазы: $Pb_{0,5}WO_3$, $Pb_{0,3}WO_3$, $Pb_{0,45}WO_3$, $Pb_{0,35}WO_3$, $Pb_{0,46}WO_3$, $Pb_{0,47}WO_3$ (рис.1).

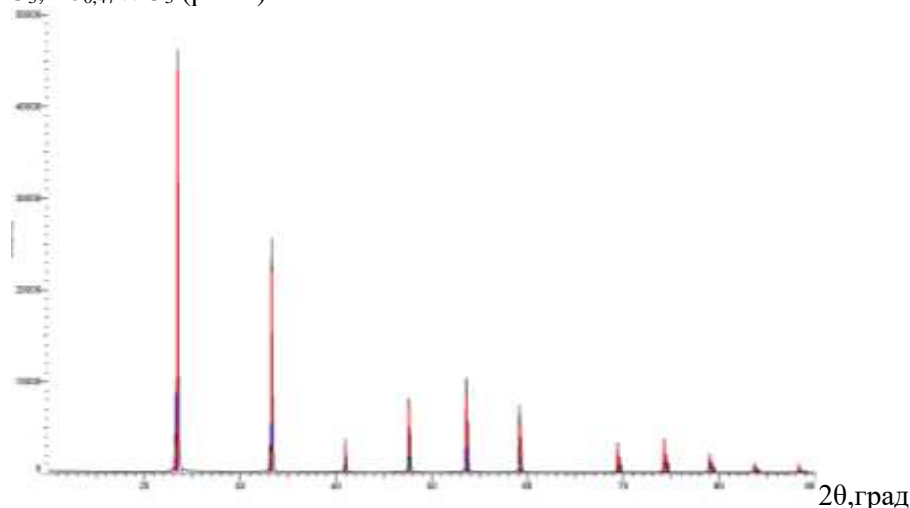
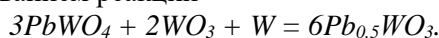


Рис.1. Дифрактограмма продукта синтеза бронз

Разработана технология химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз свинца из расплавов многокомпонентных солевых систем на основе продуктов реакций (1)-(6) при температуре 600 -650 °С с использованием реакции



Литература:

1. ECAL CMS Technical Design Report «Electromagnetic calorimeter», 14 December 1997.
2. ALICE Technical Proposal, CERN/LHC 95-71. 15 December 1995.
3. Proposal for an Experiment to Measure Mixing, CP Violation and Rare Decays in Charm and Beauty Particle Decays at the Fermilab Collider – BTeV. May 2000.
6. Громов О.Г., Куншина Г.Б., Кузьмин А.П., Локшин Э.П. Способ получения вольфрамата свинца./ Патент: RU 2206509. 2015.
7. Fujita T, Muramatsu K//Mater.Res.Bull. 1979.Vol.14, N.1.P.5-12.
8. Ekstrom .,Tilley R.J.// J.Solid State Chem. 1978.Vol.24,N.2.P.209-218.
9. Бурачас С.Ф., Белогловский С.Я., Елизаров Д.В и др. Особенности получения вольфрамата свинца для проекта ЦЕРН ALICE //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2002. - № 2. - С. 5-9.
10. Dossovitski A.E. Production of specified raw materials for mass manufacturing of radiation hard scintillation materials // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A. - 2002. - V. 486. - P. 98-101.
11. Анненков А.Н.; Костылев В.Л.; Лигун В.Д. Патент № 2132417 .27.06.1999.

12. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск, «Наука». 1978.- 320с.

13. Straumanis M.E.//Anal. Chem. - 1949 г., - vol.71, - p.679.

14. Ekstrom T. Tilley R.J.D.//J.Solid State Chem. 1978.Vol.24. №2. P.209-218.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – д.х.н., профессору Кочкарову Жамалу Ахматовичу.

Работа выполнена при поддержке программы «УМНИК» №8738 ГУ2015

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ИСХОДНЫХ ПОДЛОЖЕК НА ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И ТРАНСФОРМАЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЙ

Строгова А.С.

Республика Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, strogova@bsuir.by

В научно-исследовательских центрах мира основное внимание уделяется разработке технологий создания новых материалов для подзатворного диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью и материалов для наноразмерных кластеров, использующихся в качестве затвора в МДП-структурах, на основе которых строится флеш-память. Наиболее актуальным направлением является разработка технологии создания нанокластеров кремния, германия и твердого раствора кремний-германий, что позволит повысить качество и надежность ЭПЗУ энергонезависимой памяти. Изучение поверхностных явлений играет важную роль в исследовании процессов зарождения, роста и самоорганизации нанокластеров [1–2]. Значение процессов, происходящих на поверхности исходной подложки, возрастает с уменьшением их размеров. Специфические свойства приповерхностной области могут даже определять характеристики изделий на основе нанокластеров. Наилучшим путем для получения информации о фундаментальных свойствах поверхности является исследование чистых поверхностей. При этом важно не только приготовить чистую поверхность, но поддерживать в таком состоянии в процессе самоорганизации нанокластеров. В частности нанокластеров кремний-германий (SiGe).

Проведены исследования процессов образования и трансформации нанокластеров кремний-германий в зависимости от типа и особенностей обработки поверхности исходных кремниевых подложек. Установлены закономерности формирования нанокластеров, объясняющие то, что для самоорганизации нанокластеров SiGe выгодно малое смещение поверхностных атомов сложных структур на чистой поверхности с образованием связей типа Ge–Ge или Si–Si.

Установлены закономерности, объясняющие трансформацию нанокластеров в результате их отжига, при котором они претерпевают структурную перестройку, в результате которой происходит переход наномасштаба в микромасштаб.

На рис. 1–2 представлены топографии поверхности исходных подложек, прошедших различные типы обработки. Как видно из рис. 1–2 только обработка исходных подложек с супертонкими слоями оксидов и нитрида кремния в среде водорода позволяет получить практически чистую безрельфную поверхность. Установлена зависимость степени увеличения чистоты поверхности, наблюдавшаяся при обработке супертонких (4 нм) покрытий из диоксида кремния на исходной кремниевой подложке от типа восстановительных реакций между диоксидом кремния и водородом, в результате которых происходит удаление оксида кремния и вскрытие чистой поверхности исходной кремниевой подложки. На чистой поверхности монокристалла кремния имеется резкий обрыв кристаллической решетки. Вследствие этого внешняя оболочка поверхности атомов кремния (Si) заполнена не полностью и имеются, следовательно, ненасыщенные связи. Предполагается, что последовательная адсорбция одного или двух монослоев германия приводит к образованию нанокластеров SiGe. При этом вначале наблюдается быстрое формирование первого монослоя SiGe, а затем более медленное формирование второго и третьего монослоев SiGe.

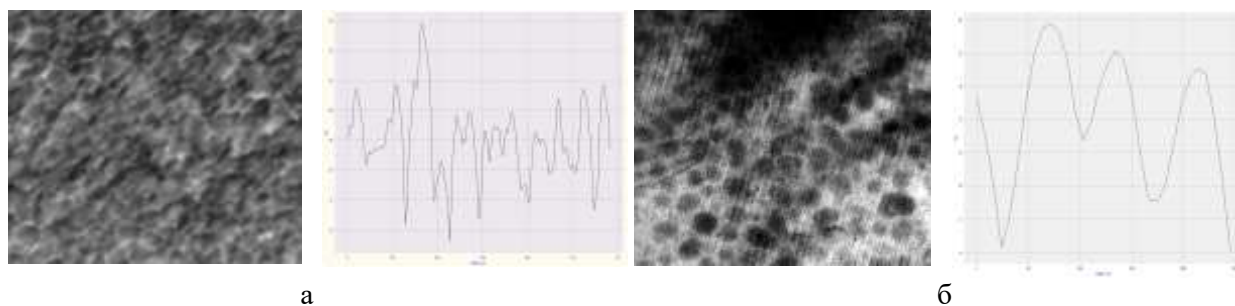


Рис. 1 Профиль неровностей поверхности исходных подложек, прошедших обработку в хлористом водороде (а) и в водороде (б)

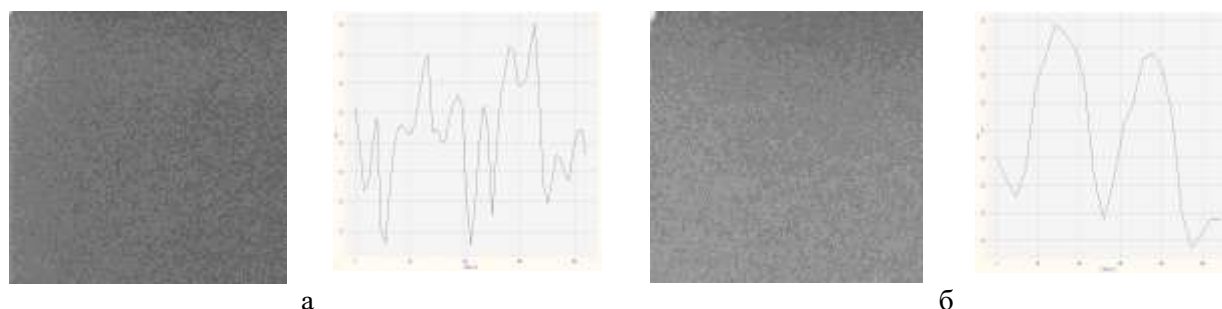


Рис. 2 Профиль неровностей поверхности исходных подложек с диоксидом диспрозия (а) и диоксидом иттрия (б), прошедших обработку в водороде (б)

Процесс формирования нанокластеров SiGe на чистых поверхностях кремния и германия состоит из стадии зарождения монослоя и последующей стадии медленной коалесценции второго слоя. Скорость медленной коалесценции пропорциональна логарифму времени. Эти процессы зависят от метода приготовления чистых поверхностей исходных подложек.

Результаты исследований процессов образования и трансформации нанокластеров кремний-германий в зависимости от типа и особенностей обработки поверхности исходных кремниевых подложек позволяют сформировать нанокластеры SiGe, имеющие более равноценную поверхностную структуру, что обуславливает повышенную (в 1,3–1,5 раза) плотность их, суженный (на 50–100 °С) температурный диапазон самоорганизации, повышенную (в 1,2–1,5 раза) стабильность.

Таким образом, степень совершенства поверхности следует рассматривать как существенную часть общей задачи приготовления чистой поверхности перед процессом формирования нанокластеров SiGe и подавления их трансформации из наноразмеров к микроразмерам. Идеально было бы получить атомарно гладкую поверхность, параллельную заданной системе кристаллографических граней и не содержащую дефекты решетки или загрязнения. Практически же существенно знать допустимые отклонения от идеального случая в данном процессе и определить возможность реализации требуемых условий. Чтобы получить требуемую степень совершенства поверхности в массивных монокристаллических подложках или пленках, надо применять специальные методы обработки их поверхности. Термообработка и скорость охлаждения подложек с нанокластерами SiGe могут влиять на их структуру, размеры и даже состав. Отожженные образцы нанокластеров претерпевают трансформацию, в результате которой происходит переход наномасштаба в микромасштаб. Это необходимо учитывать при разработке основ технологических решений повышения качественных характеристик нанокластеров SiGe, также как и обработку поверхности исходных подложек в различных по составу газовых средах с учетом температурного воздействия с целью изменения поверхностных свойств исходной подложки. Это позволит расширить номенклатуру и области использования формируемых структур на их основе, чтобы использовать их для создания изделий электронной техники. Улучшение технических характеристик нанокластеров SiGe, создаваемых в настоящее время, основанное на результатах выполненных исследований, позволит расширить сферы их использования [3–6].

*Выражается особая благодарность за совместный труд выполненных работ вед.науч.сотр., канд.техн. наук Ковалевскому Александру Адамовичу.

Литература:

1. В.А. Гриценко, К.А. Насыров, Ю.Н. Новиков, А.Л.Асеев *Микроэлектроника*. **12(2)** с.90-96. (2003)

2. О.М. Комар, А.А. Ковалевский, А.С. Строгова *Кремнийгерманиевые наноструктурированные пленки и нанокластеры* (LAP Lambert Academic Publishing) 345 с. (2016)
3. А.А. Ковалевский, В.М. Борисевич, А.С. Строгова, Н.С. Строгова 23rd Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology". 9–13 September, Ukraine. С. 836–837. (CriMiCo' 2013)
4. А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, Д.В. Плякин *Материалы. Технологии. Инструменты*. **14**(3), с. 90–95. (2009)
5. А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, Д.В. Плякин *Неорганические материалы*. **45**(5) с.632–637. (2009)
6. А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, Д.В. Плякин, В.М. Борисевич *Нано- и микросистемная техника*. **4**. с.14-19 (2009)

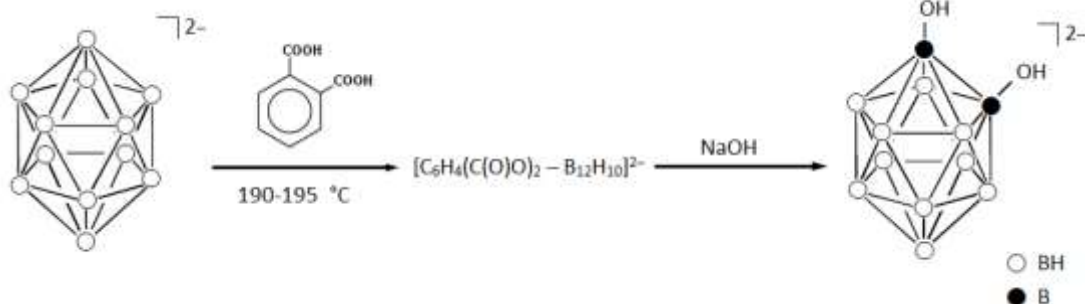
НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ВОДОРАСТВОРИМОГО КЛАСТЕРНОГО АНИОНА БОРА 1,2-[B₁₂H₁₀(OH)₂]²⁻

Сухорук Г.А.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
grsukhorukov@gmail.com*

Ярко выраженная тенденция к реакциям замещения с сохранением борного остова додекагидро-κлозо-додекаборат (2-) аниона во многом определяется пространственноароматическим характером химической связи [1]. Актуальность изучения реакционной способности [B₁₂H₁₂]²⁻ и механизмов образования его замещенных производных с экзо-полиэдрическими функциональными группами обусловлена, прежде всего, тем, что без таких соединений невозможно конструирование новых борсодержащих веществ и материалов на их основе. Необходимость поиска новых методов введения функциональных кислородсодержащих групп в качестве экзо-полиэдрических заместителей определила цель настоящей работы, а именно исследование взаимодействия бис(тетрабутиламмония) додекагидро-κлозо-додекаборат (2-) с расплавом бензол-1,2-дикарбоновой кислоты в инертной атмосфере. Известно, что региоселективность химической реакции в некоторых случаях определяется геометрией выбранного реагента [2]. В данной работе рассматривается указанный подход к функционализации κлозо-додекаборатного аниона.

Додекагидро-κлозо-додекаборат (2-) анион реагирует с расплавом бензол-1,2-дикарбоновой кислоты при температуре 190-195 °С в атмосфере сухого аргона с образованием карбоксилатзамещенного производного [C₆H₄(C(O)O)₂ - B₁₂H₁₀]²⁻, щелочной гидролиз которого приводит к образованию соответствующего гидроксозамещенного производного [B₁₂H₁₀(OH)₂]²⁻:



В рассматриваемой реакции бензол-1,2-дикарбоновая кислота выступает в роли как реагента, так и растворителя. Синтез проводили, исходя из тетрабутиламмониевой соли, которая достаточно хорошо растворима в бензол-1,2-дикарбоновой кислоте. Необходимо поддерживать температурный режим и избыточное давление в реакционной среде, в противном случае бензол-1,2-дикарбоновая кислота обугливается.

Данные элементного анализа синтезированных соединений представлены в таблице 1. Из-за высокой гидрофильности гидроксозамещенного производного приводятся данные для (TRP)₂[B₁₂H₁₀(OH)₂].

Таблица 1

Данные элементного анализа синтезированных соединений

Соединение	В, масс. %		С, масс. %		N, масс. %		H, масс. %	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
(ТВА) ₂ [C ₆ H ₄ (C(O)O) ₂ – В ₁₂ H ₁₀]	16.2	16.4	70.1	60.9	3.7	3.6	11.2	10.9
(ТРР) ₂ [В ₁₂ H ₁₀ (ОН) ₂]	15.1	15.2	67.7	67.6	–	–	6.3	6.1

Процесс замещения отражается появлением в ИК-спектре (таблица 2) интенсивных полос поглощения при 1 667 см⁻¹ и 1 269 см⁻¹, отвечающих валентным колебаниям связей С=О и С–О карбоксилатной группы. Два острых пика при 3 653 и 3 645 см⁻¹ в ИК-спектре продукта щелочного гидролиза карбоксилатзамещенного производного соответствуют валентным колебаниям связи О–Н гидроксильной группы.

Интерпретация изомерного строения соединения, образующегося в результате нуклеофильного замещения в *клого*-додекаборатном анионе при его взаимодействии с бензол-1,2-дикарбоновой кислотой, по данным ¹¹В ЯМР-спектра сильно осложняется сильным уширением сигналов. Однако при гидролизе образуется соответствующий гидроксозамещенный продукт с аналогичным взаимным расположением заместителей в пространственноароматической системе.

¹¹В{¹H} ЯМР-спектр [В₁₂H₁₀(ОН)₂]²⁻ содержит пять сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 2:2:4:2:2 с химическими сдвигами 3.72; –16.16; –18.13; –21.51 и –25.23 м.д. (рис. 1, таблица 3). В ¹¹В ЯМР-спектре в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия (ССВ) В–Н проявляется синглет с химическим сдвигом 3.72 м.д., а четыре сигнала, инициируемых атомами бора, связанными с водородом, расщепляются в дуплеты. В общем, возможно образование трех изомеров: 1,2- (*орто*-), 1,7- (*мета*-) или 1,12- (*пара*-). Как *орто*-, так и *мета*-изомер соответствуют точечной группе симметрии C_{2v}, которая приводит в результате к проявлению пяти пиков в ¹¹В ЯМР-спектре, тогда как *пара*-изомер соответствует точечной группе симметрии C_{5v} (проявляются два пика в ¹¹В ЯМР-спектре). Так как наблюдается пять сигналов, соединение представляет собой либо *орто*-, либо *мета*-изомер.

Таблица 2

Отнесение наиболее информативных полос поглощения, наблюдаемых в ИК-спектрах синтезированных соединений

Соединение	Полосы поглощения, см ⁻¹					
	ВВ-Н	VC=O	VC-O	VB-O	VO-H	VB-B
(ТВА) ₂ [C ₆ H ₄ (C(O)O) ₂ – В ₁₂ H ₁₀]	2 479	1 667	1 269	1 165	–	1 028
(ТВА) ₂ [В ₁₂ H ₁₀ (ОН) ₂]	2 475	–	–	–	3 653 3 645	1 011

Таблица 3

Данные ¹¹В ЯМР-спектроскопии 1,2-(ТВА)₂[В₁₂H₁₀(ОН)₂] в CD₃CN

Мультиплетность в отсутствие широкополосного подавления ССВ В–Н	Химический сдвиг δ, м.д.	Константа спин-спинового взаимодействия ¹ J(¹¹ В, ¹ H), Гц	Интегральная интенсивность	Отнесение
<i>s</i>	3.72	–	2	В(1, 2)
<i>d</i>	–16.16	121.3	2	В(3, 6)
<i>d</i>	–18.13	126.8	4	В(4, 5, 7, 11)
<i>d</i>	–21.51	129.1	2	В(8, 10)
<i>d</i>	–25.23	129.1	2	В(9, 12)

В силу того, что региоселективность в рассматриваемых условиях синтеза определяется геометрией выбранного реагента – бензол-1,2-дикарбоновой кислоты, возможно предположить, что в результате гидролиза продукта реакции карбоксилирования образуется *орто*-изомер 1,2-(ТВА)₂[В₁₂H₁₀(ОН)₂].

Нуклеофильная атака борного остова молекулой бензол-1,2-дикарбоновой кислоты осуществляется практически одновременно по двум позициям с образованием лишь дизамещенного производного с *экзо*-полиэдрическими связями В–О, так как по данным ¹¹В ЯМР-спектроскопии продукта гидролиза карбоксилатпроизводного моногидроксозамещенных продуктов не обнаружено. Атака субстрата более чем одной молекулой бензол-1,2-дикарбоновой кислоты ограничено температурой плавления (с разложением) самой кислоты.

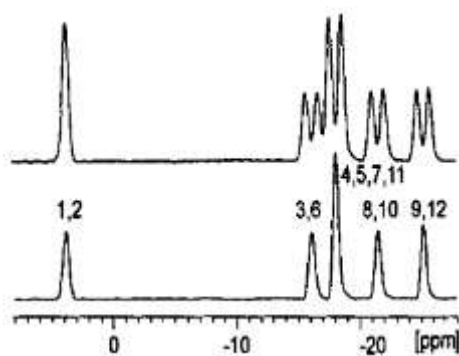


Рис. 1 ^{11}B - и $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектры 1,2-(ТВА) $_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$ в CD_3CN

1. King R.V. Chem. Rev. (Washington, D.C.), **2001**, 101, 1119.

2. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. - М.: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 2009.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику РАН Солнцеву К.А., а также канд. технич. наук Чернявскому А.С., Огаркову А.И. и докт. химич. наук Сахарову С.Г. за помощь в проведении исследовательской работы.

ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ МАГНИТНЫЕ АКТИВАТОРЫ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Федотов М.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mikle_fed@mail.ru

Постоянное увеличение радиоактивных отходов (РАО) требует их длительного и контролируемого хранения и консервации в форме, препятствующей вступлению во взаимодействие с окружающей средой. Важно максимально снизить объемы кондиционированных РАО. Общепринятым методом отверждения жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является цементация [1]. Это наиболее экономически выгодное решение. Однако цементирование борсодержащих РАО проблематично из-за длительного твердения цементной матрицы. Процессы твердения цементной матрицы с боратами можно ускорить электромагнитной обработкой затвердевающей массы в вихревом слое с участием ферромагнитных стержней размером 5-15 мм по существующей технологии, но это приводит к образованию вторичных ЖРО после дезактивации многофазовых стержней. Их замена на дисперсные частицы магнитных оксидов железа позволяет ускорить схватывание цементных компаундов, повысить их механические свойства и предотвратить образование вторичных ЖРО [2].

Для получения полидисперсных магнитных оксидов железа используется двухстадийный химико-металлургический способ, включающий в себя получение исходного сырья методом осаждения и последующее восстановление твердым углеродом [3]. Свойства борсодержащих ЖРО регулируются при помощи смесей полученных оксидов железа, выступающих в роли активаторов, во время вихревой электромагнитной обработки (ВЭО) растворов боратных солей.

Изменение режима нагрева исходной смеси искусственно приготовленного гидроксида железа с углеродом позволяет получать магнитные частицы оксидов железа с содержанием магнетита до 93% и удельной поверхностью порошков до 395 м²/г. Исследования свойств полученных порошков показали наличие наноразмерных частиц размером 10 и 40 нм, а также агломератов субмикронных и микронных размеров, образованных за счет спекания наночастиц.

Наличие в составе порошков частиц с размером от 400 нм до 10 мкм обеспечивает активацию растворов борсодержащих ЖРО при ВЭО за счет изменения химического состава и увеличения реакционной способности раствора. Углерод, осаждающийся на поверхности частиц оксидов железа, также способствует увеличению электропроводности и значения рН раствора. Наночастицы выступают в роли дисперсионно-упрочняющих компонентов, повышая прочность и морозостойкость конечного цементного продукта.

Добавка полидисперсных порошков оксидов железа при обработке растворов ЖРО с повышенным содержанием позволяет сократить сроки твердения цементных составов с 56 до 2 суток.

Использование полученных порошков оксидов железа позволяет сократить эксплуатационные расходы по иммобилизации ЖРО за счет уменьшения производственной площади, необходимой для хранения незастывшего цементного компаунда, сокращения времени затвердевания, уменьшения объема обрабатываемого состава, сокращения затрат на операции по вторичной дезактивации образовавшихся ЖРО, что делает процесс утилизации экономически более выгодным.

Автор выражает благодарность научному руководителю, профессору, д.т.н. Коваленко Л.В. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов работы.

Список литературы:

1. Fedotov M.A., Gorbunova O.A., Fedorova O.V., Folmanis G.E., Kovalenko L.V. Magnetic iron oxides in the cementation technology of the boron-containing radioactive waste // IOP Conf. Ser.: Material Science and Engineering, 2015, V. 81, No. 012063.

2. Патент РФ № 2516235 С2, МПК G 21 F 9/16. Способ кондиционирования жидких радиоактивных отходов / ГЕОХИ РАН, О.А. Горбунова, Т.С. Камаева, И.Г. Тананаев, Г.Э. Фолманис, Б.Ф. Мясоедов, Ю.М. Куляко. Опубл. 20.05.2014. Бюл. № 14. С. 9.

3. Теплов О.А., Федотов М.А., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Процессы восстановления наноразмерного гематита углеродом // Перспективные материалы, 2015, № 10, С. 73-79.

ГИДРАТАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО ЦЕМЕНТНОГО ВЯЖУЩЕГО Федюк Р.С.

Россия, Дальневосточный федеральный университет, roman44@yandex.ru

Процессы гидратации минералов цементного клинкера и возникновение продуктов гидратации - это есть не что иное, как построение на наноуровне новых веществ. Этими процессами мы можем и должны управлять. Это своеобразная «сборка» наночастиц в наносистемы и нанобъекты.

Твердение портландцемента происходит за счет химического взаимодействия (гидратация и гидролиз) минералов клинкера с водой. Результатом этих процессов является образование сложных по составу кристаллогидратов. Они со временем срачиваются и образуют пространственную решетку, которая обеспечивает прочность цементного камня.

С точки зрения нанотехнологии представляется уместным рассмотреть вопрос образования продуктов гидратации основных минералов клинкера и отметить пути формирования нужных наносистем.

Поскольку все реакции происходят на поверхности цементного зерна, то и кристаллизация новообразований, как правило, происходит на последней, постепенно заполняя свободное пространство между частицами цементных зерен (пространство пор), формируя новую структуру камня. При этом можно выделить совершенно разные структуры внутреннего и внешнего ритмов. Структура внутреннего ритма формируется в основном из продуктов гидратации C_3S и βC_2S .

Гидросиликат кальция C_2SH (A) образуется при температурах выше $120^{\circ}C$ в ранние сроки твердения. Время образования фазы C_2SH (A) зависит от вида системы (вяжущего) и температуры твердения. В частности, времени в 36 ч достаточно для образования C_2SH (A) в смеси $CaO+SiO_2$ при температуре $120^{\circ}C$ и выше

Продукты взаимодействия трёхкальциевого силиката в первые минуты представляют собой силикагель, высокоосновный гидросиликат – двуводный трёхкальциевый силикат (C_3SH_2), неустойчивые (метастабильные) новообразования, постепенно превращающиеся в более стабильные гидросиликаты сложного состава типа $nCaO_xSiO_{2y}H_2O$.

При обычных условиях они образуются преимущественно в виде $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$. Если же в системе щелочность среды изменяется, то гидросиликаты тут же реагируют на это и изменяют свой состав. Это обстоятельство является важным фактором регулирования вида продуктов гидратации. При концентрации гидроксида кальция в жидкой среде (в расчете на CaO) от 0,05 до 1,1 г/л возникают новообразования типа $(0,6 \div 1,5) CaO \cdot SiO_2(0,5 \div 2,5)H_2O$, CSH (I) или CSH (B). При этом основность этих продуктов будет тем выше, чем больше концентрация CaO в жидкой фазе.

Образующиеся продукты гидратации представляют собой новообразования в виде частиц-чешуек или лепестков, которые вследствие их слабой закристаллизованности и большого количества воды, адсорбированной на поверхности, называют цементным гелем. Лепестки толщиной 2–3 нм (2–3 молекулярных слоя), шириной 40–50 нм при средней длине около нескольких сотен нанометров формируют слоистую структуру, похожую на структуру пластинчатого природного минерала – тоберморита: $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_3)$, поэтому цементный гель часто называют тоберморитовым или тоберморитоподобным гелем. Чешуйки срastaются в отдельные блоки различного строения с плотнейшей упаковкой. Некоторые блоки образованы игольчатыми кристаллами, срощившимися в двойниковом положении. Размер кристаллов ограничен размерами блоков, а те в свою очередь формой и расположением близких цементных зерен.

В микроструктуре цементного камня свойства каждого блока зависят от формы, размеров и состава поверхности клинкерного зерна, которые, в свою очередь, определяются условиями обжига, помола клинкера и его микроструктурой. Важно и то, что кристаллизация гидросиликата кальция сопровождается локальным выделением тепла в микрообъеме, что вызывает нагрев жидкой фазы и способствует изменению вязкости раствора, поверхностного натяжения и резкому уменьшению концентрации CaO в кристаллизационной фазе (последнее связано с возникновением новых зародышей).

С увеличением концентрации CaO в растворе свыше 1,25 г/л в пространстве между зернами создаются условия для формирования внешних гидросиликатов кальция состава (высокоосновные гидросиликаты) $(1,5\div 2) \text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ CSH (II) и C_2SH_2 . При этом чешуйки гидросиликатов способны сворачиваться в трубочки – тончайшие иглы и волокна особенно при соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1,3$, отличающиеся более высокой степенью закристаллизованности по сравнению с CSH (I).

За счет того, что внутренние ритмические структуры формируются в объемах растворенного клинкера и представляют собой слои из зародышей кристаллов – чешуек, а наружные ритмические структуры образуются в результате выноса вещества на поверхность, подчиняясь законам коллективного роста, в конечном итоге, после многократных циклических повторений появляется блочно-ритмичная структура цементного камня C_3S .

Различия в структуре низко- и высокоосновных гидросиликатов (более плотной и более пористой) определяют различие их свойств. По данным исследований, низкоосновные гидросиликаты обладают большей прочностью, и присутствие их в структуре цементного камня весьма желательно.

Объяснением этому может служить следующее обстоятельство. У низкоосновных гидросиликатов система насыщена элементами с более высокими ковалентными связями. Здесь присутствуют более сильные кремнекислородные атомные связи. В высокоосновных же гидросиликатах преобладают кальцийкислородные ионные связи, что приводит к снижению прочностных свойств цементного камня.

Таким образом, низкоосновные гидросиликаты кальция придают цементному камню высокую устойчивость против гидротермальной перекристаллизации, а такие гидросиликаты, как C-S-H (I), конотлит и тоберморит, – высокую прочность и низкую водогазопроницаемость.

С другой стороны, морозостойкость низкоосновных гидросиликатов кальция ниже, чем высокоосновных. Это связано с тем, что гидросиликаты кальция группы CSH (B) и тоберморит имеют сложную кристаллическую структуру с меняющимся количеством молекул воды, размещенной между слоями кристаллической решетки.

Процесс гидратации двухкальциевого силиката (C_2S) идет аналогично вышеописанному, но гораздо медленнее и при намного меньшем выделении тепла.

Структура внешнего ритма, образующаяся наружу от исходной поверхности цементного зерна и состоящая из кристаллов, подчиняющаяся законам коллективного роста, формируется не только из гидросиликатов. Она состоит из небольшого количества гидросиликатов, крупных кристаллов гидроксида (СН) и этtringита (продукта взаимодействия гидроалюминатов с гипсом, вводимым в цемент при помоле для регулирования сроков схватывания).

Ввиду большого размера по сравнению с гидросиликатами, кристаллы этtringита на ранней стадии гидратации оказывают преимущественное влияние на формирование микроструктуры цементного камня.

В результате взаимодействия трехкальциевого алюмината C_3A с водой в зависимости от температуры и щелочности среды, влажности окружающей среды и длительности твердения образуются гидроалюминаты переменного состава. Первоначально здесь формируются кристаллы

продуктов гидратации алюминатов, представляющих собой рыхлый слой неустойчивых гидратов $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}(\text{C}_4\text{AH}_{13})$ и $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{AH}_6)$ в виде тонких гексагональных пластинок, образующих структуру «карточного домика». Затем они быстро перекристаллизуются в стабильную форму гидроалюмината $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{C}_3\text{AH}_6)$ с кристаллами кубической формы. Для микроструктуры камня C_3A различного возраста твердения характерна чрезвычайная гетерогенность. Его структура, как правило, пористая, благоприятствующая росту кристаллов правильной кубической формы. В некоторых местах кубические кристаллы приобретают форму параллелепипедов, октаэдрических и кривогранных кристаллов. Одновременно встречаются гнезда с достаточно плотной структурой сросшихся кривогранных кристаллов, гексагональных пластинок и удлинённых, частично растворённых по вертикали, пластинчатых кристаллов. Подобная гетерогенность микроструктуры камня C_3A свидетельствует о различных условиях кристаллизации, которые он создает зачастую сам себе, обладая стремительным взаимодействием с водой, выделением большого количества тепла, что связано со значительно большей растворимостью C_3A по сравнению с продуктами гидратации.

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н. В.С. Лесовику.

Список литературы:

1. Fediuk R S, Khramov D.A. 2016. Physical equipment spectroscopic study of coal ash. Modern Construction and Architecture. 1. 57-60. Doi: 10.18454/mca.2016.01.11
2. Fediuk R S, Khramov D.A. 2016. Research on porosity of the cement stone of composite binders. Int Res J.1. 77-79. Doi: 10.18454/IRJ.2016.43.039
3. Лесовик В.С. Архитектурная геоника / В.С. Лесовик. // Жилищное строительство. – 2013. - №1. – С. 9-13.

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ СЕЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДИСПЕРГАЦИЕЙ

Фолманис Ю.Г.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, folm@imet.ac.ru

Введение. Селен - микроэлемент, жизненно необходимый для человека. Оказывая влияние на клеточном уровне, селен укрепляет иммунную систему организма и повышает сопротивляемость к различным негативным воздействиям. Для обеспечения физиологических потребностей человека перспективно применение элементарного (нульвалентного) селена в наноразмерном состоянии [1]. Преимуществом наноразмерного селена является его повышенная биологическая активность по сравнению с другими его формами. Элементарный селен в коллоидном растворе (в наноразмерном состоянии) получают методом лазерной абляции. На животных исследовано влияние наночастиц селена, полученных лазерной абляцией, при этом показано, что его внутрижелудочное введение способствует нормализации показателей крови и иммунного статуса [2].

Поиск научно обоснованного и экономически целесообразного метода получения коллоидных растворов селена, пригодного для приготовления наноразмерных биопрепаратов, привел к исследованию возможностей метода ультрадисперсного диспергирования. Этот метод позволяет получать наноразмерные частицы металлов в экологически чистом растворителе – воде [3]. Разработаны и исследованы ультразвуковые излучатели для обработки твердых дисперсных материалов при высокоэнергетическом акустическом воздействии [4]. На примере водно-масляных смесей показана возможность приготовления эмульсии с размером дисперсных частиц ~ 100 нм.

Целью данной работы было исследование возможности получения водного коллоидного раствора селена методом ультразвуковой диспергации.

Методика эксперимента. Источником ультразвука служила ультразвуковая ванна УЗВ-1,3 («Сапфир», Россия), рабочая частота которой составляет 35 кГц при мощности генератора 50 Вт. Анализ концентрации селена в растворе проводился методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой (АЭС с ИНП), позволяющей одновременно определять с большой точностью концентрацию широкого набора элементов. Исследования проводились на приборе АЭС с ИНП «Ультима 2» (Жобен Ивон, Франция). Распределение частиц дисперсной фазы селена по размерам в водном коллоидном растворе оценивалось методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания).

В ультразвуковой ванне в бидистиллированной воде (ТУ 6-09-2502-77) облучались гранулы элементарного селена марки ОСЧ (ГОСТ 5.1489-72). Затем, сохраняя исходный раствор, были отобраны две пробы коллоидного раствора. В первой пробе, после стабилизации раствора и выпадения в осадок крупных частиц, концентрация селена составила 0,12 мг/л. Вторая проба и исходный раствор, содержащий гранулы селена, подвергались дальнейшему облучению ультразвуком. Во второй пробе концентрация селена после облучения возросла до 2,6 мг/л, в исходном растворе концентрация селена составила 3,4 мг/л.

Результаты и обсуждение. Ввиду низкой концентрации частиц селена в исследуемом растворе, каждое измерение повторялось не менее пяти раз. В измерительный объем, определяемый площадью лазерного луча, во время конкретного измерения попадают разные частицы. Исследовались два режима: в первом определялся вклад частиц определенного размера, во втором – вклад объема частиц. На рис. 1 приведено распределение частиц по размерам с учетом их объема и числа для первой пробы с концентрацией селена 0,12 мг/л. На рис. 2 даны те же параметры раствора второй пробы после продолжения облучения ультразвуком. Содержание селена в нем 2,5 мг/л. Повышение концентрации селена обусловлено фрагментацией крупных частиц, присутствующих в растворе. На рис. 3 приведено распределение по размерам частиц исходного раствора после дополнительного облучения ультразвуком. Концентрация селена в растворе составила 3,4 мг/л.

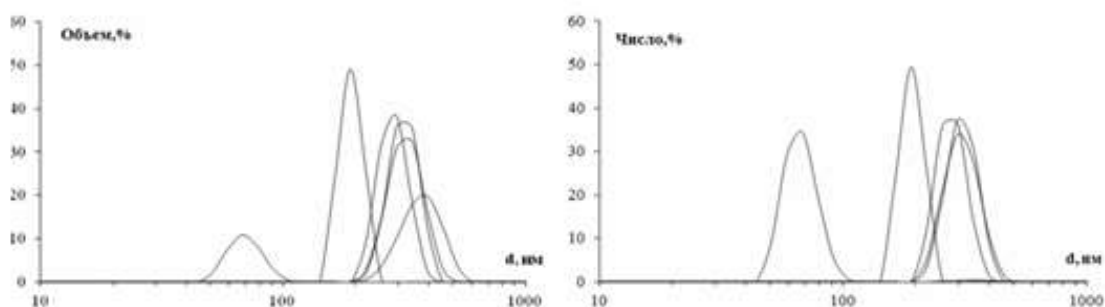


Рис. 1. Распределение частиц по размерам с учетом объема и числа частиц в пробе с концентрацией селена 0,12 мг/л.

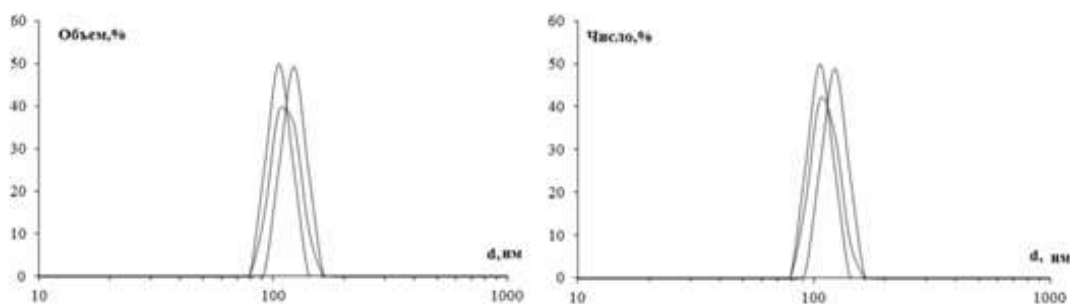


Рис. 2. Распределение частиц по размерам с учетом объема и числа частиц в пробе с концентрацией селена 2,5 мг/л

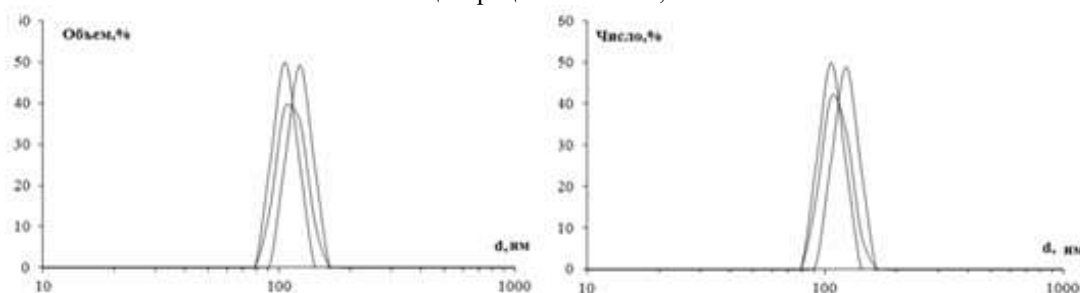


Рис. 3. Распределение частиц по размерам с учетом объема и числа частиц в пробе с концентрацией селена 3,4 мг/л

В первой пробе, взятой из исходного раствора после выдержки во времени, присутствуют пики со средним размером ~ 70 и $110-130$ нм. Обращает на себя внимание присутствие значительного количества наноразмерных частиц (см. рис. 1). Концентрация селена в пробе составила 0,12 мг/л. Согласно рис. 2, во второй пробе, облученной ультразвуком в присутствии крупных частиц, но в отсутствии гранул селена, видны пики со средним размером $100-110$ нм. Концентрация селена повысилась и составляет 2,5 мг/л. Под воздействием ультразвука произошла фрагментация крупных

дисперсных частиц, присутствующих в коллоидном растворе, что привело к повышению концентрации селена и снижению среднего размера частиц. Действие ультразвука, по-видимому, сопровождается акустической коагуляцией, поэтому исчез пик со средним размером ~ 70 нм. Акустическая коагуляция наблюдается преимущественно при низких частотах ультразвука. Физический механизм этого явления мало изучен. Дальнейшее облучение ультразвуком исходного раствора привело к повышению концентрации селена в нем и появлению более узкого распределения частиц по размерам. Средний размер составил ~ 100 нм (см. рис. 3).

Вывод. Проведенные исследования подтверждают возможность получения коллоидных растворов селена методом ультразвуковой диспергации. Полученные результаты станут основой для разработки технологии получения сырья современных биопрепаратов.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Коваленко Л.В.

Литература:

1. Мирошниченко М.В. Изучение закономерностей синтеза и разработка технологии концентрата наночастиц нульвалентного селена для новых профилактических продуктов. Автореферат, Ставрополь, 2013, с. 138. http://discollection.ru/article/22012013_106270_miroshnichenko

2. Распопов Р.В., Арианова Е.А., Трушина Э.Н., Мальцев Г.Ю., Кузьмин П.Г., Шафеев Г.А., Придворова С.М., Гмошинский И.В., Хотименко С.А. Характеристика биодоступности наночастиц нульвалентного селена у крыс. // Вопросы питания, 2011, № 4, с. 36-41.

3. Арипжанова З. Ж. Ультразвуковое диспергирование как метод получения наночастиц металлов. // Наука и образование (г. Астана), 2014, с. 3945-3949 <http://articlekz.com/article/magazine/101>

4. Лузгин В.И., Шестовских А.Е., Петров А.Ю., Коптяков А.С. Ультразвуковые резонансные излучатели для технологий получения нанодисперсных эмульсий и суспензий. // <http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/36339/1/aptee-2014-14.pdf>

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГАДОЛИНИЯ В РАЗЛИЧНОМ СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ: ОТ МОНО- ДО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО

Чжан В.Б.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, lemuriform@gmail.com

Между структурой и многими физическими свойствами существует закономерная связь. В связи с этим, исследование структуры металлов и сплавов является важной задачей физики твердого тела. Данная работа посвящена исследованию магнитокалорических свойств гадолиния, находящегося в различных структурных состояниях. Магнитокалорический эффект (МКЭ) является основой технологии магнитного охлаждения, характеризующейся высокой эффективностью и экологической безопасностью. Материал, пригодный для использования в качестве хладагента магнитного рефрижератора, должен удовлетворять следующему ряду критериев: температура перехода (T_c) находится в непосредственной близости от рабочей температуры рефрижератора; высокое значение МКЭ, выражаемое величиной ΔT_{ad} (ΔS_M); отсутствие магнитного гистерезиса; большое электросопротивление, уменьшающее потери на вихревые токи; высокое значение хладоемкости, обеспечивающее высокое значение ΔT_{ad} (ΔS_M) в широком интервале температур цикла.

В большинстве работающих прототипов магнитных рефрижераторов, для охлаждения в области комнатных температур, в качестве хладагента используется гадолиний. Было приготовлено несколько образцов гадолиния различными методами. Гадолиний технической степени чистоты был очищен методом вакуумной дистилляции и характеризовался пониженным содержанием газообразующих элементов. Монокристалл гадолиния был получен по методу Чохральского. Исследование МКЭ проводилось прямым методом в полях до 1.8 Тл.

Высокоочищенный дистиллированный Gd, является неоднородной системой, состоящей из иглообразных кристаллов, в поперечном сечении составляющих 0.5-2.5 мкм с ориентацией близкой к оси c и погруженных в матрицу из наноразмерных (30-100 нм) зерен. Из дистиллята был выделен образец в виде иглы, а также вырезаны пластины вдоль (образец 1) и поперек (образец 2) направления роста дистиллята. При измерении МКЭ, обнаружено, что значения ΔT_{ad} значительно различаются для образцов 1 и 2. Из рис. 1 видно, что разница в величине МКЭ для этих образцов

составляет 0.5 К, при этом величина МКЭ в образце 1 близка по значению к монокристаллу Gd. Максимальный по величине МКЭ наблюдается в образце в виде иголки и составляет 5.3 К, минимальное значение МКЭ наблюдается в образце технической степени чистоты.

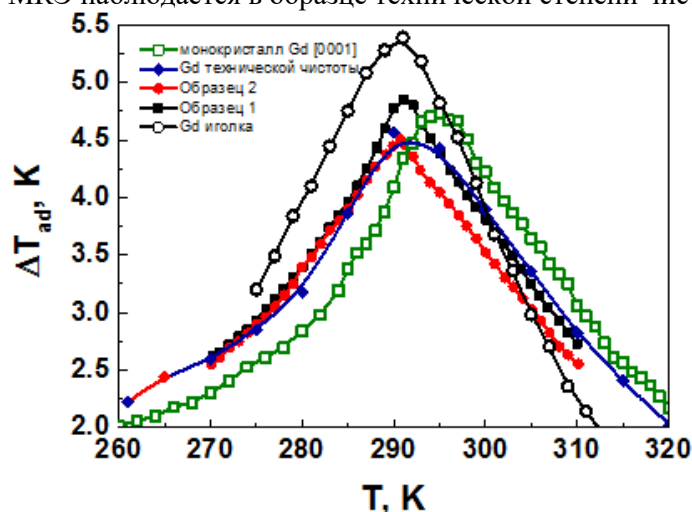


Рис. 1 МКЭ гадолиния в различных структурных состояниях

Также были рассчитаны значения хладоемкости всех образцов гадолиния, находящихся в различных структурных состояниях. Максимальное значение хладоемкости имеет дистиллированный гадолиний (образец 2) $RCP=250 \text{ (K)}^2$. Это значение превосходит данные по хладоемкости для монокристалла Gd на 10 %.

Автор выражает благодарность Бурханову Г.С. и Терешинной И.С. за помощь и содействие в работе. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 16-03-00612 А.

ЛЕГИРОВАНИЕ СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ ПО КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ

Чиркова Д.В.

Россия, Южный Федеральный Университет, dchirkova@sfedu.ru

Соединения семейства $AV^VI C^{VII}$ привлекают внимание многих ученых, так как сочетают в себе пьезоэлектрические, полупроводниковые, электрооптические и другие практически важные физические свойства [1]. Одним из наиболее перспективных материалов этого семейства является сульфид сурьмы ($SbSI$). Особый интерес представляют исследования влияния изо- и гетеровалентного легирования данного материала на его электрофизические свойства и температуры фазовых переходов. Однако большинство методик легирования $SbSI$ длительны, сложны в аппаратном обеспечении, требуют высоких температур, наличия вакуума и использования высокочистых прекурсоров [2-4]. Нами был разработан метод гетеровалентного легирования $SbSI$ ионами Sn^{2+} , позволяющий получать продукт в водном растворе соответствующих солей при атмосферном давлении и температуре $50^\circ C$. На рис. 1 представлена рентгенограмма образца системы $Sb_{1-x}Sn_xSI_{1-x}$, при $x=0,1$. Общий вид этой рентгенограммы совпадает с рентгенограммой нелегированного сульфид сурьмы. Небольшое смещение пиков исследуемой фазы в сторону больших углов объясняется меньшими параметрами элементарной ячейки легированного продукта. Для образца с $x=0,1$ они определены равными $a=8,5041(2)$, $b=10,0912(3)$ и $c=4,1012(2)$, что несколько меньше известных из литературы данных для чистого $SbSI$: $a=8,520A$, $b=10,130A$, $c=4,100A$ [5].

Из порошков, полученных при синтезе, методом Бриджмена изготавливались образцы текстур, на которых проводились электрофизические измерения. В отличие от случая легирования $SbSI$ хромом [4], при котором добавление 10% ионов Cr^{3+} приводит к понижению температуры Кюри (T_c) материала от 295K ($SbSI$) до 243 K и резкому уменьшению его диэлектрической проницаемости, введение ионов Sn^{2+} в тех же количествах приводит к некоторому повышению T_c до 300K при сохранении высоких значений $\epsilon_{max}=3087,4$. Таким образом, гетеровалентное замещение ионов Sb^{3+}

на ионы Sn^{2+} в кристаллической решетке сульфоиодида сурьмы приводит к получению материала, перспективного для практических применений.

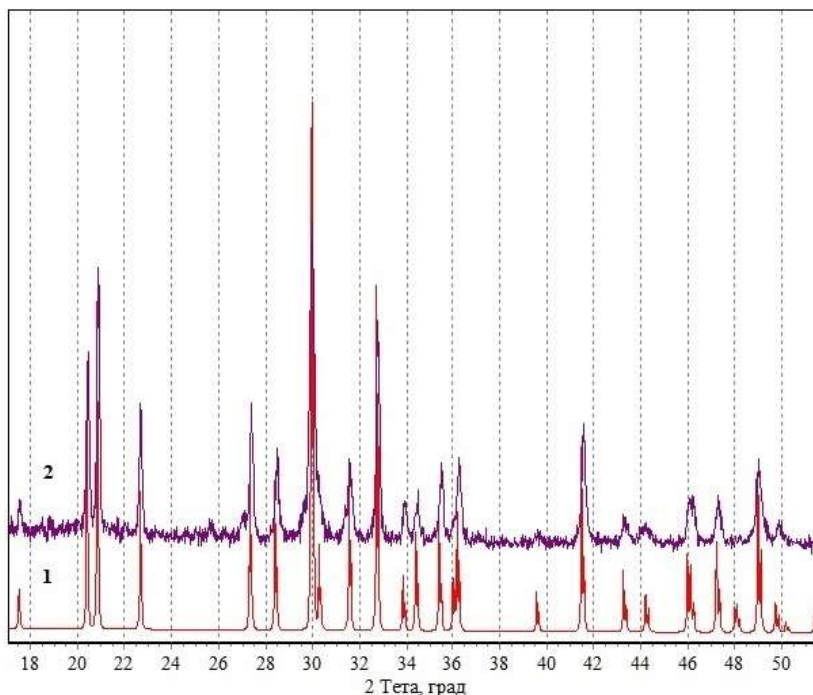


Рис.1 Рентгенограммы сульфоиодида сурьмы из базы ICSD (1) и текстуры состава $\text{Sb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{SI}_{0,9}$ (2).

Выражение благодарности. Автор благодарит зав. кафедрой общей и неорганической химии Южного федерального университета д.х.н. Лулейко Т.Г. и доцента кафедры к.т.н. Лисневскую И.В. за консультации и помощь при проведении данной работы.

Список литературы:

1. Nitsche, R. Photoconduction in ternary V-VI-VII compounds/ R. Nitsche, W. J. Merz// J. Phys. Chem. Solids.-1960.- № 13.- p. 154.
2. Shin, D. Optical properties of undoped and Ni-doped VA-VIA-VIIA single crystals/ D. Shin, S. Hyun, S. Park, Y. Kim, Ch. Kim, W. Kim// J. Phys. Chem. Solids.- 1994.-V. 55.- № 9.-p. 825-830.
3. Ark, S. Optical Properties of Undoped and V-Doped VA-VIA-VIIA Single Crystals/ S. Ark, M. Im, J. Im, B. Park, J. Koh, W. Kim// Phys. stat. sol.-1995.- №187.- p.253-256.
4. Dovgoshei, N. I. Synthesis technique for and certain properties of $\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{SI}$ crystals/ N. I. Dovgoshei, I. D. Turyanitsa, D. V. Chepur, V. Yu. Slivka, N. D. Savchenko// Soviet Physics Journal.- 1972.- V. 12.- № 9.- p. 1125-1128.
5. Kikuchi, A. Crystal Structure Determination of SbSI (II)/ A. Kikuchi, Y. Oka, E. Sawaguchi // J. Phys. Soc. Jpn.-1967.- № 23.- p. 337-354.

ВЛИЯНИЕ БАРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ Al-Si

Дедаева Е.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, elena.dediaeva@mail.ru

Ввиду того, что литые силумины требуют существенного повышения механических свойств при использовании их в деталях ответственного назначения, в данной работе в качестве объектов исследования были выбраны доэвтектический, эвтектический и заэвтектический сплавы системы Al-Si с содержанием кремния 10, 12, 16 и 20 ат.%, которые близки по составу к промышленным сплавам. При этом установили, что фазовая диаграмма Al-Si относится к наиболее простым диаграммам эвтектического типа, без образования интерметаллидных соединений, что облегчало интерпретацию получаемых экспериментальных данных.

В ходе дифференциального баротермического анализа (ДБА) [1-6] в среде сжатого до 100 МПа аргона в диапазоне температур до 800 °С, проведенного ранее, установили наличие в сплавах твердофазного превращения, в отличие от равновесных канонических диаграмм состояния Al-Si. Твердофазное превращение при температуре около 553 °С связано с распадом твердого раствора на основе алюминия и выделением частиц кремния при охлаждении, что приводит к тому, что Si в структуре образцов присутствует не только в виде эвтектики или первичных частиц, но и в виде ультрадисперсных частиц. Этот процесс представляет несомненный интерес для практических приложений при проведении баротермической обработки силуминов. Ввиду того, что при обычных условиях в сплавах Al-Si такое твердофазное превращение отсутствует, потребовалось более детальное изучение этого превращения при высоком давлении.

Для более подробного рассмотрения твердофазного превращения, происходящего в сплавах, была проведена баротермическая обработка, в ходе которой, образцы были нагреты и выдержаны в течении 3 часов при средней температуре 565 °С и давлении 100 МПа, а затем охлаждены со скоростью 7 град/минуту.

После обработки было установлено кардинальное изменение микроструктуры сплавов, в которых грубые выделения эвтектических частиц Si трансформируются в высокодисперсные выделения мелко- и ультрадисперсных частиц Si полиэдрической и сфероидальной морфологии. Распределение частиц по размерам, как правило, носит экспоненциальный характер со средним размером частиц порядка 1,5-4 мкм, возрастающим с увеличением содержания Si в сплавах. Рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализами определили соотношение структурных составляющих сплавов и отсутствие в образцах иных фаз. Постоянная кристаллических решеток Al и Si изменяется с увеличением содержания Si в сплавах. Плотность исходно пористых образцов возрастает в результате БТО с достижением практически теоретической плотности. Коэффициент термического расширения (КТР) образцов понижается после БТО. Механические испытания показали возможность увеличения пластичности сплавов до $\delta > 30$ %, что сравнимо со свойствами чистого алюминия.

Полученные результаты обладают высокой практической значимостью для повышения механических свойств силуминов.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований 20X Отделения химии и наук о материалах РАН.

Автор выражает признательность научному руководителю, д.х.н. А.Г.Падалко.

Литература:

1. Е.В. Дедаева. Фазовые превращения в бинарном сплаве 10 ат.% Si – 90 ат. % Al при высоких давлениях и температурах. X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 22-25 октября 2013г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2013, 485 с.

2. Е.В. Дедаева. Твердофазные превращения в бинарных сплавах Al-Si при высоком давлении. Сборник материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием). 16-19 октября 2014 г. М:ИМЕТ РАН, 2014, 619 с.

3. А.Г. Падалко, Е.В. Дедаева, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Фазовые превращения в бинарном сплаве 10 ат.%Si-90 ат.%Al при высоких давлениях и температурах. М.: Металлы. № 3 (2014) 15-22

4. А.Г. Падалко, Е.В. Дедаева, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Влияние давления на фазовые превращения и структуру сплава Al с 12 ат. % Si. М.: Неорганические материалы, 2014, том 50, № 7, с. 719–725

5. Е.В. Дедаева, А.Г. Падалко, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Баротермография фазовых превращений и структура заэвтектического сплава Al-16ат.%Si. М.: Цветные металлы. №7 (2014) 76-80

6. Е.В. Дедаева. Термический анализ фазовых переходов при высоком давлении и структура высококремнистого сплава 20Si-80Al. XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) Сборник Материалов 13-16 октября 2015 г.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО КОНДЕНСАТА ПРИ РАФИНИРОВАНИИ В ВИП

Зубарев К.А.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», stkirill@mail.ru

Проблемой выплавки сплавов на основе железа в вакуумной индукционной печи (ВИП) является обеспечение рафинирования металла, одновременно сохранение легирующих элементов и обеспечение заданного состава. Решить эту проблему невозможно без адекватного количественного описания процессов рафинирования сплавов в глубоком вакууме. Задачей данной работы являлось создание адекватной модели испарения компонентов сплава на основе железа при плавке в ВИП. В качестве лимитирующей стадии процесса испарения принят акт перехода компонента в газовую фазу. Величину потока каждого компонента сплава в газовую фазу в этих условиях рассчитывали по уравнению Лангмюра:

$$w_i = \alpha_i (p_i - p_{\text{ост}}) \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}}$$

где p_i - равновесное давление пара данного компонента над расплавом заданного состава, Па;

$p_{\text{ост}}$ - остаточное давление в вакуумной индукционной печи, Па;

M_i - относительная атомная (или молекулярная в случае удаления H_2 , N_2 , O_2 и др.) масса компонента i ;

R - универсальная газовая постоянная, $R=8314$ Дж/(К·кг – моль);

T - температура сплава, К;

α_i - коэффициент Лангмюра.

Разработанная модель дает адекватные результаты прогноза по испарению компонентов высоколегированных сплавов на основе железа при их выплавке в вакуумной индукционной печи в глубоком вакууме (Рис. 1, 2 и 3). Созданный алгоритм дает возможность рассчитывать изменение состава сплава и массы на основе железа в ходе его рафинирования в вакуумной индукционной печи выбранной вместимости при заданном остаточном давлении и температуре. Зная начальные и конечные массы и составы сплава, можно определить состав и массу конденсата, который чрезвычайно вреден для окружающей среды и человека.

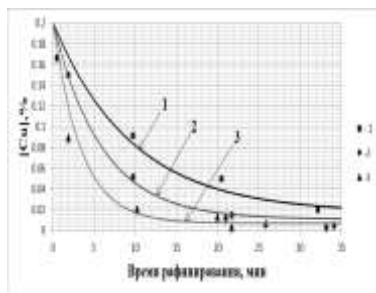


Рис. 1. Испарение меди из железа в ВИП при давлении аргона 0,13 Па. Линии - расчет по представленной методике. Точки – экспериментальные данные. 1 – 1550 °С, 2 – 1600 °С, 3 – 1650 °С

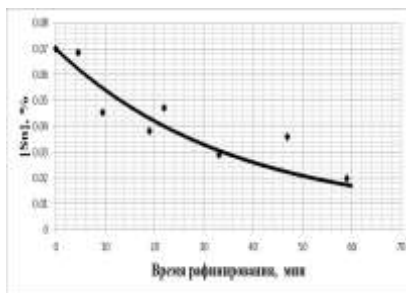


Рис.2. Испарение олова из жидкого железа в ВИП при давлении аргона 0,13 Па и температуре 1550 °С. Линия - расчетные данные по предложенной методике. Точки – экспериментальные данные.

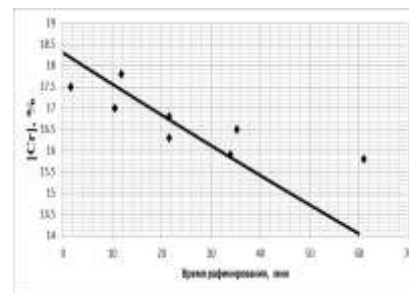


Рис.3. Испарение хрома из сплава Fe–18%Cr–9%Ni в ВИП при давлении аргона 0,13 Па и температуре 1650 °С. Линия - расчетные данные по разработанной методике. Точки – экспериментальные данные.

Таким образом, созданный алгоритм позволяет рассчитывать изменение состава и массы сплавов на основе железа при рафинировании их в вакуумной индукционной печи при низком остаточном давлении и заданной температуре. Результаты расчетов могут быть использованы для совершенствования действующей технологии и разработки инновационных технологий выплавки сплавов на основе железа, а также для определения массы, состава и токсичности конденсата.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н, доценту Котельникову Г.И.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Проект №14.578.21.0023 «Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий производства

сложнолегированных марок сталей и сплавов с заданными свойствами для деталей и узлов авиакосмической техники». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57814X0023.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ В ИСПАРИТЕЛЬНО-КОНДЕНСАЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ

Шапошников В.А.

Россия, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Десятых РАН, shaposhnikovva@mail.ru

Вещества высокой чистоты являются неотъемлемой частью во многих наукоемких сферах деятельности человека – суперкомпьютерные технологии, солнечная энергетика и т.д. В связи с чем разработка методов получения высокочистых веществ является актуальной задачей. Один из наиболее простых методов глубокой очистки веществ – метод простой перегонки. Данный метод находит широкое применение, как в лабораторной практике, так и в промышленном производстве. С экспериментальной точки зрения метод хорошо изучен, а теоретическая составляющая практически отсутствует. Существует релеевская модель, которая связывает концентрации раствора с изменением его количества вследствие испарения и с величиной коэффициента разделения. В модели Релея не учитывается температура и скорость процесса, а в случаях невозможности тщательного перемешивания жидкой фазы не применима. В данной работе представлена модель дистилляции в испарительно-конденсационной установке, учитывающая диффузию очищаемой смеси, газодинамику процесса перегонки, а также на примере очистки селена от примеси бария определены: коэффициент испарения, равновесный коэффициент разделения и коэффициент молекулярной диффузии, как решение обратной задачи идентификации входных параметров по известным экспериментальным данным.

Дистилляционный процесс рассматривается на типичной установке, состоящей из двух камер (перегонный куб, приемная колба) и соединяющей трубки. В процессе очистки выделяется 3 стадии – испарение, отвод пара из куба в приемную колбу, конденсация. На стадии испарения из – за разной летучести примеси и основного компонента происходит разделение компонентов, и концентрация примеси в паре будет отличаться от концентрации примеси в жидкости. Данный механизм разделения описан диффузионной математической моделью, которая имеет следующие входные параметры – коэффициент молекулярной диффузии, равновесный коэффициент разделения и скорость испарения. Если коэффициент диффузии и разделения можно получить из литературы, то для скорости испарения необходимо рассматривать вторую стадию перегонки – стадию отвода пара из куба в приемную колбу. Процесс газодинамического переноса пара рассматривается в трехмерной постановке и учитывает конструкционные особенности дистилляционного аппарата. Механизмы испарения и конденсации учитываются в виде граничных условий на границах раздела фаз.

На основе диффузионной и газодинамической математических моделях проведены совокупные вычислительные эксперименты. В расчетах использовались литературные данные давления насыщенного пара селена в интервале 600-750К и вязкость селена в зависимости от температуры. В качестве постоянных расчетных параметров принимались: площадь конденсации $S_2 = 26.8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, высота камер $l_1 = l_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, длина соединительной трубки $l_3 = 0.5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, молярная масса селена $M = 0.079 \text{ кг/моль}$, универсальная газовая постоянная $R = 8.314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$. В качестве варьируемых параметров принимались: температура испарения $T_1 = 600 - 750 \text{ К}$, температура конденсации $T_2 = 600 - 723 \text{ К}$, площадь испарения $S_1 = 2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, площадь поперечного сечения соединительной трубки $S_3 = 2 \cdot 10^{-6} - 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

Из условия минимума среднеквадратичного отклонения теоретической кривой и данных эксперимента найдены: коэффициент испарения селена $k = 0.007$, значения равновесного коэффициента разделения $\alpha = 0.015$, коэффициента диффузии $D = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для примеси бария в виде BaO и $\alpha = 0.015$, $D = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для примеси бария в виде BaF_2 .

Получены зависимости фактора разделения – количественной характеристики глубины очистки веществ – и эффективного коэффициента разделения от температур испарительной и конденсирующей камер (T_1 , T_2). Из результатов видно, что при уменьшении разницы температур испарения и конденсации $\Delta T = T_1 - T_2$ эффективный коэффициент разделения и фактор очистки увеличиваются и стремятся к равновесным значениям.

Исследовано влияние геометрических характеристик конструкции аппарата на эффективный коэффициент разделения и фактор очистки. При увеличении площади поперечного сечения соединительной трубки качество очистки снижается. Увеличение площади испарения дает увеличение эффективного коэффициента разделения и фактора очистки. Полученные зависимости можно объяснить, используя упрощенную газодинамическую модель, основанную на гидравлических сопротивлениях элементов дистилляционной установки. Результаты, полученные с помощью гидравлической модели динамики газа, качественно совпадают, но имеют количественные различия в сравнении с численным интегрированием уравнений Навье-Стокса, баланса массы, состояния.

Представленная математическая модель впервые описывает метод глубокой очистки веществ дистилляцией, как совокупную систему процессов испарения жидкости, перенос и конденсация паров. Полученные результаты важны при расчете эффективности очистки от примесей в виде наноразмерных гетерогенных частиц, взвешенных в жидкости и концентрирующихся в приповерхностном слое.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Кириллову Юрию Павловичу.

Секция 7.

Физико-химия и технология энерго-, ресурсосберегающих и экологически безопасных процессов получения черных, цветных и редких металлов

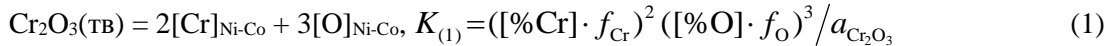
РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni-Co, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ

Александров А.А.

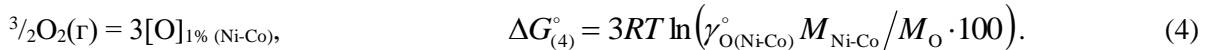
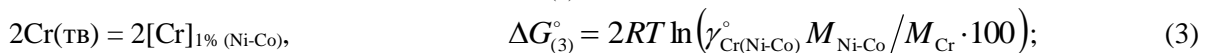
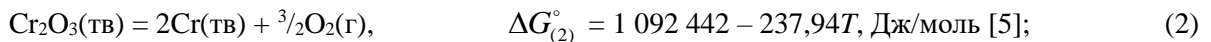
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
a.a.aleksandrov@gmail.com

Жаропрочные никелевые сплавы на основе системы Ni-Co-Cr широко используются в современной технике, находя свое применение в энергетике, авиационном и морском транспорте. В связи с этим, для практики производства никель-кобальтовых сплавов представляет значительный интерес изучение влияния хрома на растворимость кислорода в них. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле [1, 2] и кобальте [3, 4] позволяет оценить влияние хрома на растворимость кислорода в расплавах системы Ni-Co.

Реакция раскисления расплавов системы Ni-Co хромом



может быть представлена как сумма реакций



Значения коэффициентов активности $\gamma_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^\circ$ и $\gamma_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^\circ$ рассчитывали по уравнению [6]

$$\ln \gamma_{i(\text{Ni-Co})}^\circ = X_{\text{Ni}} \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ + X_{\text{Co}} \ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ + X_{\text{Ni}} X_{\text{Co}} \left[X_{\text{Co}} (\ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Co})}^{\text{Ni}}) + X_{\text{Ni}} (\ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{\text{Co}}) \right],$$

а молекулярную массу по формуле $M_{\text{Ni-Co}} = M_{\text{Ni}}X_{\text{Ni}} + M_{\text{Co}}X_{\text{Co}}$.

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1), значения коэффициентов активности γ_{Cr}° и γ_{O}° для никеля и кобальта и рассчитанные для никель-кобальтовых сплавов при 1873 К приведены в таблице. В расчетах коэффициентов активности $\gamma_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^\circ$ и $\gamma_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^\circ$ использовали следующие значения параметров взаимодействия: $\varepsilon_{\text{Cr}(\text{Ni})}^{\text{Co}} = 0,68$ [7]; $\varepsilon_{\text{Cr}(\text{Co})}^{\text{Ni}} = 0,426$ [8]; $\varepsilon_{\text{O}(\text{Ni})}^{\text{Co}} = -1,4$ [1]; $\varepsilon_{\text{O}(\text{Co})}^{\text{Ni}} = -0,25$ [3].

Значения константы равновесия реакции (1), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Ni-Co-Cr при 1873 К

Параметр	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
$\lg K_{(1)}$	-7,753	-7,522	-7,326	-7,172	-7,070	-7,029
γ_{Cr}°	0,46 [1]	0,523	0,580	0,620	0,630	0,6 [3]
γ_{O}°	0,337 [1]	0,259	0,208	0,176	0,161	0,161 [3]
e_{O}^{O}	0 [1]	0	0	0	0	0 [3]
$e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}}$	0,0083 [1]	0,0067	0,0050	0,0033	0,0017	0 [4]
e_{O}^{Cr}	-0,15 [2]	-0,1341	-0,1182	-0,1022	-0,0861	-0,07 [3]
e_{Cr}^{O}	-0,50 [2]	-0,4483	-0,3965	-0,3445	-0,2923	-0,24 [3]
r_{O}^{Cr}	$2,415 \cdot 10^{-3}$ [2]	$1,937 \cdot 10^{-3}$	$1,457 \cdot 10^{-3}$	$0,974 \cdot 10^{-3}$	$0,488 \cdot 10^{-3}$	0 [3]

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием хрома, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Ni-Co}} = 1/3 \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2 \lg [\% \text{Cr}] - \left[2e_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} \right] [\% \text{Cr}] - \left[3e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} + 2e_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} \right] [\% \text{O}] - 3r_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2 \right\}. \quad (5)$$

Поскольку оксид Cr_2O_3 при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2603 \text{ К}$) $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$. Величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (5) можно выразить через отношение $(K_{(1)} / [\% \text{Cr}]^2)^{1/3}$, если принять в уравнении (1), что $f_{\text{Cr}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Тогда уравнение (5) примет вид

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Ni-Co}} = 1/3 \left\{ \lg K_{(1)} - 2 \lg [\% \text{Cr}] - \left[2e_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} \right] [\% \text{Cr}] - \left[3e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} + 2e_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} \right] \left(K_{(1)} / [\% \text{Cr}]^2 \right)^{1/3} - 3r_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2 \right\}. \quad (6)$$

Равновесные концентрации кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих хром, рассчитывали по уравнению (6). Использованные в расчетах величины параметров взаимодействия $e_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}}$, $e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}}$, $e_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}}$ и $e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}}$ для расплавов различного состава (см. таблицу) рассчитаны по формуле $\varepsilon_{i(\text{Ni-Co})}^j = \varepsilon_{i(\text{Ni})}^j X_{\text{Ni}} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^j X_{\text{Co}}$.

Зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания в расплаве хрома и кобальта при 1873 К приведены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, раскислительная способность хрома по мере увеличения содержания кобальта в расплаве незначительно снижается. Кривые растворимости кислорода в никель-кобальтовых расплавах, содержащих хром, проходят через минимум (рис. 1). Дальнейшие присадки хрома приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве. Содержания хрома, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, определены по уравнению

$$[\% \text{Cr}]' = - \frac{2}{2,3(2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}})}. \quad (7)$$

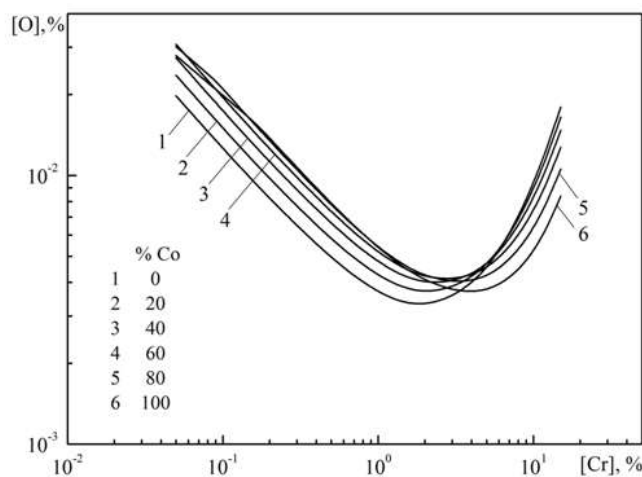


Рис. 1. Зависимости концентрации кислорода в расплавах системы Ni-Co от содержания хрома и кобальта при 1873 К

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (7) значения содержаний хрома в точках минимума и соответствующие им минимальные концентрации кислорода:

Co, %	0	20	40	60	80	100
$[\% \text{Cr}]'$	2,006	2,235	2,524	2,900	3,410	4,141
$[\% \text{O}]_{\text{мин}}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$3,83 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, рассчитаны зависимости растворимости кислорода в расплавах системы Ni-Co различного состава от содержания кобальта и хрома при 1873 К. Показано, что по мере увеличения содержания кобальта в расплаве раскислительная способность хрома незначительно снижается. Кривые растворимости кислорода в никель-кобальтовых расплавах, содержащих хром, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более высоких содержаний хрома по мере увеличения содержания кобальта в расплаве.

Выражение благодарности: Автор выражает благодарность научному консультанту проф., д.т.н. Дашевскому В.Я. Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках проекта № 16-33-60138 мол а дк «Теоретическое и экспериментальное исследование растворов кислорода в жаропрочных сплавах на основе системы Ni-Co-Cr с целью повышения качества этих сплавов».

Список литературы:

1. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. // Metall. Soc. CIM. 1977. Ann. Vol. P. 104–110.
2. Дашевский В.Я., Григорович К.В., Красовский П.В. и др. // ДАН. 1998. Т. 359. № 2. С. 212–213.

3. Sigworth G.K., Elliott J.F. // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. V. 15. No 2. P. 123–127.
4. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия. 1975. 504 с.
5. Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. // Met. Trans. 1991. V. 22B. No 2. P. 225–232.
6. Frohberg M.G., Wang M. // Z. Metallkd. 1990. V. 81. H. 7. S. 513–518.
7. Белянчиков Л.Н. // Электromеталлургия. 2009. № 2. С. 29–38.
8. Белянчиков Л.Н. // Электromеталлургия. 2009. № 4. С. 16–22.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА И ПОИСК НАПРАВЛЕНИЙ ЕЁ УТИЛИЗАЦИИ

Алпатов А.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, aakhilko01@gmail.com

Образование отходов в металлургии привело к возникновению техногенных месторождений. В России производится около 70 млн. т стали в год, в том числе 22 млн. т электростали. Образование пыли в дуговых сталеплавильных печах (ДСП) может достигать до 30 кг на 1 т стали. Системами пылегазоочистки ежегодно улавливается около 650 тыс. т в год пыли электросталеплавильного производства, при коэффициенте очистки газа – 99 %. Необходимость разработки технологии утилизации пыли обусловлена негативным воздействием пыли на окружающую среду и здоровье человека. Для поиска путей утилизации и использования пыли электросталеплавильного производства необходимо исследовать её состав и свойства.

Анализ фазового состава пыли на рентгеновском дифрактометре показал присутствие магнетита Fe_3O_4 , цинкита ZnO и других оксидов – Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO . Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что на магнетит приходится около 40 % всех железосодержащих соединений, на составляющую с Fe^{3+} –35,69 %, на железистый силикат с Fe^{2+} –8,72 %, на гидрогетит–7,86 %. Гравиметрический метод показал, что содержание SiO_2 достигает 19,1 мас. %. Содержание углерода в образцах колебалось в интервале 1,8–8 мас. %. Зная элементный и фазовый составы пыли на основе реакций окисления компонентов в соответствии со стехиометрическими коэффициентами получено, что массовая доля кислорода в исследуемой пыли составляет ~ 25 %.

Проведено исследование дисперсного состава пыли на лазерном дифрактометре. В качестве образцов выбрана пыль, уловленная из разных агрегатов – дуговой шахтной печи (рис. 1а), дуговой сталеплавильной печи обычного типа (рис. 1б) и из вакууматора (рис. 1в). Как видно из рис. 1 распределение размеров частиц пыли имеет 3–5 максимумов, т.е. оно полимодально.

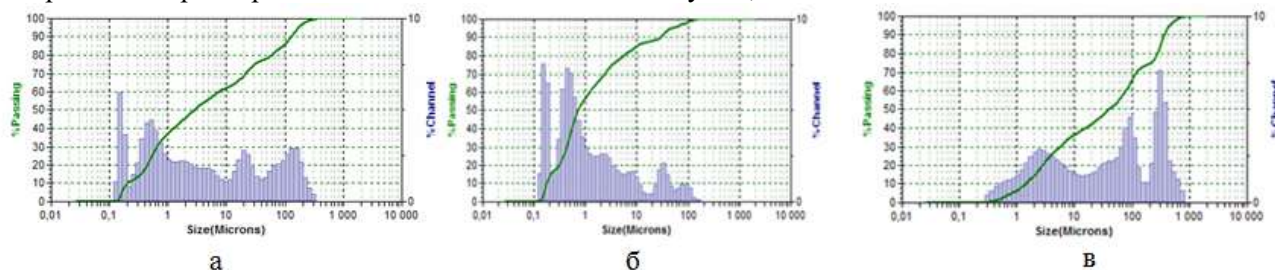


Рис. 1. Дисперсный состав пыли образцов: а – пыль дуговой шахтной печи, б – пыль дуговой печи с традиционной загрузкой, в – пыль из вакууматора

Первый максимум в дуговых печах объясняется воздействием электрической дуги, причем образование пыли при работе с твёрдой завалкой, выше за счет эрозии шихты. Второй максимум интерпретируется испарением в подфурменной зоне, а высокая доля частиц (70 %) размером 0,2–0,8 мкм в печи, работающей на твердой шихте, объясняется тем, что продувку начинают раньше, чем в печах, работающих на жидкой шихте. Третий максимум одинаковый во всех исследуемых образцах пыли, доля частиц размером 2–3 мкм составляет 20–30 %. Это значит, что процесс образования пыли не зависит от технологического режима и используемого агрегата. Четвертый и пятый максимумы объясняются образованием пыли при разрыве пленки металлических и шлаковых пузырьков, соответственно. Это объясняется тем, что радиус пузырька шлака больше радиуса пузырька металла, а соотношение между их поверхностными натяжениями имеет обратную зависимость. При использовании в качестве шихты жидких материалов доля частиц крупнее 10 мкм будет выше, чем

при работе с твердыми материалами. Таким образом, на основе данных о дисперсном составе пыли можно судить о процессах её образования.

Перспективным направлением использования металлургической пыли, является извлечение цинка и свинца при плазменном нагреве. Экспериментальные данные показали возможность достижения степени извлечения цинка и свинца до 97 %. Также рассматривается использования пыли в качестве добавок при производстве цементного клинкера.

Одним из наиболее востребованных методов модификации полимеров является введение наночастиц, и в частности – металлических и оксидных. По результатам эксперимента с увеличением содержания электросталеплавильной пыли в композиционных материалах на основе полиакрилонитрила термостабильность возрастает.

Это даёт возможность использования новых нетрадиционных направлений применения пыли, например, в качестве наполнителя для полимерных композитов, магнитных материалов или цементного производства.

Научный руководитель работы - Симонян Лаура Михайловна.

ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПАВ ПРИМЕСЯМИ В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ

Анучкин С.Н.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, АНС2@yandex.ru

Развитие наук о металлических наноматериалах, включая различные способы получения тугоплавких наночастиц, позволяет реализовать нетрадиционные способы использования нанопорошков для разработки более эффективных и универсальных способов улучшения свойств металла. Одним из перспективных направлений является использование экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов на основе железа и никеля от вредных примесей ПАВ, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла, что требует более полного физико-химического понимания и обоснования данных процессов с учетом нетрадиционного характера взаимодействия. Ранее [1] предложена и экспериментально подтверждена гипотеза о взаимодействии наночастиц тугоплавких фаз с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом взаимодействия НЧТФ с ПАВ расплава и удалением ансамблей Ме-(НЧТФ+ПАВ) из металла (подробно см. [1]). Помимо рафинирующего действия, НЧТФ, не удалившиеся из металла, будут влиять на процесс кристаллизации и улучшать механические характеристики (см. литературу [1]). Там же рассмотрели термодинамику взаимодействия Al_2O_3 и TiN с расплавом $Ni-S$ и экспериментально показали, что в системах $Ni-S(0,1667\%) - Al_2O_3$ (35-110 нм) и $Ni-S(0,1667\%) - TiN$ (50-140 нм) степень удаления серы составляла 33 – 46 отн. % и 27 – 42 отн. %, соответственно, при концентрации НЧТФ в металле 1,2 мас. %. Показали, что ввод НЧТФ Al_2O_3 (34-115 нм) и TiN (25-50 нм) в модельный расплав $Ni-Sn$ (0,0460 %) привел к уменьшению содержания олова от 5 до 20 отн. % в зависимости от времени изотермической выдержки и доли НЧТФ в расплаве [2].

Настоящая работа является продолжением указанного цикла исследований и целью работы является исследование гетерофазного взаимодействия оксидной НЧТФ ZrO_2 с ПАВ (S, Sn) в модельных системах $Ni-S$ и $Ni-Sn$ и изучение влияния времени выдержки на адсорбционное взаимодействие.

Термодинамический анализ. Выбранные в работе модельные системы $Ni-S$ и $Ni-Sn$ хорошо изучены, а примеси серы и олова проявляют поверхностно-активные свойства и с увеличением концентрации понижают поверхностное натяжение расплава. Выбор оксида циркония объясняется, во-первых, необходимостью новых знаний о поведении оксидов металлов 4а Периода Периодической таблицы элементов при взаимодействии с жидким никелем и его примесями с учетом кристаллографии материалов. Во-вторых, в расширении использования указанного оксида в практических целях, например, при получении ДУО сталей, материала ячеек для измерения ЭДС компонентов жидких сплавов и т.д.

Рассчитали стандартную энергию Гиббса реакций диссоциаций ZrO_2 в Ni при 1873К и значения ΔG°_{1873K} составили 337700 Дж/моль. Анализ литературных данных по смачиваемости ZrO_2 расплавами никеля показал, что значения угла смачиваемости θ не однозначны: от 90° (1500 °C) [3]

до 135° (1500 °С) [4], что, может быть обусловлено влиянием стабилизирующих добавок, примесей, условиями получения подложки, а также методами исследования. В [3] показано, что нестехиометрический оксид циркония лучше смачивается чистыми металлами, например, для Ni при 1480 °С значение θ составляет 85°, а величина θ для стехиометрического ZrO₂ составляет 90°. Стоит отметить, что все значения θ исследовались при контакте жидкого металла с керамической подложкой, а смачиваемость наноразмерных частиц ZrO₂ жидким никелем неизвестна.

С помощью термодинамических расчетов проанализировали возможные процессы удаления серы и олова из расплава. В модельной системе Ni-S (0,0763 мас.%) исследовали удаление серы в виде газовых компонентов S₂, SO₂ и H₂S. По уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры определили значение P_{S₂}, которое при 1873 К составило 3,71·10⁻³ Па. В связи с присутствием кислорода в расплаве и водорода в газовой фазе (P_{He+10% H₂}= 0,2МПа) рассчитали значение P_{SO₂} и P_{H₂S}. Значение P_{SO₂} при 1873 К составило 0,33 Па, а значения P_{H₂S} было равно 3,06 Па. Это свидетельствует о возможном удалении серы в газовую фазу, что, однако, мало вероятно в условиях эксперимента (см. ниже). В модельной системе Ni-Sn (0,046 мас.%) рассмотрели процесс испарения олова в виде Sn и SnO, а значения P_{Sn} и P_{SnO} при 1873 К были равны 1,09·10⁻⁴ и 2,41·10⁻³ Па, соответственно. Очевидно, что количество олова, перешедшего из расплава в газовую фазу в условиях эксперимента, мало.

Методика и материалы исследования. Наночастицы ZrO₂ получали плазмохимическим методом (см. лит.[1]) с использованием генератора плазмы электродугового плазмотрона мощностью 25 кВт, а процесс синтеза происходил при взаимодействии порошка хлорида циркония с воздушной плазмой. Удельную поверхность анализировали методом БЭТ на анализаторе Micrometrics TriStar 3000 и она составила 19,14 м²/г. Средний размер частиц d_{ср.} (БЭТ) для ZrO₂ составил 55 нм. Результаты рентгенофазового анализа (Rigaku Ultima 4), показали наличие 80 % ZrO₂ (бадделеит) и 20 % - ZrO_{1,88}. Введение НЧТФ в жидкий расплав реализовали в виде компакта Ni(97,5%)+ ZrO₂ (2,5%) (подробно см. [1]). Опыты с модельными сплавами провели в лабораторных условиях в вакуумной индукционной печи (ВИП), в атмосфере He с 10%-ым содержанием H₂ при давлении 0,2 МПа. Ввод компакта осуществляли без нарушения герметичности с последующей изотермической выдержкой от 180 до 720 с. (Ni-S) и от 300 до 1200 с. (Ni-Sn) в зависимости от опыта. Средняя температура опытов составляла 1623-1658 °С. Содержание НЧТФ в расплаве после введения брикета составляло 0,1%.

Результаты опытов и их обсуждение. Всего провели 20 опытов с 4 типами сплавов: Ni-S(0,0763%); Ni-Sn(0,0460%); Ni-S(0,0763%)-ZrO₂(55 нм) и Ni-Sn(0,0460%)-ZrO₂(55 нм), а результаты представили в виде зависимостей [ПАВ]=f(τ) и степени удаления ПАВ $\alpha = (([\text{ПАВ}]_{\text{исх}} - [\text{ПАВ}]_{\text{кон}}) / [\text{ПАВ}]_{\text{исх}})$, отн. %. Анализ результатов системы Ni-S показал, что, во-первых, введение НЧТФ ZrO₂ при изотермической выдержке 180-720 с. привело к снижению содержания [S] и значения α_S в системе Ni-S-ZrO₂(55 нм) составили 12-18 отн.%, что, с учетом термодинамического анализа процессов удаления [S], однозначно указывают на гетерофазное взаимодействие НЧТФ ZrO₂ с ПАВ в расплаве Ni-S и удаление ансамблей Ni-(ZrO₂+S). Во вторых, обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиномиальной функцией ([S]=0,0744-4,35·10⁻⁵ τ +4,86·10⁻⁸ τ^2) показал наличие экстремума при 360 с., что может служить доказательством возможных обратимых процессов сорбции/десорбции серы на границах ZrO₂-S. Рассмотрение результатов системы Ni-Sn показало, что, во-первых, введение НЧТФ ZrO₂ при изотермической выдержке 180-1200 с. обеспечило снижение содержания [Sn] и значения α_S в системе Ni-Sn-ZrO₂(55 нм) были равны 14-20 отн.%, что, с учетом термодинамического анализа процессов удаления [Sn], позволяет надежно считать существование гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO₂ с ПАВ в расплаве Ni-Sn и удаление ансамблей Ni-(ZrO₂+Sn). Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиномиальной функцией ([Sn]=0,0451-1,87·10⁻⁵ τ +1,06·10⁻⁸ τ^2) показал наличие экстремума при 720 с., что может служить доказательством возможных обратимых процессов сорбции/десорбции олова на границах ZrO₂-Sn.

Автор благодарит Бурцева В.Т. и Самохина А.В. за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – ГРАНТ 16-38-60129 мол_а_дк «Физико-химическое исследование закономерностей взаимодействия экзогенных тугоплавких наночастиц ZrO₂ с металлическими расплавами на основе никеля»

Список литературы:

1. Анучкин. С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Гвоздков И.А. Влияние размерных факторов на гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с серой в модельном

расплаве никеля. // *Металлы*. 2012, № 2, с.11-19.

2. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Физикохимия металлических модельных расплавов никеля и железа, содержащих ПАВ и экзогенные тугоплавкие наночастицы // *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 75 лет, Сб. научных трудов, М.: Интерконтакт Наука*. 2013. С. 73-94.

3. Durov, A.V., Naidich Y.V., Kostyuk B.D. Investigation of interaction of metal melts and zirconia // *Journal of materials science*, 2005. V.40. № 9-10. P. 2173 – 2178.

4. Kanetkar C.S., Kacar A.S., Stefanescu D.M. The wetting characteristics and surface tension of some Ni-based alloys on yttria, hafnia, alumina, and zirconia substrates. // *Metallurgical Transactions A*, 1988. V.19. №7. P. 1833-1839.

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТИТАНА VT1-0 ПОСЛЕ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ВАКУУМНОГО СПЕКАНИЯ **Быков Р.П.**

Республика Беларусь, Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии», г. Минск, dethroner@tut.by

Введение. Селективное лазерное спекание (СЛС) металлических, керамических и полимерных порошков материалов, имеющих сложную пространственную геометрию поверхности, является актуальной задачей для порошковой металлургии [1-4], применение алгоритмов адаптивного управления позволяет получать пористые проницаемые материалы (ППМ) и покрытия [5].

Однако после СЛС полученные ППМ не обладают достаточной прочностью и их необходимо дополнительно спекать. ППМ из титана обычно подвергают спеканию в вакуумных печах.

В данной работе проводится исследование изменения микроструктуры порошка титана VT1-0 после СЛС и последующего спекания в вакууме.

Методика и оборудование для проведения исследований. В качестве материала для проведения исследований использовали порошок титана марки VT1-0 с частицами сферической формы размером 0,2-0,4 мм.

ППМ получали СЛС, с использованием алгоритма адаптивного управления, на установке УПЛСЛ-1 разработанной в Институте порошковой металлургии, при непосредственном участии Института физики НАН Беларуси.

Спекание ППМ после СЛС производили в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16 при температуре 1520 К в течение 3ч.

При проведении металлографических исследований использовался оптический микроскоп «MeF-3» изготовленный предприятием «Reichert» (Австрия).

Результаты и анализ проведенных исследований.

Основными факторами, влияющими на формирование структуры обработанного лазерным излучением слоя, являются высокая скорость нагрева поверхностного слоя (порядка 10⁴ – 10⁶ К/сек), которая приводит к сдвигу точек фазовых превращений имеющих диффузионную природу, и большая скорость охлаждения расплавленной зоны, приводящая к неполному протеканию диффузионных процессов, образованию большого числа зародышей и формированию мелкодисперсной и неравновесной структуры [6].

При лазерном воздействии происходит локальное оплавление поверхности частиц порошка титана VT1-0 (рис. 1) с образованием α' -фазы и сохранением в центре частицы микроструктуры исходного порошка.

Образование структуры, состоящей из так называемой α' -фазы, приводит к некоторому искажению решетки, в результате чего материал становится по сравнению с α -фазой более твердым и вязким, упрочняется и лучше противостоит усталости [7].

Опираясь на работу [8] можно предположить, что время протекания фазовых превращений $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha'$ при СЛС колеблется в пределах 0,06-1,2 сек.

Последующее вакуумное спекание ППМ приводит к изменению микроструктуры частиц порошка титана (рис. 2).

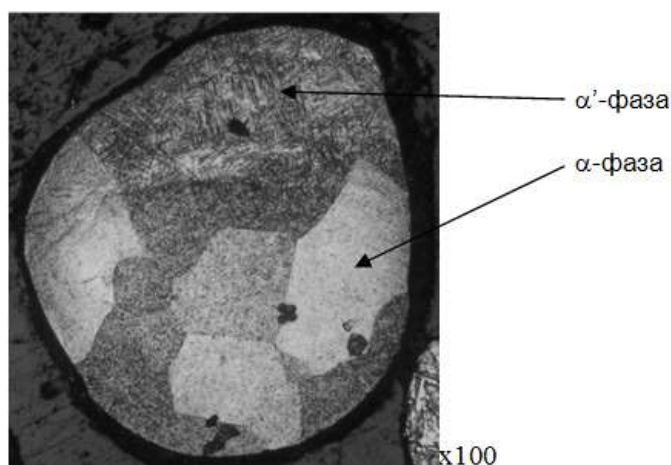


Рис. 1 Микроструктура частицы порошка после СПС

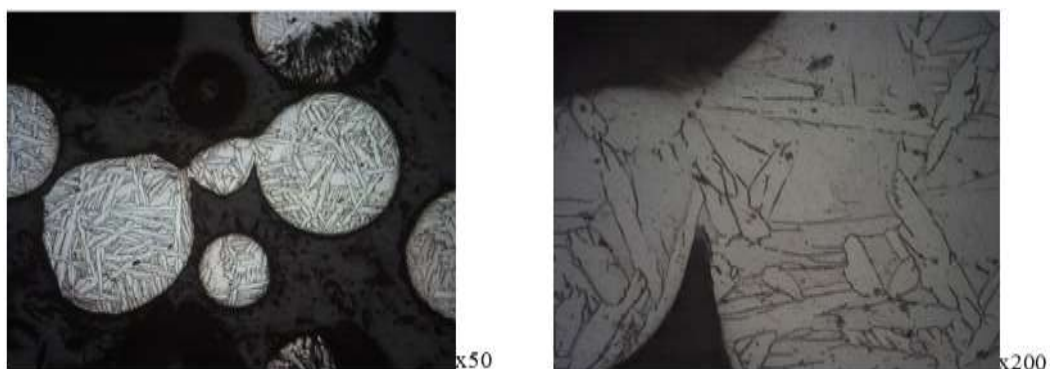


Рис. 2 .кроструктура частиц порошка после вакуумного спекания

Исходя из того, что в титане высокой чистоты как после закалки, так и после медленного охлаждения из β -области при нормальных условиях следов β -фазы не наблюдается [9], можно сделать вывод, что в результате вакуумного спекания проходит процесс аналогичный операции отпуска. Таким образом если исходная структура содержит α' -фазу, то при отпуске наблюдаются изменения двойного рода: α' -фаза превращается в α -фазу, и зерна α -фазы с течением времени становятся зубчатыми по форме. В результате этого твердость и прочность уменьшаются, а пластичность и ударная вязкость повышаются [7,9].

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов научному сотруднику ГНУ ИПМ Кузнецкину О.О.

Список литературы:

1. Meteinick J. The technology of rapid prototyping [Text] // Innovation Summer. 1992. P. 30-32.
2. Шишковский И.В. Послойный синтез объемных изделий из никелида титана [Текст] / Шишковский И.В. // Перспективные материалы, №6, 2004, с. 13-17
3. Быков Р.П. Белявин К.Е. Исследование процесса селективного лазерного спекания пористых материалов из порошков титана с частицами сферической формы // Журнал «Вестник БНТУ», №1, 2011, Минск, с. 21-24
4. Быков Р.П. Влияние состояния поверхности сферических порошков титана на процесс селективного лазерного спекания // Журнал «Порошковая металлургия», №36, 2013, Минск, с. 92-97
5. Быков Р.П. Разработка на основе метода светлого поля в отражённом свете алгоритмов адаптивного управления селективным лазерным спеканием пористых проницаемых материалов и покрытий // XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» / Сб. мат. – М:ИМЕТ РАН , 2014 г., с.291-293
6. Лазерная техника и технология: Методы поверхностной лазерной обработки / Учебн. пособие для Вузов // А.Г. Григорьянц, А.Н.Сафонов / Под ред. А.Г. Григорьянца – М: Высшая школа. - 1987.
7. С.Абковец, Дж.Бурке, Р.Хилц Титан в промышленности / Под. Ред. С.Г.Глазунова и Л.П.Лужникова, - М:Оборонгиз. – 1957 г.
8. Антипова Е.И., Гутерман М.Б., Лозинский М.Г. Изв. АН СССР, Техника, 1957, 9 с.45

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ БЕМИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫМ СПОСОБОМ

Валеев Д.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, dmvalееv@yandex.ru

Высокоочищенный оксид алюминия (High Purity Alumina (HPA) 99,99–99,9999 мас.% Al_2O_3) обладает исключительной твердостью и коррозионной стойкостью. Он является основным компонентом для производства сапфировых подложек в светодиодах и полупроводниках, а также используется в промышленных оптических материалах. Мировой рынок высокоочищенного оксида алюминия составляет ~ 20 тыс. т. В связи с его высоким спросом ожидается более чем двукратный рост производства в течение следующих 10 лет.

На сегодняшний день в России производство высокоочищенного оксида алюминия практически отсутствует. Существующий метод Байера не обеспечивает получение продукта требуемой чистоты, в частности, по примесям щелочных металлов.

Перспективным способом получения высокоочищенного оксида алюминия является кислотно-щелочная технология. Она позволяет использовать отечественное высококремнистое сырье для вскрытия которого применяется автоклавное выщелачивание.

Основная идея исследования заключалась в выделении кристаллов гексагидрата хлорида алюминия (ГХА) их кислых растворов после автоклавного выщелачивания способом высаливания. Таким образом, производилась очистка ГХА от железа, хрома и магния. На втором этапе происходила отгонка основной части Cl-иона при 300 °С с образованием аморфного Al_2O_3 . Порошок оксида алюминия поступал на выщелачивание NaOH, с дальнейшим выделением гидроксида алюминия и его прокалкой при 1250-1300 °С. Полученный порошок анализировали на содержание примесей согласно требованиям (таблица 1).

Таблица 1.

Требования к содержанию примесей в высокоочищенном оксиде алюминия.

Элемент	Содержание примесей, ppm (не более)
Si	10
K	10
Na	5
Fe	5
Ni	5
Cr	5
Ca	5
Mg	5
Ti	5
Cu	5
Zn	5
Zr	5
Ga	5
Y	5
Mn	5

Помимо химического состава, анализировали физические свойства порошка: удельную поверхность, пористость, средний размер частиц. Методом сканирующей электронной микроскопии определили форму полученных частиц.

Выражаю благодарность своему научному руководителю Заслуженному деятелю науки РФ, д.т.н., проф. [Лайнеру Ю.А.], а также всему коллективу лаборатории №21.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ № IV.5.6 РАН в 2016 году.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

Гончаров К.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, goncharov-imet@mail.ru

Пентаоксид ванадия используется для производства феррованадия и других сплавов в черной металлургии, в цветной металлургии и химической промышленности. При этом ожидается увеличение спроса на чистые марки V_2O_5 примерно на 20 тыс. тонн/год.

Товарный пентаоксид ванадия зарубежных компаний содержит 98-98,5% V_2O_5 . В нашей стране производство ванадиевой продукции осуществляется только на ОАО «Ванадий-Тула» по известково-сернокислотной технологии с получением технического пентаоксида ванадия с содержанием V_2O_5 90-94%.

Учитывая актуальность проблемы в ИМЕТ им. Байкова РАН проведены научные исследования для разработки нового процесса получения чистого V_2O_5 при переработке по известково-сернокислотной технологии конвертерных ванадиевых шлаков, а также полученных нами титанованадиевых шлаков. Особенностью данного процесса является предварительная очистка кислых ванадатных растворов после выщелачивания обожженного шлака от примесных компонентов с использованием в качестве осадителя карбоната аммония – $(NH_4)_2CO_3$.

В работе определены оптимальные параметры процесса очистки ванадатного раствора от примесей. Результаты исследований показали, что предварительная химическая очистка ванадатных растворов от примесей позволяет получить продукт, содержащий до 99,7% V_2O_5 . По содержанию примесей полученный продукт не уступает чистому пентаоксиду ванадия из США, и лучше, чем марка ВНО-0 (ГОСТ: ТУ – 48-4-429-82). Он успешно может быть использован для производства различных высококачественных сплавов, в частности сплавов титана, в химической и других областях промышленности.

Научный руководитель работы - Д.т.н. Садыхов Г.Б.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ЗЁРЕН ЖЕЛЕЗА ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ КАРБОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ КРАСНОГО ШЛАМА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Грудинский П.И.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, GruPaul@yandex.ru

При производстве глинозема из бокситового сырья способом Байера образуются отходы – красные шламы. В мире накоплено уже более 3 млрд. тонн красных шламов. В этом техногенном сырье содержатся железо, алюминий, титан, скандий и другие ценные компоненты. Предложено сотни способов их рециклинга, однако, в промышленности используются лишь немногие из них.

Одним из направлений переработки красных шламов, с целью извлечения из них железа, является твердофазное восстановление с последующим отделением железа методом магнитной сепарации. Поиску способов осуществления такого метода уделено большое внимание во всем мире. Трудностью здесь является то, что в исходном красном шламе размер железосодержащих частиц не превышает микрона и при восстановлении железа из красного шлама образуются мелкие зерна магнитной фазы. Это не позволяет эффективно разделить магнитную и немагнитную фазы методом магнитной сепарации. Согласно ряду публикаций соединения щелочных металлов могут способствовать росту зерен железа.

Целью данной работы является исследование влияния соединений щелочных металлов на процесс роста зёрен железа при твердофазном восстановлении красного шлама.

Эксперименты по карботермическому восстановлению красного шлама были проведены в муфельной печи в интервале температур 1000-1200°C с выдержкой в атмосфере воздуха в течение 2 часов. В фарфоровый тигель загружали смесь, состоящую из предварительно размолотого обесщелоченного красного шлама Уральского алюминиевого завода в количестве 10 г и соединения щелочных металлов в количестве 0-2 г. Затем добавляли избыток восстановителя (графита марки ГЛ-1) до полного заполнения тигля без перемешивания графита и смеси красного шлама с добавками. После этого тигель накрывали листом асбеста и переворачивали вверх дном так, чтобы смесь красного шлама с добавками оказалась выше восстановителя.

После экспериментов степень восстановления железа в полученных образцах была определена рентгенодифракционным и мессбауэровским методами. Также было проведено исследование микроструктуры и размера зерен железа на электронном и оптическом микроскопах. Расчёт размеров зерен был выполнен по полученным фотографиям с использованием программного обеспечения Image-Pro Plus. В результате было определено распределение размеров зерна железа по фракциям в каждом образце.

Результаты исследований показали, что железо восстанавливается до металла при температурах выше 1050°C. Установлено, что при использовании добавок соединений натрия и калия размер основной части зёрен железа значительно увеличился по отношению к размеру тех же частиц при восстановлении красного шлама в отсутствие соединений щелочных металлов. Увеличение размера зерен железа должно способствовать повышению эффективности их дальнейшего отделения методом магнитной сепарации.

Соавтор – м.н.с. Зиновеев Д.В. Выражаю благодарность в.н.с. лаб. №3, к.т.н. Дюбанову В.Г., а также с.н.с. лаб. №3, к.ф.-м.н. Корнееву В.П. за помощь при выполнении данной работы.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ШЛАКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРАСНОГО ШЛАМА ПРИ РАЗНОЙ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ

Зиновеев Д.В.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
ZinoveevIMET@yandex.ru*

Красные шламы являются отходами производства глинозема по способу Байера. В нашей стране их накоплено свыше 120 млн. т. Несмотря на значительное содержание в них ценных компонентов, таких как железо, алюминий, титан, скандий и др. их не утилизируют, а складировать в отвалы. Комплексная переработка этих отходов возможна путем восстановительной плавки с получением чугуна и шлаков, соответствующих по составу специальным цементам.

Прочностные свойства алюминатных цементов в первую очередь зависят от наличия в их составе алюминатов кальция, таких как $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Режим охлаждения шлаков влияет на образование этих фаз и, следовательно, на качество получаемых цементов.

С целью изучения влияния режима охлаждения на фазовый состав и физико-механические свойства шлаков восстановительной плавки красных шламов была проведена серия экспериментов. Процесс восстановления обесщелоченного красного шлама ОАО «Уральский алюминиевый завод» углеродом с корректирующими добавками глинозема проводили в печи Таммана при температуре 1650 °С и выдержкой в течение 30 минут. Полученные одновременно с чугуном шлаки охлаждали в различных режимах.

Шлаки исследовали рентгенофлуоресцентным и рентгенофазовым методами. Были также исследованы их физико-механические свойства.

Проведенные исследования показали, что режим охлаждения значительно влияет на фазовый состав и физико-механические свойства получаемых шлаков.

Выражаю благодарность зав. лаб. №3 ИМЕТ РАН, к.т.н. Дюбанову В.Г. за помощь, при выполнении данной работы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ В ВАКУУМАТОРЕ

Комолова О.А.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
o.a.komolova@gmail.com*

Для моделирования процессов вакуумной обработки стали для автолиста на ковшевом и циркуляционном вакууматоре были разработаны соответствующие математические модели.

Математическая модель обработки металла на ковшевом “VD” вакууматоре состоит из следующих подмоделей описывающих процессы:

1. взаимодействия компонентов в металле под вакуумом;
2. взаимодействия компонентов на границе шлака и металла под вакуумом;
3. перемешивание металла и шлака в ковше;
4. мгновенные материальные балансы зон взаимодействия и интегральные материальные балансы;
5. мгновенные тепловые балансы зон взаимодействия и интегральные тепловые балансы (тепло физико - химических реакций, физическое тепло металла, шлака, потери тепла через б. б. футеровку, на нагрев инертного газа и т.д.);
6. дегазация расплава под вакуумом;
7. расчет слоя вакуумирования.

Для расчета скоростей окисления компонентов в реакционной зоне было принято:

8. возможность протекания реакции и ее направление определяет градиент химического потенциала

8. реакции идут параллельно

Скорость окисления компонента расплава рассчитывали по формуле:

$$V_k(t) = -S \cdot L_k \cdot \frac{1}{\delta} RT \ln \frac{K_\phi}{K_p}$$

где где $V(t)$ - скорость образования продукта реакции, кмоль/с; S – площадь поверхности взаимодействия, м²; L – коэффициент Л. Онзагера, кмоль²/(кДж·м·с); δ - толщина пограничного слоя, м; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль К); T – температура, К; K_ϕ – фактическое соотношение взаимодействующих компонентов (по закону действующих масс); K_p – константа равновесия химической реакции.

Зная скорости окисления компонентов, можно описать процесс рафинирования металла в ковше вакууматора и рассчитать химический состав и температуру металла.

Было разработано программное обеспечение VD описывающее процесс вакуумирования в 150 т. ковшевом вакууматоре. На рис. 1 показан расчет изменения скорости обезуглероживания металла при понижении давления в ковшевом 150 т вакууматоре. С начала постановки ковша в вакууматор начинается взаимодействие углерода с растворенным в металле кислородом и оксидами шлаковой фазы, данный процесс постепенно заканчивается в течении первых двух минуты обработки. С понижением давления в вакууматоре резко возрастает скорость обезуглероживания, что также приводит к интенсификации процесса десульфурации металла

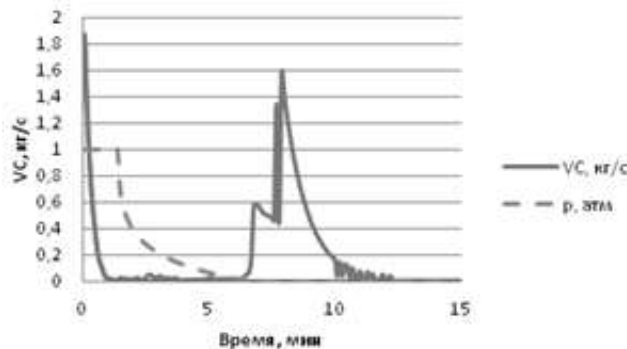


Рис. 1 Расчет изменения скорости окисления углерода в расплаве при снижении давления в ковшевом 150 т вакууматоре.

Адекватность работы математических моделей и программного обеспечения VD была проверена сравнением с данными паспортов внепечной обработки трубных марок сталей на ОАО «ОМК – сталь».

На базе математической модели разработанной для ковшевого вакууматора создана математическая модель и программное обеспечение для моделирования процесса обработки металла на RH-вакууматоре для условий ОАО «ММК». Циркуляционный вакууматор на ОАО «ММК» оснащен системой подачи материалов во время обработки, а также кислородной продувочной фурмой для подогрева и глубокого рафинирования металла в вакуум-камере. Математическая модель обработки металла на RH- вакууматоре состоит из двух подмоделей: подмодель «вакуум-камера» и подмодель «сталь-ковш».

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА НА ОБРАЗОВАНИЕ АНОСОВИТА

Копьёв Д.Ю.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, dimas1803@mail.ru

Диоксид титана находит широкое применение как белый пигмент в производстве красок, бумаги, пластиков, керамических изделий и т.д. Производство диоксида титана в среднем неуклонно возрастает, несмотря на периодические спады. В 2014 г. мировые мощности по производству диоксида титана достигли 6,5 млн.т [1]. Крупнейшим производителем диоксида титана является Китай (около 2 млн.т). В России пигментный диоксид титана производится только на предприятии Крымский титан по серноокислотному способу (мощность до 120 тыс.т). Хотя по запасам сырья Россия является одним из мировых лидеров, отечественная титановая отрасль работает на импортном сырье. Это связано со сложностью минерального состава отечественного сырья, геологическими условиями разработки месторождений и пр. Для разработки месторождений России требуется применение новых нестандартных подходов.

Крупнейшим месторождением титана России является Ярегское месторождение лейкоксовых песчаников в Республике Коми (около 40% запасов титана России [2]). В данном типе сырья титан связан с лейкоксеном, который состоит преимущественно из тонкопроросших рутила и кварца, а также оксидов железа. В руде содержится 10 - 12% TiO_2 [3]. Флотационное обогащение с использованием собирательных свойств нефти, с последующим выжиганием органических примесей позволяет получать концентрат с содержанием, (%): TiO_2 47—52; SiO_2 41-45; Fe_2O_3 2-3,5; Al_2O_3 2-3,5; $CaO + MgO$ 0,5-1,0. Так как в концентрате диоксид титана находится в виде рутила, то перерабатывать его серноокислотным способом без предварительной обработки невозможно.

Повысить реакционную способность титановых фаз концентрата в серной кислоте возможно путем восстановления рутила(TiO_2) до аносовита(Ti_3O_5). В связи с этим нами проводятся исследования по влиянию параметров восстановительного обжига лейкоксового концентрата на процесс образования аносовита и химическую активность концентрата в серной кислоте. Для обогащения концентрата в ИМЕТ РАН был разработан способ магнетизирующего обжига с последующей электромагнитной сепарацией, который позволил поднять содержание TiO_2 до 65%[4]. Появление магнитных свойств титансодержащих фаз связано с восстановлением до металлического состояния тонковкрапленных оксидов железа распределенных в рутиле, до металлического состояния. В связи с этим было также рассмотрено влияние количества восстановителя на магнитные свойства восстановленного продукта.

В качестве восстановителя при обжиге использовали углерод (сажу). Наличие и количество аносовита в продуктах восстановления оценивали по данным серноокислотного выщелачивания и рентгенофазового анализа. Были проведены исследования по влиянию температуры восстановления в интервале 1300-1450°C, количества добавляемого восстановителя от 0,6 до 7,5%, продолжительности обжига от 0 до 60 мин. на образование аносовита. Также было исследовано влияние добавки восстановителя в интервале 0,6-7,5% на магнитные свойства восстановленного продукта.

В результате установлено, что наиболее значительный рост образования аносовита происходит при повышении температуры восстановления от 1350 до 1400°C, увеличении добавки углерода от 0,6 до 5%, и возрастании продолжительности восстановления от 0 до 30 мин. При электромагнитной сепарации продуктов обжига с добавкой восстановителя от 0,6 до 7,5% наблюдается повышение выхода магнитной фракции, что связано с увеличением количества металлического железа в результате его восстановления из титансодержащей фазы. Однако при добавке 1,5% восстановителя отмечается резкое падение выхода магнитной фракции, так как при этом образуется твердый раствор, в котором железо находится в виде слабомагнитного $FeTi_2O_5$ (дититанат железа).

Серноокислотное разложение образца обожженного при 1450°C, 7,5% С, 60 мин. показало, что степень вскрытия составила более 94%. По результатам рентгено-фазового анализа установлено, что в нерастворенном остатке остались кварц и кристобалит.

Проведенные исследования показывают, возможность получения аносвитового продукта из лейкоксенового концентрата и его дальнейшей переработки сернокислотным способом для получения пигментного TiO_2 .

Автор выражает благодарность акад. Леонтьеву Л.И., д.т.н. Садыхову Г.Б. за руководство и помощь в проведении работы, а также всему коллективу лаборатории №1 ИМЕТ РАН.

Литература:

1. Пигмент с широким спектром действия// Евразийский химический рынок, №1, 2015, с.80-88.
2. Минеральное сырье: от недр до рынка: В 3-х т. Т.3. Черные легирующие металлы и некоторые неметаллы. Железо, марганец, хром, вольфрам, молибден, титан, фосфаты, калийные соли, плавиковый шпат / Колл. авторов. Отв. редактор А.П. Ставский. М.: Научный мир, 2011. 624 с.
3. Швецова И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения. – М.: Наука, 1975.
4. Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В., Леонтьев Л.И. Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата // Металлы. 2011. № 4. С. 62-66.

ПРОИЗВОДСТВО В АО «ГИРЕДМЕТ» СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НЕОДИМА ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

Репин С.А.

Россия, АО «Гиредмет», sa.repin@mail.ru

Наряду с другими технологиями получения РЗМ (электролиз, фторидная технология и ряд других), АО «Гиредмет» достаточно давно занимается технологией получения легкоплавких РЗМ, восстановлением кальцием из хлоридов.

В отличие от фторидной технологии температура процесса не превышает 1100 0С (температура плавления самого тугоплавкого компонента Nd). Конструкционный материал для изготовления хлоратора должен быть устойчив к воздействию расплавленных хлоридов, паров воды, аммиака, хлорида аммония, хлористого водорода, а также иметь достаточную механическую прочность.

Оксиды РЗМ хлорируют следующим образом. Хлорирующим агентом является хлористый аммоний. После смешения шихту с помощью загрузочного бункера засыпают в разогретый до 650 0С хлоратор. Температуру процесса контролируют на наружной стенке графитового тигля. После загрузки шихты температуру поднимают до 900-1000 0С. Процесс заканчивается после полного расплавления образовавшегося хлорида РЗМ через 1,5-3,5 ч в зависимости от массы загрузки. Для слива хлорида используют герметическую титановую изложницу с трубой. Качество хлорида контролируют по количеству нерастворимого в воде остатка, который, как правило, не превышает 1,5%.

Процесс восстановления хлоридов производится следующим образом. Шихта, состоящая из смеси плавленного хлорида и стружки металлического кальция, взятого с небольшим избытком по сравнению со стехиометрическим количеством, загружается в ретортную наклоняющуюся печь. Реторта изнутри футеруется тугоплавким металлом, например, ниобием. Процесс восстановления проводится в инертной атмосфере при температуре 1000-1300 0С. При указанной температуре производится выдержка в течение 30-60 мин. и затем слив путем наклона печи примерно на 110 градусов в подсоединенную чугунную изложницу.

В последние годы у нас разработана технология и аппаратура получения сплавов неодима с тербием и диспрозием из хлоридов и создан участок по производству наших сплавов с производительностью порядка 1 т в месяц. Такие сплавы обладают определенными преимуществами по сравнению с использованием индивидуальных металлов.

Работа выполнена по руководством заведующего лабораторией технологии получения РЗМ, порошков и сплавов - д.т.н. Патрикеева Ю. Б.

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩЕЙ ВСТАВКИ НА ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ ВОЗДУШНОЙ ФУРМЫ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

Тарасов Ю.С.

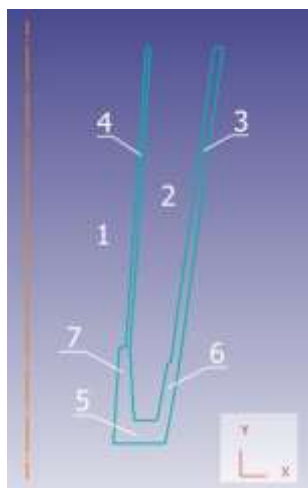
Россия, НИТУ «МИСЦ», trsi@mail.ru

Воздушные фурмы являются одним из важнейших элементов конструкции доменной печи, определяющих эффективность ее работы; выход фурм из строя влечет за собой необходимость остановки печи для замены разрушенной фурмы. Простой печи по этой причине приводят к существенному снижению выплавки чугуна и увеличению расхода кокса. Кроме того, на воздушные фурмы приходится 30% всех тепловых потерь в печи. Поэтому проблема повышения стойкости воздушных фурм и снижения тепловых потерь через их поверхность является актуальной.

В настоящее время данная проблема решается различными путями: нанесением газотермических покрытий на рабочую поверхность фурмы, футеровкой огнеупорами со стороны дутьевого канала и др. Для оценки путей совершенствования конструкции воздушных фурм целесообразно моделирование их теплового состояния.

Целью работы явилось, используя современное программное обеспечение, исследовать динамику нагрева воздушной фурмы с теплоизолирующей вставкой со стороны дутьевого канала.

Для расчета динамики нагрева воздушной фурмы использовали программу DEFORM-2D. Исходными данными для создания модели являлась воздушная фурма конструкции ПАО «Северсталь» для ДП-5. Толщина внутреннего стакана $h_{вн} = 6$ мм, наружного стакана $h_{н} = 15$ мм, торца рьяльной части $h_{рт} = 30$ мм, средняя толщина боковой поверхности рьяльной части и со стороны дутьевого канала $h_p = 18$ мм (рис.1).



- 1 – дутьевой канал,
- 2 – водоохлаждаемая полость,
- 3 – наружный стакан,
- 4 – внутренний стакан,
- 5 – торец рьяльной части,
- 6 – боковая поверхность рьяльной части,
- 7 – рьяльная часть со стороны дутьевого канала

Рис. 1 – Геометрия воздушной фурмы для моделирования в Deform 2D

При моделировании температурного поля деталей фурмы были заданы следующие условия: материал – медь; $\lambda=416$ Вт/(м·К); $C=390$ Дж/(кг·К); $\varepsilon=0,7$; $t_{дутье} = 1200$ °С; $\alpha_{дутье-медь} = 375$ Вт/(м²·К);

Начальная температура – 30 °С. Граничные условия: окружающая среда – поверхность со стороны дутьевого канала; дополнительно:

1 – водоохлаждаемая полость – $t_{воды} = 30$ °С; $\alpha_{медь-вода} = 5815$ Вт/(м²·К); $\varepsilon=0$;

2 – торец и боковая поверхность рьяльной части – $t = 1600$ °С; $\alpha_{среда-рыло} = 268$ Вт/(м²·К); $\varepsilon=0,7$;

3 – наружный стакан – $t = 1600$ °С; $\alpha_{среда-нар.стакан} = 118$ Вт/(м²·К); $\varepsilon=0,7$.

Во время расчета в DEFORM-2D, наблюдали за изменением температуры различных частей фурмы. Установили, что времени 1,5–2,0 мин достаточно для выхода температуры различных частей фурмы на стационарный режим. Больше всего времени для выхода температуры на стационарный режим требуется торцу рьяльной части из-за его большей толщины, имеющего максимальные значения температуры нагрева (371°С) и перепад температуры по толщине (около 80°С).

При моделировании температурного поля деталей фурмы с теплоизолирующей вставкой толщиной $h_{вс} = 8$ мм, установленной во внутренний стакан со стороны дутьевого канала, вставка плотно прилегала к внутреннему стакану и рьяльной части со стороны дутьевого канала. Свойства вставки: $\lambda=3$ Вт/(м·К); $C=780$ Дж/(кг·К); $\varepsilon=0,46$.

Анализируя изменение поля температур установили, что время выхода температуры внутреннего стакана на стационарный режим увеличивается по сравнению с фурмой без вставки.

Наблюдается градиент температуры вставки по ее толщине до 540–555⁰С, причем максимального значения температура вставки достигает на поверхности со стороны дутьевого канала. В то же время температура внутреннего стакана снижается на 35–40⁰С по сравнению с фурмой без вставки.

Далее моделировали температурное поле деталей фурмы с теплоизолирующей вставкой толщиной $h_{вс} = 8$ мм, установленной во внутренний стакан со стороны дутьевого канала с воздушным зазором $h_{воз} = 1$ мм между ними. Свойства воздуха: $\lambda=0,0362$ Вт/(м·К); $C=1005$ Дж/(кг·К); $\varepsilon=0,01$.

На рис.2 показано место контакта вставки, воздуха, внутреннего стакана и рьльной части со стороны дутьевого канала. Для анализа результатов выбрали 6 узлов, P1-P6, в интересующих зонах. Для каждого узла построили кривые изменения температур от времени. Видно, что в данном случае время выхода температуры внутреннего стакана на стационарный режим увеличивается по сравнению со вставкой без зазора. Градиент температуры вставки по ее толщине снижается до 160–250⁰С по сравнению с вариантом без воздушного зазора, причем максимальное значение температуры поверхности вставки со стороны дутьевого канала также увеличивается. Температура внутреннего стакана также снижается еще на 15–20⁰С по сравнению с вариантом без воздушного зазора. Однако наблюдается резкий градиент температуры воздушного зазора по его толщине до 760⁰С из-за низкой теплопроводности воздуха, чем и объясняется изменение температурного поля внутреннего стакана и вставки.

Таким образом, установили значительное влияние теплоизолирующей вставки в дутьевой канал и воздушного зазора, отделяющего ее от внутреннего стакана, на температурное поле фурмы.

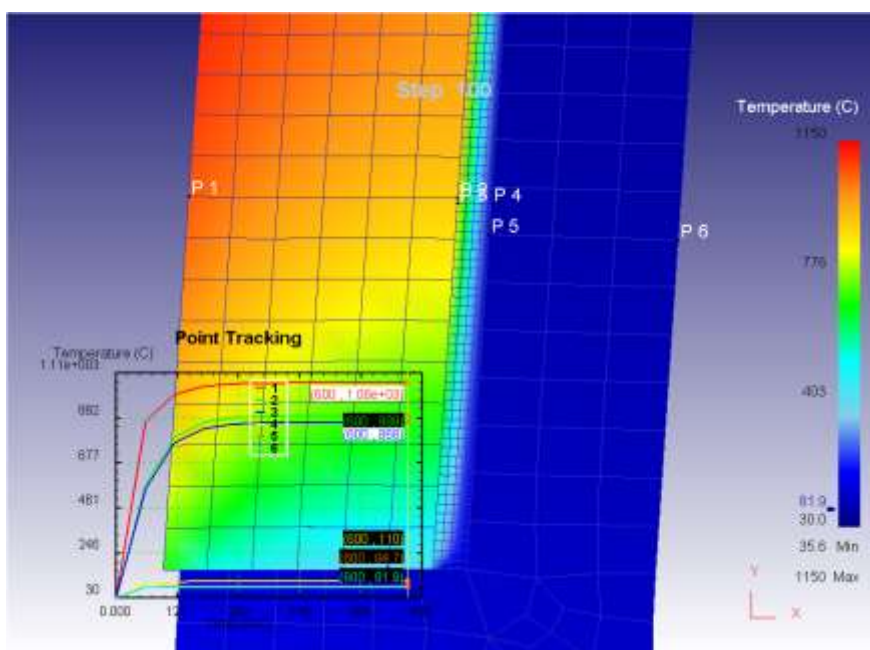


Рис. 2 Температурное поле внутреннего стакана фурмы, теплоизолирующей вставки и воздушного зазора между ними

Автор выражает благодарность научным руководителям: профессору, д.т.н. А.Г. Радюку и профессору, д.т.н. С.М. Горбатьюку за помощь при выполнении работы.

К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЕТИТАНОВЫХ РУД ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ БОГАТОГО ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА
Анисонян К.Г.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, grikar84@mail.ru

На долю Ярегского месторождения нефтеносных титановых песчаников приходится около 40% разведанных запасов титана в России. В руде содержится 6-9% тяжелой нефти, 10-12% TiO₂ и до 80% SiO₂. Основным титансодержащим минералом месторождения является лейкоксен, представляющий собой тонкую структуру срастания рутила и кварца. Промышленное освоение

лейкоксовых руд Ярегского месторождения позволит создать устойчивую сырьевую базу для производства титана и пигментного TiO_2 в России с попутным извлечением редких и редкоземельных элементов.

В результате поисковых исследований по обогатимости лейкоксеновой руды ведущими организациями страны был предложен флотационный способ обогащения с последующим окислительным обжигом, который позволяет получить черновой лейкоксеновый концентрат, содержащий 45–50 % TiO_2 , и до 45 % SiO_2 . При этом около половины кремнезема находится в виде свободных зерен кварца. Их дальнейшее удаление при последующих перемелтиках приводит к значительным потерям TiO_2 и других ценных компонентов. Проведенные нами в ИМЕТ РАН исследования по разработке процесса магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов показали возможность повышения концентрации TiO_2 в конечном продукте, за счёт полного удаления свободных зерен кварца методами магнитной сепарации. Полученный после сепарации титановый концентрат (магнитная фракция) содержит (%): 63-65 TiO_2 , 27-30 SiO_2 , 2,0-2,5 $Fe_{общ}$, 2,5-3,5 Al_2O_3 . При этом в нем концентрируются ниобий, тантал, РЗЭ и большая часть циркония, что существенно облегчает их дальнейшее извлечение известными способами. Так же нами была показана возможность применения процесса магнетизирующего обжига с последующей магнитной сепарацией при обогащении первичной лейкоксеновой руды без предварительного флотационного обогащения.

Переработка руды по флотационной схеме обогащения с предварительным измельчением (–0,3 мм) снижает рентабельность получения титанового концентрата. На переделе «измельчение-флотация» извлечение TiO_2 достигает 75-80%. Кроме этого флотационное обогащение требует применения дорогостоящих реагентов, утилизации образующихся отходов и экстракции нефти органическими растворителями (за счет естественной нефтенасыщенности руды при флотации в качестве основного реагента-собирателя предлагается использование самой нефти). Все это значительно усложняет флотационную схему и повышает себестоимость получаемого концентрата.

В качестве альтернативного способа обогащения лейкоксеновых песчаников нами предлагается применение классификационных методов с предварительной отмывкой нефтяной фракции острым паром. В интервале температур 200–600°C в соответствующих условиях достигается разжижение нефти и под действием потока водяного пара обеспечивается её отделение от минеральной фазы. Выделение тяжелой нефти в отдельный продукт позволяет снизить себестоимость получаемого концентрата в среднем на 20%. Ярегская нефть обладает рядом специфических свойств и потому является ценным сырьем для нефтеперерабатывающей промышленности. Из неё можно производить незамерзающие при низких температурах осевые смазки, медицинские масла, битумы, газойли и многое другое. Изучение вещественного состава руды показало, что лейкоксен сосредоточен в относительно мелких фракциях (–1,00 мм), что составляет около 40% от массы руды. Крупная фракция, состоящая практически из одного кварца, удаляется грохочением. Полученный при этом черновой лейкоксеновый концентрат содержит около 20-25% TiO_2 и до 75% SiO_2 .

Таким образом, нами предлагается принципиальная технологическая схема, в основе которой лежат удаление нефти, классификация рудной части и магнетизирующий обжиг с последующим удалением свободного кварца методами магнитного обогащения. Предлагаемая нами схема позволяет повысить содержание TiO_2 в титановом концентрате, уменьшить его потери с отвальными хвостами, а также снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов акад. Леонтьеву Л.И. и д.т.н. Садыхову Г.Б.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Алпатов А.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Alpat72@mail.ru

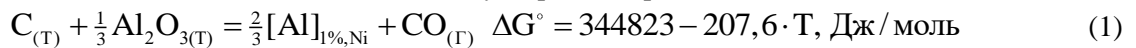
На технологические свойства никелевых сплавов большое влияние оказывают неметаллические включения, образующиеся в металле в процессе производства. Существенную часть включений составляют частицы оксидов компонентов никелевых сплавов. Для контроля

качества сплавов на основе никеля необходимо определение состава и количества неметаллических оксидных включений.

Для количественного анализа неметаллических оксидных включений в сталях используют метод фракционного газового анализа, основанного на различной термодинамической прочности оксидов (неметаллических включений) и, соответственно, разной температуре начала восстановления их углеродом в расплаве железа. Для сплавов на основе никеля аналогичная методика отсутствует. Разработка методики количественного определения и идентификации оксидных включений для никелевых сплавов требует развития термодинамических подходов и экспериментального исследования процессов неизотермического восстановления оксидов в насыщенных углеродом расплавах никеля.

Поскольку большинство никелевых сплавов содержат алюминия, в целях раскисления и легирования, в работе основное внимание уделено исследованию процессов неизотермического восстановления оксидов алюминия в насыщенных углеродом расплавах никеля.

Реакция восстановления оксидов алюминия углеродом в расплаве никеля имеет вид:



Рассмотрев равновесие реакции (1) и выразив коэффициент активности алюминия через массовые параметры взаимодействия (e_{Al}^{Al} и e_{Al}^C), можно определить температуру начала восстановления оксидов алюминия ($T_{нач.восс.}$) в насыщенном углеродом расплаве никеля. Для зависимости растворимости углерода ($[C]_{нас.}$) в жидком никеле от температуры (T, K) в работе путём обработки литературных экспериментальных данных получена эмпирическая линейная зависимость:

$$[C]_{нас.}^{Ni-C} = 0,0018 \cdot T - 0,6592 \quad (2)$$

С учётом влияния алюминия на растворимость углерода в жидком никеле получено уравнение для расчёта температуры начала восстановления оксидов алюминия в насыщенном углеродом расплаве никеля:

$$T_{нач.восс.}^{Al_2O_3} = \frac{344823 + \frac{2}{3}R \cdot 2,3 \cdot 1873 \cdot \left(e_{Al}^{Al} \cdot [Al] - 0,6592 \cdot e_{Al}^C \cdot 10^{-e_{Al}^{Al}[Al]} \right)}{207,6 - \frac{2}{3}R \ln[Al] - R \ln P_{CO} - 0,0018 \frac{2}{3}R \cdot e_{Al}^C \cdot 2,3 \cdot 1873 \cdot 10^{-e_{Al}^{Al}[Al]}} \quad (3)$$

Для экспериментальной проверки уравнения (3) в лабораторной индукционной печи была выплавлена серия модельных сплавов системы Ni-Al. Опытные образцы сплавов исследовали на газоанализаторе кислорода ТС-600 методом линейного нагрева в графитовом тигле в токе инертного газа носителя. Полученные кривые выделения кислорода позволяют экспериментально определить температуру начала восстановления Al_2O_3 в расплаве никеля. На рис. 1 приведено сравнение экспериментально определённой и теоретически рассчитанной температуры начала восстановления оксидов алюминия.

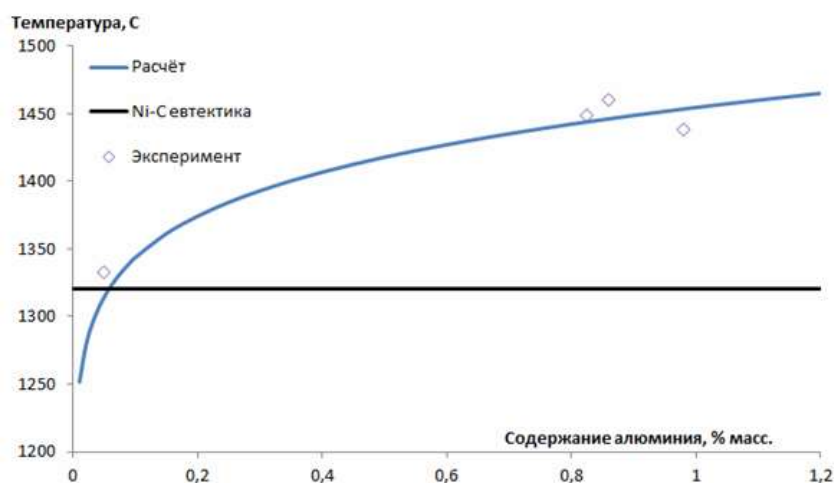


Рис. 1 Сравнение экспериментально определённой и теоретически рассчитанной температуры начала восстановления оксидов алюминия из насыщенного углеродом расплава никеля

Как следует из рис. 1, результаты расчета по уравнению (3) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Таким образом, в работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование неизотермического восстановления оксидов алюминия в насыщенных углеродом расплавах никеля. Получено уравнение для расчёта температуры начала восстановления неметаллических включений Al_2O_3 в насыщенном углеродом расплаве никеля. Результаты расчёта по полученному уравнению удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю член.-корр. РАН, д.т.н, профессору Григоровичу К.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00641)

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫПЛАВКИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ В ПЕЧАХ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Румянцев Б.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, rumin_@mail.ru

При производстве нержавеющей сталей одной из основных проблем является удаление из расплава углерода при сохранении хрома.

Современные технологии получения коррозионностойких сталей подразумевают применение дуплекс процессов ДСП-АКР, ДСП-ВКР, в которых селективное окисление углерода осуществляется за счет снижения парциального давления оксидов углерода над расплавом.

Однако, для машиностроительных заводов, выплавляющих высококачественные малыми партиями в печах постоянного тока небольшой емкости, сооружения агрегата типа АОД экономически нецелесообразно. Выходом из этой ситуации может стать плазменная печь, поскольку в ней создаются термодинамически благоприятные условия для селективного окисления углерода.

Была разработана динамическая модель описывающая взаимодействие металла и плазменной дуги.

Для определения кинетики процессов была проведена серия экспериментов в лабораторной плазменно-дуговой печи.

Исследование кинетики глубокого обезуглероживания высокохромистых сплавов железа кислородосодержащей плазмой с низким окислительным потенциалом показало, что при интенсивном удалении углерода процесс проходит в несколько стадий

Была проведена серия экспериментов в дуговой печи постоянного тока. Результаты показали возможность получения низких концентраций углерода без потерь хрома.

Сопоставление расчетов и экспериментов показало удовлетворительное схождение результатов.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 17 ИМЕТ РАН: Григоровичу К.В., Комоловой О.А., Гарберу А.К.

Секция 8.
Перспективные композиционные
покрытия и наноструктурные
пленки функционального
назначения

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ХРОМА И КОБАЛЬТА ДО И ПОСЛЕ ТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ 673 К

Бин С.В.

Россия, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», reep@ngs.ru

Хром широко применяется для хромирования изделий, используется в качестве декоративных, коррозионно-стойких покрытий. Хром и его соединения активно используются в металлургии, химической, огнеупорной промышленности, является важным компонентом во многих легированных сталях (в частности, нержавеющей), придавая им коррозионностойкость и жаростойкость, а также и в ряде других сплавов. Хром не только отличается большой твердостью, но и хорошо сопротивляется окислению на воздухе, не взаимодействует с кислотами [1, 2]. Значительная часть кобальта расходуется на получение сверхтвердых, жаропрочных, инструментальных и износостойких сплавов, а также постоянных магнитов. Эти сплавы находят применение в машиностроении, в авиационной технике, ракетостроении, электротехнической и атомной промышленности. Кобальт используют для получения специальных покрытий, которые имеют высокую сопротивляемость абразивному и комбинированному износу, истиранию в процессе трения [3]. Широкое применение находят сверхтвердые сплавы на основе кобальта и хрома – стеллиты, например, для наплавки на инструменты и детали машин в целях повышения их сопротивления износу [3].

В настоящей работе представлены результаты исследований оптических свойств наноразмерных систем на основе пленок хрома (толщиной 65 нм), кобальта (толщиной 9 нм) до и после теплового воздействия при температуре 673 К в зависимости от времени воздействия.

Наноразмерные пленки хрома, кобальта получали методом термического испарения в вакууме соответствующих порошков металлов, осаждая их на стеклянные подложки, используя вакуумный универсальный пост «ВУП – 5М» при остаточном давлении газов в вакуумной камере $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Двухслойные системы Cr – Co получали последовательным осаждением пленок кобальта на пленки хрома (предварительно нанесенных на подложки из стекла). Толщину пленок хрома и кобальта определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы (Δm) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной $h = 0,1$ мм) после нанесения на нее пленки Cr, Co. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне $\pm 0,1$ К составляет $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$ г/см². Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (673 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в программно-управляемой муфельной печи «Тулячка-3П» при температуре 673 К. Спектры поглощения и отражения образцов регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV – 1700» в диапазоне 190 – 1100 нм [2, 4].

Установлено, что спектры поглощения и отражения наноразмерных систем Cr – Co до термической обработки в значительной степени зависят от толщины каждого из слоев Cr и Co. При этом на спектрах поглощения систем Cr – Co можно наблюдать полосы поглощения индивидуальных пленок Cr и Co. На рис. 1 для примера приведены спектры поглощения индивидуальных наноразмерных пленок Cr, Co и системы на их основе. Видно, что оптическая плотность в коротковолновой области спектра систем $\lambda = 300-400$ нм (рис. 1, кривая 3) в значительной степени определяются поглощением пленок Cr (рис. 1, кривая 2) [2]. В интервале длин волн $\lambda = 400-700$ нм проявляется широкая полоса поглощения с максимумом $\lambda = 450$ нм, характерная как для индивидуальных пленок Cr (рис. 1, кривая 2), так и для пленок Co (рис. 1, кривая 1) [4]. На спектрах отражения систем Cr – Co наблюдается максимум отражения при длине волны $\lambda = 820$ нм, характерный как для индивидуальных пленок хрома, так и пленок кобальта. В коротковолновой области спектра $\lambda = 190 - 400$ нм наблюдается минимум отражения при длине волны $\lambda = 270$ нм, характерный как для индивидуальных пленок хрома. При этом необходимо отметить, что для систем значения отражательной способности меньше, чем значения отражательной способности индивидуальных пленок хрома в коротковолновой области спектра $\lambda = 190 - 400$ нм.

Тепловое воздействие наноразмерных пленок хрома и кобальта приводит к существенным изменениям вида спектров поглощения и отражения образцов, соответственно. Так с уменьшением оптической плотности образцов, формируются спектры поглощения новых веществ, соответственно. В данной работе и ранее [2, 4] по результатам оценки оптической ширины запрещенной зоны образующегося вещества установлено, что термообработка наноразмерных пленок Cr приводит к

образованию оксида хрома (III) [2], а термообработка пленок Co приводит к образованию оксида кобальта (III) [4].

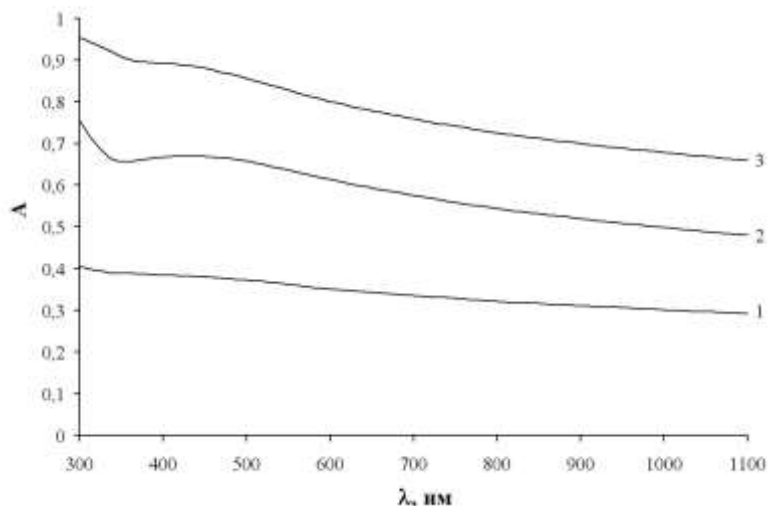


Рис. 1. Спектры поглощения наноразмерных пленок Co ($d = 9$ нм) (1), Cr ($d = 65$ нм) (2) и системы Cr – Co (3) до термического воздействия

В процессе тепловой обработки наноразмерных систем Cr – Co спектры поглощения и отражения претерпевают сильные изменения. На рис. 2 представлены спектры поглощения системы Cr – Co в процессе теплового воздействия.

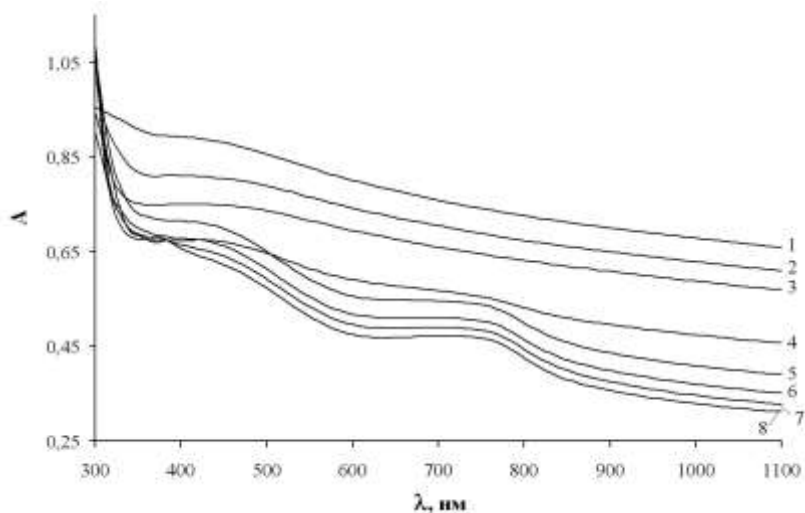


Рис. 2. Спектры поглощения наноразмерной системы Cr – Co ($d(\text{Cr}) = 65$ нм, $d(\text{Co}) = 9$ нм) до (1) и после термического воздействия при 673 К: 2 – 0,5; 3 – 2; 4 – 7; 5 – 33; 6 – 43; 7 – 120; 8 – 390 мин

Видно, что по мере увеличения времени предварительного теплового воздействия оптическая плотность систем уменьшается в интервале $\lambda = 315 \dots 1100$ нм и увеличивается в диапазоне $\lambda = 300 \dots 315$ нм. При увеличении времени воздействия на спектрах поглощения систем в значительной степени образуются широкие полосы поглощения с максимумами $\lambda = 430$ нм и $\lambda = 760$ нм, соответственно.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Э.П. Суrowому.

Литература:

1. Лаврухина, А.К. Аналитическая химия хрома / А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина–М.: Наука, 1979. 218с.
2. Surovoi, E.P. Kinetics of Thermal Transformations in Nanosized Chromium Films / E.P. Surovoi, T. M. Zaikonnikova // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, V. 88, № 1, P. 112-117.
3. Резник, И.Д. Кобальт: Том 1: Исторический очерк. Сырьевые источники кобальта. Пирометаллургия кобальта / И.Д. Резник, С.И. Соболев, В.М. Худяков – М.: Машиностроение, 1995. 440с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С РАЗЛИЧНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ПРИ АРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ

Егоров С. В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, wolkodav07@mail.ru

Аннотация: Целью статьи является проведение исследования в области смачивания углеродных волокон с покрытием при армировании металлических и их последующего упрочнения
Ключевые слова: смачивание, композиционный материал, армирование, волокно.

В данной работе изложены результаты исследования кинетики смачивания различных углеродных материалов, таких как графиты марок ГМЗ, АРВ, ВШ, стеклоуглерод и углеродные волокна жидким алюминием и сплавом эвтектического состава Al-Ni. Проведен анализ влияния покрытий из никеля и карбидов кремния и титана на угол смачивания углеродных волокон в интервале температур 640-700°C. Проведен расширенный спектр исследований.

Выражение благодарности: Колмаков А. Г.; Антипов В. И.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПЛАЗМЕННО-НАПЫЛЕННОГО Fe-6W-5Mo-4Cr-2V-C ПОКРЫТИЯ

Иванников А. Ю.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivannikov-a@mail.ru

В данном исследовании определили влияние электромеханической обработки (ЭМО) на повышение износостойкости плазменно-напыленного Fe-6W-5Mo-4Cr-2V-C покрытия.

В ходе экспериментов специально разработанным способом с местной защитой [1,2] проведено плазменное напыление подслоя покрытия из порошка Ni-20Cr с размером частиц -52+36 мкм (порошок иррегулярной формы химического состава осн. Ni, 20%Cr). Подслоя был напылен на цилиндрические подложки из стали ст.3 диаметром 38 мм, длиной 20 мм в количестве 12 шт. Толщина подслоя 25 мкм. Далее был напылен основной слой из порошка быстрорежущей стали состава Fe-6W-5Mo-4Cr-2V-C (порошок сферической формы химического состава 1,00 – 1,04 масс.% C, 4,00 – 4,07 масс.% Cr, 6,70 – 6,71 масс.% W, 5,55 – 5,57 масс.% Mo, 2,10 – 2,12 масс.% V, 0,50– 0,55 масс.% Mn, ≤ 0,4 масс.% Si, ≤ 0,03 масс.% S, ≤ 0,03 масс.% O, Fe –осн.). На основной слой для защиты от окисления был напылен слой из порошка Ni-20Cr толщиной 25 мкм.

Образцы с плазменно-напыленным покрытием обрабатывали ЭМО [2-6] по следующим режимам: плотность электрического тока 1000 А/мм², напряжение 2 В; скорость обработки 3,39 м/мин, подача 0,2 мм/об; удельное давление в зоне контакта детали и деформирующего электрод-инструмента 1 ГПа. При ЭМО использовали твердосплавный ролик ВК60М диаметром 38 мм и шириной рабочей части 0,5 мм. После ЭМО обработанные и необработанные образцы шлифовали на толщину защитного слоя Ni-20Cr.

Образцы с покрытиями резались фрезой на кольца, которые затем разрезались керамическим кругом с охлаждением для приготовления шлифов.

Для исследуемых покрытий измеряли микротвердость в сечении покрытия на приборе ПМТ-3 при нагрузках 10 и 200 г (~0,1 и 2 Н соответственно), для подсчета каждой точки проводили 10-15 измерений. В результате измерения микротвердости при нагрузке 10 г определили, что микротвердость отдельных напыленных частиц в плазменном покрытии 7,2±0,6 ГПа, а после ЭМО 7,4±0,5 ГПа. Микротвердость плазменно-напыленного покрытия при нагрузке 200 г 3,1±0,5 ГПа, а после ЭМО 7,2±0,5 ГПа.

Образцы (контртела) двух типов были использованы для испытаний на износ: сталь ШХ15 (химического состава 1,00 – 1,05 масс.% C, 1,60– 1,65 масс.% Cr, ≤0,4 масс.% Mn, ≤ 0,37 масс.%

Si, Fe – осн.) с твердостью 55 HRC и серый чугун Сч21 (химический состав 3,3– 3,4 масс.% С, $\leq 1,8$ масс.% Si, $\leq 0,8$ масс.% Mn, Fe – осн.).

Испытания на износ были выполнены на машине СМЦ-2 (Точмаш, Россия). Схема испытания на износ частичный вкладыш-диск без смазки была использована для определения скорости изнашивания. Во всех экспериментах линейная скорость была постоянной 0,8 м/с и контактное давление было 1,35 МПа. Путь трения был 500, 1000, 5000, 10000, 15000, 20000 и 25000 м. Перед, и после испытания испытуемый образец и контртело были очищены в ацетоне и высушены сжатым воздухом для точности измерения. Испытуемые образцы были взвешены на аналитических весах (АЖ, Shinko Denshi) с точностью 0,1 мг. Перед, в процессе и после испытания рассчитывали потерю массы. Потеря массы пересчитывалась в объемный износ, используя измеренную величину плотности испытуемых образцов.

Первые испытания на износ показали холодную сварку в зоне контакта плазменно-напыленного Fe-6W-5Mo-4Cr-2V-С покрытия и обработанного ЭМО покрытия с контртелом из стали ШХ15. Холодная сварка в зоне контакта покрытия и контртела была вызвана высоким коэффициентом трения.

Холодной сварки для контртела из серого чугуна СЧ21 в зоне контакта не обнаружили. Получены результаты массового износа для покрытий и контртел из серого чугуна СЧ21 показаны как функция пути трения от сравнительной кривой износа (рис.1). Износостойкость плазменно-напыленного Fe-6W-5Mo-4Cr-2V-С покрытия и обработанного ЭМО покрытия $(1,96 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$ мм³/м и $(2,81 \pm 0,27) \cdot 10^{-7}$ мм³/м, соответственно. Износостойкость $(3,38 \pm 0,55) \cdot 10^{-5}$ мм³/м и $(1,69 \pm 0,45) \cdot 10^{-6}$ мм³/м, соответственно для контртела в контакте с плазменно-напыленным Fe-6W-5Mo-4Cr-2V-С покрытием и обработанным ЭМО покрытием.

Испытания на износостойкость показали, что для пути трения 15000 м для плазменно-напыленного покрытия и обработанного ЭМО покрытия имеется одинаковый характер потери массы. В случае износа контртел одинаковая зависимость потери массы для пути трения 10000 м. После этого потеря массы для пары плазменно-напыленное покрытие с контртелом СЧ21 увеличилась. По этой причине скорость износа для плазменно-напыленного покрытия и соответствующего контртела была выше, чем для обработанного ЭМО покрытия и соответствующего контртела. Параметр $H_{200}/H_{10}=0,43$ для плазменно-напыленного покрытия меньше, чем поле ЭМО, т.е. прочность границ в плазменно-напыленном покрытии меньше, чем в обработанном ЭМО покрытии. Следовательно, в испытании на износ плазменно-напыленного покрытия на поверхности из-за низкой когезии может происходить вырыв напыленных частиц. И износ по механизму трения скольжения может дополняться абразивным износом, потому что локально разрушенные напыленные частицы работают, как абразив. Для обработанного ЭМО покрытия параметр $H_{200}/H_{10}=0,97$ и не происходит отрыва напыленных частиц на поверхности покрытия. По этой причине, скорость износа обработанного ЭМО покрытия и соответствующего контртела меньше, чем скорость износа плазменно-напыленного покрытия и соответствующего контртела.

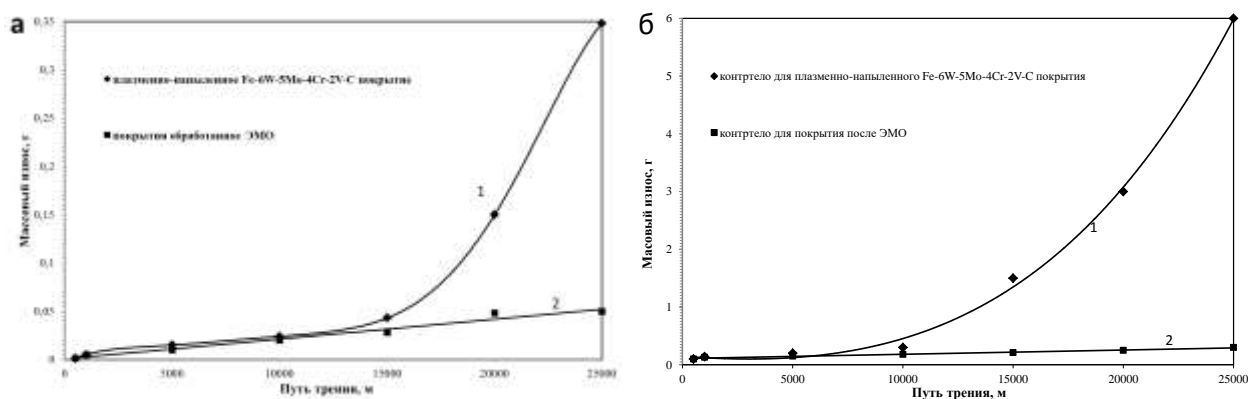


Рис. 1. Картины массового износа образцов в процессе трибологических испытаний: а – покрытий и б – контртел

Повышение микротвердости плазменно-напыленного Fe-6W-5Mo-4Cr-2V-С покрытия, уплотнение покрытия и упрочнение границы между напыленными частицами после ЭМО ожидаемо повысило его износостойкость с $(1,96 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$ мм³/м до $(2,81 \pm 0,27) \cdot 10^{-7}$ мм³/м т.е. 6 раз.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-38-50172 мол_нр.

Автор благодарит научного руководителя заведующего лабораторией физико-химии и технологии покрытий г.н.с., д.т.н. В. И. Калиту за неоценимую помощь в осуществлении научной деятельности, также коллег к.т.н. Д. И. Комлева, А.А. Радюка и профессоров ВолГТУ д.т.н. В. П. Багмутова и д.т.н. И. Н. Захарова.

Литература:

1. Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М. Издательский Дом Библиотека. 2008 г., 400 с.
2. Калита В.И., Багмутов В.П., Захаров И.Н., Комлев Д.И., Иванников А.Ю. Упрочнение плазменных покрытий электромеханической обработкой. Физхом. 2008. № 1, 38-42.
3. Bagmutov V.P., Zakharova E.B., Zakharov I.N., Kosogorov A.V., Kalita V.I., Komlev D.I., Ivannikov A.Y. Ultradisperse and nano structures in plasma coatings hardened by electromechanical treatment. Steel in Translation. 2013. Т. 43. № 6, 351-355
4. Bagmutov V.P., Kalita V.I., Zakharov I.N., Ivannikov A.Y., Zakharova E.B. Structure and microhardness of plasma coatings hardened by nanoparticles after electrochemical treatment. Steel in Translation. 2009. Vol. 39, № 10, 870-877
5. Багмутов В.П., Захаров И.Н., Иванников А.Ю., Поплавский Е.В. Компьютерное моделирование тепловых процессов при электромеханическом упрочнении плазменных покрытий. Вестник Воронежского государственного технического университета. 2007. Т. 3. № 8, 135-140.
6. Дудкина Н.Г., Захаров И.Н., Ермолов В.С., Иванников А.Ю. Зависимость микротвёрдости регулярных дискретных структур поверхностного слоя среднеуглеродистой стали от режимов электромеханической обработки. Проблемы машиностроения и надёжности машин. 2006. №5. 62-68.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОПОРОШКА НИКЕЛАТА ЛАНТАНА С ЦЕЛЬЮ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ТОТЭ

Калинина Е.Г.

Россия, ИЭФ УрО РАН, kalinina@iep.uran.ru

В настоящее время представляют интерес катодные материалы никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) со слоистой структурой, которые хорошо совместимы с перспективными электролитными материалами на основе диоксида церия как одно- $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CSO), так и многодопированными $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CSSBO), находящие широкое применение для создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в водородных энергетических системах. Коэффициент теплового расширения (КТР) LNO ($12.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) практически совпадает с КТР твердого электролита CSSBO ($12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). LNO имеет хорошую химическую стабильность, должный уровень электронной проводимости и высокий уровень ионной проводимости, обеспечивая отличные электрохимические показатели. В литературе представлены разнообразные газофазные методы получения покрытий, такие как, ионно-плазменное напыление, осаждение из паровой фазы (CVD-технология), метод лазерного распыления мишени в вакууме, которые требуют дорогостоящего оборудования, тщательного контроля технологических сред, обеспечения соответствующих требований к проведению вакуумных процессов, в частности, по чистоте, требований к помещению и т.д. [1, 2]. Метод электрофоретического осаждения (ЭФО) не требует дорогостоящего оборудования, индиферентен к форме покрываемой поверхности и прост в исполнении, что делает его наиболее привлекательным. Формирование покрытий электродного материала LNO, выступающих в качестве промежуточного подслоя между пористым катодом и газоплотным тонким слоем электролита, методом ЭФО основано на использовании устойчивых суспензий. Плотный (80-85%) и однородный, толщиной порядка 2-3 мкм подслоя электродного материала LNO обеспечит хороший контакт электрод/электролит и будет способствовать электрохимической активности. В этой связи использование слабоагрегированных нанопорошков, получаемых методом лазерного испарения мишени (ЛИК) [3], является перспективным в технологии получения стабильной суспензии и последующем формировании тонкопленочного подслоя электродного материала методом ЭФО. На наш взгляд, вопрос исследования суспензий на основе слабоагрегированных нанопорошков электродного материала - никелата лантана, получаемых методом ЛИК, является важным для технологии создания тонкопленочных структур ТОТЭ и будет рассмотрен в настоящей работе.

Нанопорошок LNO был получен в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН испарением мишени с последующей конденсацией с помощью иттербиевого волоконного лазера с длиной волны 1.07 мкм. Мишень для испарения представляла собой цилиндр диаметром 60 мм и высотой 20 мм, которая была спрессована из крупнозернистого порошка с последующим отжигом при температуре 1250 °С в течение двух часов. Частицы порошка имели сферическую форму (трансмиссионный электронный микроскоп JEOL JEM 2100). Удельная поверхность LNO была определена методом БЭТ и составила $S_{уд} = 53 \text{ м}^2/\text{г}$ (вакуумная сорбционная установка Micromeritics TriStar 3000). Для получения суспензий нанопорошка LNO использовали изопропиловый спирт (ос.ч., «Компонент-Реактив», Москва), ацетон (ос.ч., «Компонент-Реактив», Москва), ацетилацетон (ч.д.а., Merck) и смешанную дисперсионную среду изопропанол /ацетилацетон в соотношении 50/50 % об. Суспензии концентрацией 1 и 10 г/л готовили по точной навеске порошка и обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН в течение 5-125 мин с контролем среднего размера частиц/агрегатов. Электрофоретическое осаждение выполняли на специализированной компьютеризированной установке, обеспечивающей режимы постоянства тока или напряжения, которая была разработана и изготовлена в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН. Катодом служила подложка из никелевой фольги площадью 12 мм², анодом – диск из нержавеющей стали, расстояние между электродами составляло 1 см. Для получения однородного электродного покрытия без трещин использовали режим осаждения при постоянном напряжении 100 В. Время осаждения составляло 1 мин. При этом масса покрытия составила 4.4 мг/см² геометрической поверхности катода, а плотность тока осаждения составляла 2.2 мА/см². Уплотнение осажденных покрытий электродного материала, проводили в центрифуге при обработке со скоростью 1000 об/мин в течение 2 мин (Hermle Z383, бакетный ротор).

В результате была приготовлена устойчивая суспензия электродного материала LNO в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (50/50 об. %), характеризующаяся высоким положительным значением электрокинетического дзета – потенциала (+38 мВ) и средневзвешенным диаметром агрегатов равным 97 нм. Самопроизвольное формирование двойного электрического слоя (ДЭС) с высоким положительным значением дзета–потенциала на поверхности наночастиц является преимуществом нанопорошков, полученных методом ЛИК, по сравнению с описанными в литературе [4]. Полученные суспензии нанопорошка LNO в смешанной дисперсионной среде ацетилацетон/изопропанол мы использовали для формирования тонкопленочного покрытия электродного материала ТОТЭ методом электрофоретического осаждения. Было показано, что поверхность покрытия электродного материала имеет однородную структуру, достаточно плотную и характеризуется отсутствием трещин, что обеспечивает хороший контакт электрода-подложки с твердым электролитом ТОТЭ.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., проф. А.П. Сафронову за ценные рекомендации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00025-а «Исследование структурных, электрических и электрохимических характеристик тонких пленок твердых электролитов на основе оксидов церия и циркония, формируемых методом электрофоретического осаждения нанопорошков на катодных подложках», а также стипендии Президента Российской Федерации № СП-536.2015.1 и темы государственного задания № 0389-2014-0002.

Литература:

1. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение: Пер. с англ. – М.: Мир, 2000. – 518 С.
2. Антоненко С.В. Технология тонких пленок: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2008. – 104 С.
3. Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., и др. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO₂ лазером // ЖТФ. 2002. Т.72. №11. С. 76-82.
4. Studart Andre R., Amstad Esther, Gauckler Ludwig J. Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions // Langmuir. 2007. V. 23. P. 1081-1090.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ НАПЛАВЛЕННОЙ КОРОНКИ РЫХЛИТЕЛЯ БУЛЬДОЗЕРА KOMATSU D375A

Лебедев Д.И.

Россия, Республика Саха (Якутия), Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, uranhai@rambler.ru

Как показывает многолетняя практика, эксплуатация горнодобывающей техники при экстремальных условиях Севера приводит к интенсивному износу, в первую очередь, рабочих элементов. Особенно актуальным является повышение срока службы режущих деталей землеройной техники, работающей при низких климатических температурах. Материалы рабочих элементов землеройной техники являются достаточно дорогостоящими; поэтому для повышения износостойкости режущих деталей целесообразно их восстановление с упрочнением. При этом наиболее перспективным является использование высокоэнергетических технологий порошковой металлургии, которые в настоящее время достаточно разработаны. Поэтому актуальным является анализ характера изнашивания поверхности трения восстановленных рабочих элементов техники при эксплуатации в природных природно-климатических условиях Севера.

Материалы и методика аналитических исследований. Объектом исследования является материал изношенной коронки рыхлителя землеройной машины, эксплуатирующейся в условиях Севера. Коронка итальянского производства (Italricambi) является рабочим элементом бульдозера KOMATSU D375A, принадлежащего ОАО «Алмазы Анабара» (г. Якутск). Коронка изготовлена методомковки и предназначена для резания скальных и абразивных грунтов. Начальный вес коронки рыхлителя составляет 16 кг; рабочие элементы предоставлены после использования в производстве (рис. 1).

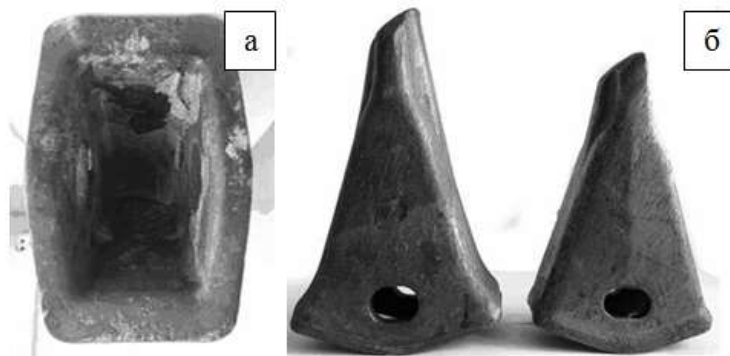


Рис. 1. Изношенные коронки рыхлителя: а) вид сверху; б) общий вид.

На рис. 1,б показаны изношенные коронки рыхлителя бульдозера KOMATSU D375A, которые были отработаны на карьере ООО «Монолит» (п. Верхний Бестях Хангаласского района Республики Саха (Якутия)). Как видно из рисунка, износ коронки достаточно большой, практически отсутствует рабочая грань коронки. Перемещение режущей кромки исследуемой коронки рыхлителя в результате изнашивания составило приблизительно ≈ 100 мм;

Для исследования состава, структуры и свойств были изготовлены поперечные шлифы коронки. Металлографическим анализом выявлено, что металл коронки имеет, как это свойственно кованным изделиям, зонально неоднородное строение. По химическому составу материал коронки рыхлителя наиболее близок к отечественной легированной улучшаемой конструкционной стали 35ХГСА (ГОСТ 4543-71). Стали этого класса (хромансиль) применяются для ответственных сварных конструкций, а также при изготовлении деталей, работающих в условиях износа.

Для предотвращения обнаруженного катастрофического износа исходного материала коронки при эксплуатации наиболее перспективным способом повышения износостойкости рабочего элемента выбрана технология наплавки его поверхности порошковой проволокой. Восстановление изношенных коронок рыхлителя до первоначальных размеров ввиду большого износа требует больших затрат и технологических трудностей, что является экономически не выгодным. Поэтому по рекомендуемым параметрам наплавки был нанесен дополнительный упрочняющий слой металла порошковой проволокой ПП 70Х4МЗГ2ФТР. Микрогеометрия поверхности трения коронки исследована профилометром SJ-201P, строение поверхности трения – на стереоскопическом микроскопе «Stemi 2000С». Обработка экспериментальных результатов проведена в программной среде MathCad и в электронных таблицах Excel.

Для проверки технических характеристик восстановленных коронок рыхлителя проведены испытания на излом (отжим с изменением угла атаки, рис. 2). При этом изгибающая нагрузка на коронку передается с изменением угла атаки под собственным весом бульдозера, в данном испытании коронка выдержала нагрузку 1/3 веса бульдозера (общий вес KOMATSU D375A 69 тонн). Это свидетельствует о том, что восстановленная коронка рыхлителя имеет высокие показатели прочности к излому.

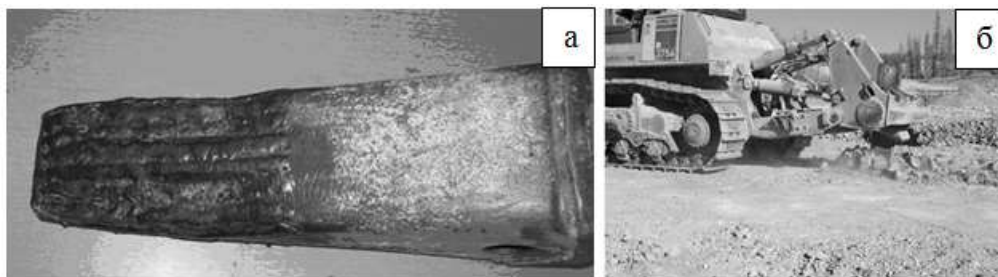


Рис.2. Наплавленная коронка рыхлителя: а) общий вид; б) испытания на излом при разных углах атаки

Профилометрические исследования поверхности трения коронок. Поверхность трения режущей грани имеет градиентную по высоте структуру и характеризуется более высокими значениями параметров Ra, Rq, Rz. Данные характеристики влияют на уровень критических давлений на выступы поверхности трения, когда упругие деформации переходят в пластические. При таких давлениях начинаются необратимые процессы на поверхности рабочего элемента, приводящие к его катастрофическому изнашиванию.

Качественная картина рельефа поверхности трения исходной коронки согласуется с изменением шероховатости: ввиду более значительного разупрочнения режущей грани по сравнению с передней, ее износ идет с образованием преимущественно лунок и борозд, дающих значительные перепады рельефа. Изменение твердости металла передней грани менее значительно, и структурные элементы рельефа представлены в основном царапинами и рисками.

Для сравнения в работе исследованы характеристики Ra, Rz, Rq поверхности трения наплавленной коронки рыхлителя в процессе эксплуатации. Шероховатость при натуральных испытаниях возрастает, далее снижается до существенно меньших значений, чем у обеих граней исходной коронки.

Как показывает практика, для износостойких порошковых материалов и покрытий при трении скольжения приработка занимает 1-2 ч испытаний. Если предположить, что через 3 часа работы формируется равновесная поверхность трения упрочненной коронки, это свидетельствует о механизме ударно-абразивного изнашивания наплавленного слоя, отличном от стального материала. Поэтому для исследования изнашивания актуальным является проведение в дальнейшем металлографического анализа поверхности трения наплавленной коронки.

Выводы:

1. Проведены натурные испытания служебных характеристик наплавленной коронки рыхлителя бульдозера KOMATSU D375A. Разупрочнение исходной хромокремнемарганцевой стали коронки в приповерхностных областях в результате воздействия ударно-абразивных эксплуатационных нагрузок приводит к катастрофическому износу рабочего элемента.

Натурными испытаниями в процессе рыхления бульдозером горной породы (скальник-плита) установлено, что восстановленная коронка имеет высокие показатели прочности к излому и износостойкости, в целом не отличается от новых заводских аналогов. Установлено, что поверхность трения практически не подвергается износу; отсутствуют сколы, трещины и деформации в наплавленных слоях; не наблюдается изменений геометрических размеров восстановленной коронки.

2. Аналитическими исследованиями выявлено, что химический состав наплавленного слоя отличается от исходной стали коронки повышенным содержанием хрома (Cr), молибдена (Mo), марганца (Mn) и ванадия (V). Твердость материала наплавленного слоя составляет 55-62 HRC, что на ~40% выше твердости исходной коронки.

3. Профилометрическими исследованиями равновесных поверхностей трения коронки установлено, что характеристики Ra, Rz, Rq наплавленной поверхности существенно ниже, чем у исходной коронки. Это свидетельствует о механизме ударно-абразивного изнашивания наплавленного слоя, отличном от стального материала. Поэтому для исследования процессов

изнашивания наплавленной коронки актуальным является проведение в дальнейшем металлографического анализа поверхности трения.

Исследования в работе проведены на оборудовании ЦКП «Станция натуральных испытаний» Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН.

Выражение благодарности. Выражаю благодарность научному руководителю чл.-корр., д.т.н. Лебедеву Михаилу Петровичу и заведующему сектором отдела материаловедения в.н.с., к.т.н. Винокурову Геннадию Георгиевичу.

МЕТОДЫ ФОРМОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Леонов А.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, madflame@list.ru

Материалы на основе карбида кремния являются перспективными для применения в различных областях техники благодаря совокупности свойств, таких как высокая твердость, низкая плотность и низкий коэффициент термического расширения, высокая теплопроводность. Данный материал является перспективным для применения в радиоэлектронной технике, а также в целях защиты от электромагнитных волн.

Проведенные исследования направлены на изучение механических свойств материала на основе карбида кремния и методов получения изделий. Объектом исследования является композиционный материал "карбид кремния (SiC) – сталь". Для получения композиционного материала использовали карбид кремния зеленый 64С, металлический стальной порошок и керамическую связку.

Исследованы два метода формования: полусухое двухстороннее прессование и горячее шликерное литье (ГШЛ). Несмотря на высокую производительность полусухого формования, этот метод имеет и недостатки, в частности, большая сложность в получении крупногабаритных заготовок изделий с равной по высоте плотностью, не возможность формования заготовок сложной геометрической формы. Для сложнопрофильных изделий более перспективной является технология горячего шликерного литья, позволяющая получать изделия с точными геометрическими размерами, с большим количеством отверстий и тонкостенные изделия.

Формование заготовок производили на установке ЭЖОН-УГШЛ, обеспечивающей разогрев и термостатирование шликера, вакуумирование и перемешивание шликера, а также подачу шликера в литьевую форму при различном давлении. Количество вводимой термопластичной связки варьировалось от 10 до 18 % масс. с шагом 0,5 % масс., с оптимальным ее содержанием – 16 % масс.

После формования заготовок проводился обжиг в муфельной печи при температуре 1100, 1150, 1200, 1300°C в течение разного времени. Для заготовок полученных методом ГШЛ проводилась предварительная термообработка для удаления термопластичной связки при температурах от 50 до 600°C.

Механические свойства материала определяли методом трехточечного изгиба на установке Instron 3382.

В результате анализа полученных данных можно сделать вывод, что оптимальной является температура спекания 1200°C. При более низкой температуре (1100°C) образцы не обладают достаточными механическими свойствами. При температуре 1300°C наблюдается изменение формы образцов. Определено оптимальное время спекания: скорость нагрева 500°C/ч и выдержка при выбранной температуре 2 часа.

Методом ГШЛ получены заготовки плотностью 2,70 г/см³. Образцы имели равноплотную структуру и точно соответствовали размерам пресс-формы. Видимые дефекты, такие как ядра, каверны и раковины, на поверхности образцов, отсутствовали. Плотность заготовок полученных методом прессования составила 2,65 г/см³.

В результате проведенных исследований показана возможность применения метода горячего шликерного литья для формования заготовок для изготовления изделий сложной формы из композиционного материала на основе карбида кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К.»

Выражаю благодарность Колмакову А.Г., Севостьянову М.А., Лысенкову А.С.

Список литературы:

1. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Деформация и разрушение материалов, 2016, 2, 26–30.

2. Леонов А.В., Лысенков А.С., Севостьянов М.А., Междисциплинарный молодежный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015», 2015, 259-261

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК NbN ДЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ ОДНОФОТОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ С ВЫСОКОЙ КВАНТОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ

Маряшевская А.В.

Россия, ИФТТ РАН, alina.maryasevskaya@yandex.ru

На сегодняшний день наиболее привлекательными детекторами для регистрации одиночных фотонов являются сверхпроводниковые однофотонные детекторы (SSPD). Данный вид детекторов представляет собой ультратонкие (~4-5 нм) и узкие (~100 нм) полоски сверхпроводника, уложенные в форме меандра на площади $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. Принципиальная модель регистрации одиночных фотонов следующая [1]. По полоске протекает ток, близкий к критическому. При поглощении фотона с энергией много большей, чем ширина энергетической щели в сверхпроводнике при данной температуре происходит возбуждение электрона с его переходом в высокоэнергетичное состояние. Релаксируя, высокоэнергетичный электрон возбуждает через электрон-электронное и электрон-фононное взаимодействие электронную подсистему, в результате чего образуются квазичастицы с энергией $\sim 2\Delta$. Таким образом, эффективная температура системы в данном месте становится больше критической, что приводит к локальному подавлению сверхпроводимости, образованию, так называемого, «горячего пятна». Сверхток начинает перераспределяться по полоске, обходя нормальную область, до тех пор, пока плотность тока на краях полоски не превысит критическое значение. Тогда полоска по всей ширине перейдет в нормальное состояние, возникнет скачок напряжения, пропорциональный сопротивлению нормальной области.

Процент выхода годных образцов (эффективно откликающихся на одиночные фотоны) составляет около 1%, причем не всегда наблюдается заметная корреляция между фотооткликом и электро-физическими характеристиками образцов. Это позволяет сделать вывод о том, что на вероятность поглощения фотона и квантовую эффективность могут влиять неоднородности структуры, возникающие в процессе роста пленки и формирования структуры детектора. В работе [2] показано, что наличие искусственно введенных дефектов повышает квантовую эффективность детекторов. Исследуя структуру и элементный состав сверхпроводящих пленок и меандров на их основе, можно выявить механизмы, влияющие на квантовую эффективность детекторов.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования ультратонких пленок NbN и меандровых структур на их основе, полученных магнетронным распылением, методами рентгеновской дифракции, электронной и ОЖЭ-спектроскопии фазового и элементного состава с пространственным разрешением 10 нм.

Типичные рентгеновские дифракционные спектры представлены на Рис.1 а) и б). Для ультратонких пленок, полученных при различных режимах магнетронного распыления продемонстрирована возможность выделения различных фаз нитрида ниобия. На Рис.1а присутствует сверхпроводящая кубическая фаза NbN, на Рис.1б - гексагональная несверхпроводящая.

Исследования методом ОЖЭ-спектроскопии продемонстрировали отклонение от стехиометрического распределения Nb и N в меандровой структуре и наличие загрязнений, связанных, по-видимому, с включением кислородных соединений ниобия и углерода, что согласуется с результатами работы [2], ожэ-электронный спектр поверхности меандровой структуры, представлен на Рис.2.б, а распределение элементов по поверхности меандровой структуры NbN согласно ожэ-картированию представлены на Рис.2.в.

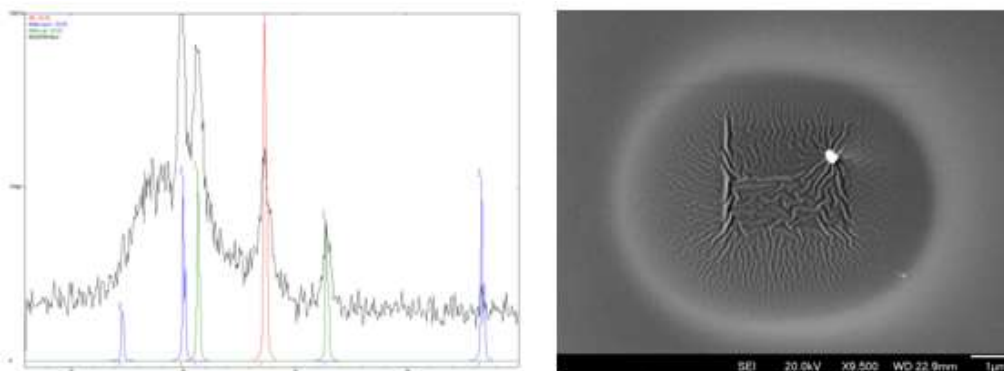


Рис.1. а), б) X-гау дифракционные спектры фазового состава пленок NbN, полученные при различных параметрах напыления, в) электронно-микроскопическое изображение поверхности пленки NbN после воздействия электронного пучка

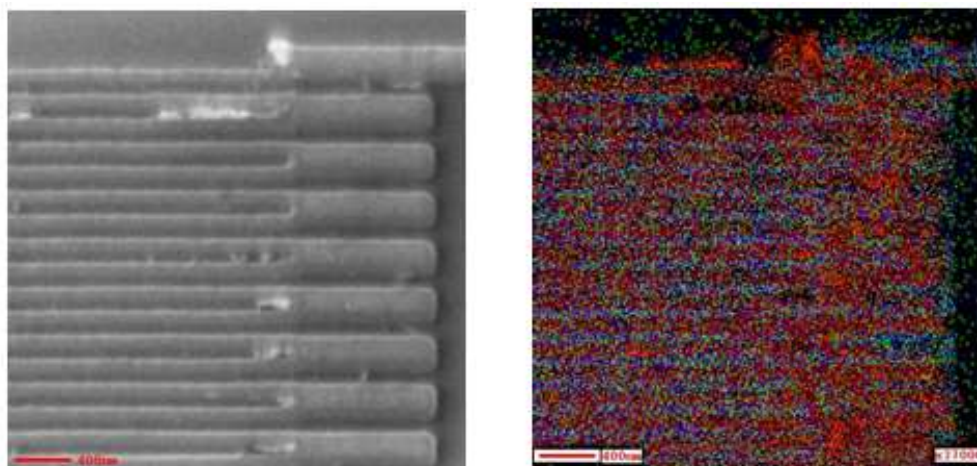


Рис.2.а) СЭМ изображение участка меандра, б) типичный ОЖЭ-спектр распределения элементов по поверхности меандра, в) ОЖЭ-спектроскопическое картирование распределения азота, углерода и ниобия по поверхности меандра (красный-С,зеленый-N,синий-Nb).

Следует отметить, что при проведении электронно-микроскопических и ожэ-спектроскопических исследований топографии и структуры пленки было обнаружено воздействие электронного пучка на топографию тонких пленок NbN. При анализе приходилось минимизировать рабочие токи для того, чтобы исключить воздействие электронного пучка на ультратонкие пленки NbN. Обнаружено, что даже при рабочих тока $2 \cdot 10^{-9} \text{A}$ происходит, по-видимому, деформация ультратонких пленок (Рис.1.в). На меандровых структурах такого эффекта обнаружено не было.

Помимо исследования элементного состава в данной работе приводятся результаты по определению электрофизических свойств пленок NbN и меандровых структур на их основе.

Исследование структурного и элементного состава пленок показывает наличие нескольких фаз и неоднородностей в распределении элементов, что может влиять на электрофизические характеристики и квантовую эффективность детекторов.

Список литературы.

1. G.N. Gol'tsman, O.Okunev, G.Chulkova. Picosecond superconducting single-photon optical detector. Applied Physics Letters, 79 стр, 705-707, 2001.
2. М.А. Тархов Разработка сверхпроводниковых однофотонных детекторов с повышенной спектральной чувствительностью и быстродействием: дис. на соиск. учен. степ. к.ф.-м.н. , НИЦ «Курчатовский институт», Москва, 2015.

Автор выражает благодарность научным сотрудникам ИФТТ РАН за помощь в подготовке материалов работы.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Морозов А.Н.

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, smallevil.666@mail.ru

В последнее время бурное развитие получили методы создания самоорганизующихся наноструктурированных материалов с регулируемой морфологией [1]. Интерес к получению данных объектов обусловлен возможностью создания на их основе новых функциональных материалов с регулируемыми свойствами и функциями. Одним из таких материалов, которые вызывают особый интерес, являются нанотрубчатые пленки (НТП) TiO_2 , получаемые анодированием титана во фторидсодержащих растворах [2]. Это связано с тем, что пленки из диоксид титана обладают рядом интересных свойств, таких как фотокаталитическая активность, сенсорные и оптические свойства, а также биологическая совместимость с живыми тканями человеческого организма [3].

Структура НТП TiO_2 представляет собой систему пространственно-упорядоченных нанотрубок, которые располагаются перпендикулярно подложке и параллельно друг другу по всей толщине пленки. Характерной особенностью является то, что геометрическими параметрами отдельных нанотрубок TiO_2 , из которых состоят пленки, можно управлять на наноуровне в узком диапазоне, варьируя условия их получения [4], что открывает возможность создания материала с регулируемыми свойствами. Однако добиться регулирования идеальной структуры НТП TiO_2 весьма затруднительно, что связано с одновременным влиянием многих факторов на рост нанотрубок. Знание закономерностей формирования упростит подбор оптимальных условий анодирования для получения нанотрубок TiO_2 с высокой степенью самоорганизации. В связи с этим установление закономерностей между условиями образования и структурными характеристиками анодного оксида титана из нанотрубок является актуальной задачей.

Целью настоящей работы было установить влияние напряжения на структурные особенности формируемых в процессе анодирования пленок TiO_2 , состоящих из ориентированных нанотрубок.

Процесс получения пленок TiO_2 осуществляли анодированием титана в двухэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме при 60 В и температуре 20°C. Исходным материалом для окисления служили пластинки металлического титана марки ВТ – 1.00 размером 20×20×0,3 мм. Продолжительность анодирования составляла 3 часа. В качестве противоиэлектрода использовали платиновую фольгу. Анодирование титана проводили в растворе на основе этиленгликоля, содержащем 4 мас. % воды и 0,5 мас. % фтористого аммония.

Морфологию образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме детектирования вторичных электронов на микроскопе JSM-6510 LV («JEOL», Япония), установленного в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Напряжение на ускоряющем электроде составляло 20 кВ. Максимальное увеличение при съемке микрофотографий достигало ×80000.

На рис. 1 показаны микрофотографии РЭМ поверхности полученных пленок НТП TiO_2 , которые иллюстрируют влияние напряжения анодирования в интервале 60-120 В на морфологию образованных образцов.

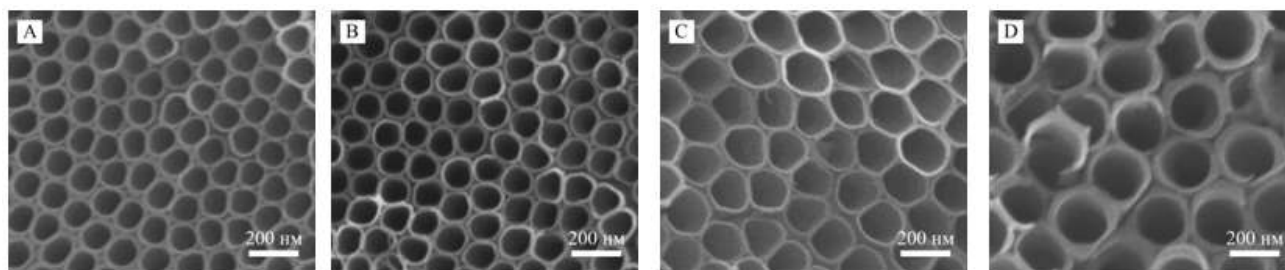


Рис. 1 Микрофотографии РЭМ поверхности образцов НТП TiO_2 , полученных анодированием титана при различном напряжении: (а) – 60 В, (b) – 80 В, (с) – 100 В и (d) – 120 В

Видно, что увеличение напряжения анодирования приводит к значительному росту внутреннего диаметра нанотрубок, но при этом не происходит изменение толщины стенок. Стоит отметить высокую степень гексагональной самоорганизации нанотрубок в пленке и их узкое распределение по размерам. Для выяснения характера зависимости внутреннего диаметра нанотрубок TiO_2 от напряжения анодирования в интервале 60 – 120 В, по данным РЭМ была построена соответствующая зависимость, которая представлена на рис. 2а.

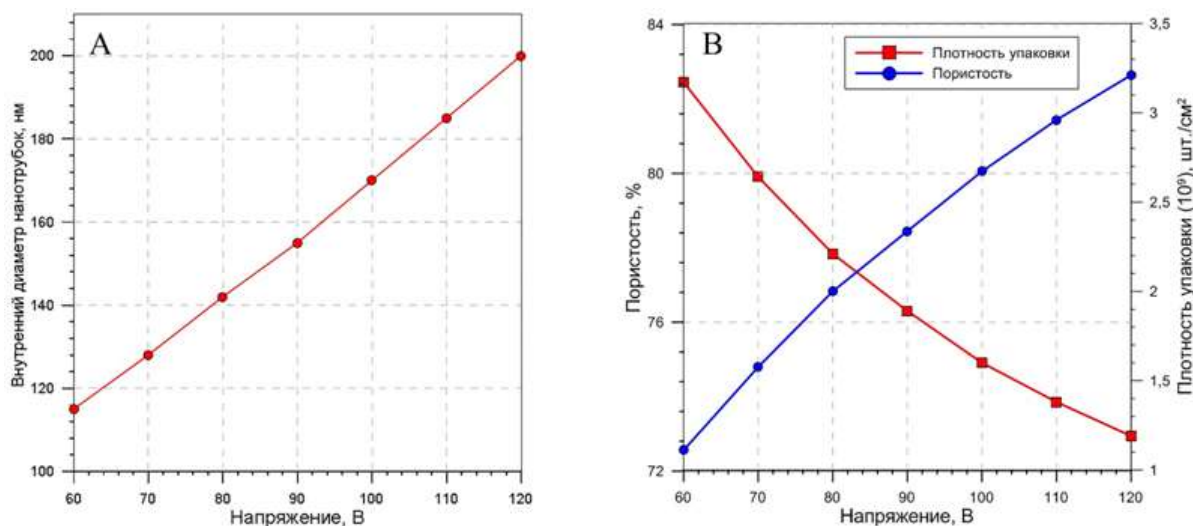


Рис. 2 Зависимости длины (а), плотности упаковки и пористости (б) нанотрубок TiO₂ от напряжения анодирования

Согласно полученным данным (рис. 2а), внутренний диаметр нанотрубок линейно зависит от напряжения и изменяется в пределах от 115 (60 В) до 200 (120 В) нм. Для данной зависимости был рассчитан коэффициент пропорциональности, который составил 1,42 нм/В. Представленные результаты полностью согласуются с ранее полученными данными для анодирования титана при напряжениях менее 60 В [2].

Используя микрофотографии поверхности НТП TiO₂, синтезированных при напряжениях анодирования в интервале 60 – 120 В, были построены зависимости плотности упаковки нанотрубок в пленке и пористости образцов от напряжения анодирования, которые показаны на рис. 2б. Видно, что с увеличением напряжения происходит существенное снижение плотности упаковки нанотрубок (рис. 2б), что обусловлено увеличением их внутреннего диаметра. Кроме этого, увеличение внутреннего диаметра нанотрубок способствует увеличению пористости НТП TiO₂ (рис. 2б).

Таким образом, показано как влияет изменение напряжения анодирования в интервале 60 – 120 В на структурные характеристики НТП TiO₂. Полученные данные в настоящей работе значительно расширяют знания о закономерностях формирования самоорганизующихся систем из нанотрубок TiO₂ в процессе анодирования титана. Продемонстрирована принципиальная возможность создания пленочного материала из TiO₂ с управляемыми структурными характеристиками на наноуровне, что имеет существенное значения при разработке эффективных катализаторов на его основе.

Соавтор работы – Денисенко А.В.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00507 мол_а «Разработка и получение композитного катализатора на основе нанотрубок диоксида титана для процессов фотокаталитической очистки воздушной и водной среды».

Список литературы:

1. M. Malekshahi Byranvand et al. A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods // Journal of Nanostructures. 2013. №3. PP. 1-9.
2. Михайличенко А.И., Морозов А.Н. Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 74-78.
3. Zhang H., Banfield J.F. Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂// Chem. Rev. 2014 V.114 №19. PP. 9613–9644.
4. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Исследование влияния геометрических размеров нанотрубок TiO₂ на их фотокаталитическую активность // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10 С. 3-9.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ СЕРЕБРА

Насакина Е.О.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, nasakina@mail.ru

Никелид титана признанно обладает механической биосовместимостью с живым организмом, проявляя подобие живым тканям. Поэтому он применяется в медицине, в частности – имплантологии. Но в его состав материала в очень значительной степени входит никель, токсичный для человека элемент, способный влиять на окружающие ткани прямо с поверхности имплантата или выделяться в агрессивные физиологические среды в результате коррозии, что ведет одновременно к разрушению изделия и поражению организма.

В качестве защитной поверхности при использовании никелида титана в роли основы слоистого композиционного материала, позволяющего эффективно сочетать желаемые эксплуатационные характеристики компонентов, может выступить серебро, кроме того проявляющее антибактериальную, противоопухолевую и т.д. активность. Эффективным методом создания подобных композитов является физическое осаждение в вакууме, особенно разновидности магнетронного распыления.

Целью данной работы было исследовать закономерности получения слоистых композиционных материалов с основой из никелида титана и поверхностными слоями из серебра методом магнетронного распыления.

Одномерный композит «подложка – поверхностный слой», получали в газовой среде аргона при остаточном и рабочем давлениях $\sim 4 \times 10^{-4}$ и $\sim 0,4$ Па, соответственно. Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона – предварительное ионное травление. Получение поверхностных слоев проводилось при условиях процесса: магнетрон на постоянном токе, $I \approx 865$ мА, $U \sim 830$ В, время распыления 20 и 30 мин, дистанция напыления (расстояние от мишени до подложки) 40 – 160 мм. Температура на поверхности подложек при любом режиме не достигала 150 °С.

Для отработки процессов создания слоистых композитов в качестве основы выступали пластины и проволоки из микро- и наноструктурного никелида титана и SiO₂. Кремниевые подложки также представляют интерес, как основа для получения функциональных материалов широкого спектра назначения (в оптике, электронике и др.). Подложки из нитинола подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой от 180 до 1000 grit с конечной обработкой пастой ГОИ.

Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку" в CuK α - излучении. Фазовый анализ осуществлялся в программном комплексе PDXL с использованием базы данных ICDD. Морфологию поверхности и исследования послойного элементного состава исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy и Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30°.

Получены композиции «внешний оксидный слой – поверхностный серебряный слой – переходный слой – подложка». С увеличением времени напыления толщина поверхностного и переходного слоев возрастает, а с ростом дистанции напыления – уменьшается почти линейным образом. Отмечается напыления с обратной направленности осаждаемого потока стороны с таким же переходным слоем как на прямой стороне.

Исследование композитов после разрушения (статический растяжение металлической проволоки или хрупкий скол стекла) показали, что их компоненты (поверхностный слой и основа) не отслаиваются друг от друга.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову.

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ № 15-33-70006 «мол_а_мос» и 14-29-10208 «офи_м».

КОМПОЗИЦИОННЫЕ БИОАКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВНУТРИКОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ.

Радюк А.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. vkalita@imet.ac.ru

Титановые ортопедические внутрикостные имплантаты компенсируют потери костной ткани. Они являются тяжело нагруженными конструкционными элементами. Систему имплантат - костная ткань рассматривают как сложный вариант композиционного материала, граница раздела в котором формируется при врастании новой костной ткани в поверхность имплантата. Поэтому поверхность имплантата формируют с одновременным учетом многих факторов в области механики нагружения, плазменного напыления и медицины. Исследователи активно занимаются этой проблемой последние 40 лет.

При использовании металлических имплантатов в костной системе человека существуют две основные проблемы:

- согласование 10 кратной разницы в модулях упругости титана и костной ткани;
- отсутствие прочного химического соединения между титаном и костной тканью.

Эти проблемы решаются созданием объемной границы раздела в виде пористого покрытия с промежуточным модулем упругости и с биоактивной поверхностью. Один из вариантов организации границы раздела имплантат – костная ткань заключается в формировании композиционного плазменного покрытия: пористое титановое (Ti) покрытие – покрытие из гидроксиапатита (ГА).

Традиционно пористое титановое покрытия формировали из шарообразных частиц позволяющих частично скомпенсировать разницу модулей упругости костной ткани и титана и увеличить площадь поверхности для врастания и закрепления новой костной ткани в объеме покрытия. Такие покрытия имеют низкие механические свойства из точечных контактов между напыленными сферическими частицами титана и не оптимальную для врастания костной ткани пористую структуру с изменяющимся сечением пор. При нанесении покрытия гидроксиапатита (ГА) на традиционное порошковое титановое пористое покрытие в последнем закрывается пористая структура и уменьшается рельеф поверхности (Рис.1). При пористости традиционного титанового покрытия 29,8%, пористость ГА покрытия на его поверхности равна 5,3%. Плазменные композиционные покрытия (КП) последних пяти лет состоят из двух слоев, относительно плотного подслоя титана или смеси титана с ГА фазой и биоактивным слоем, чаще относительно плотного ГА покрытия (Рис.2). Отмечается, что ГА покрытие должно быть прочным (плотным) и одновременно иметь пористость на поверхности. Современные традиционные плазменные ГА покрытия для имплантатов не соответствуют этому противоречивому требованию.

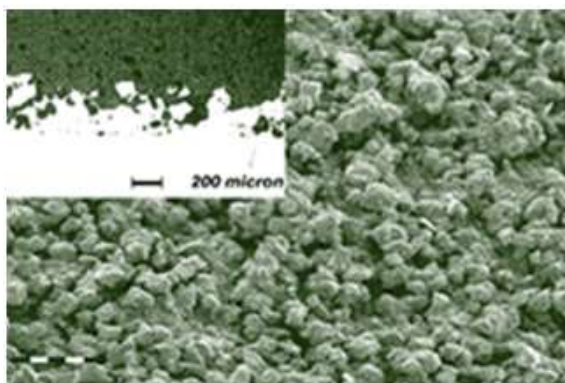


Рис. 1 Ti покрытия из шариков фирмы Sulzer.

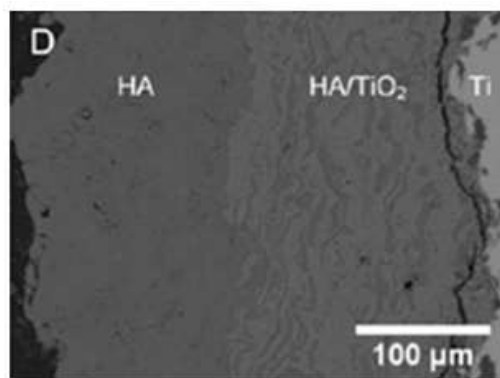


Рис. 2 Композиционное покрытие Ti-ГА

В ИМЕТ РАН разработали трехмерные капиллярно - пористые титановые (ТКП Ti) покрытия для внутрикостных имплантатов толщиной до 1мм. Такие покрытия состоят из гребней и впадин. Разделение пористого и плотного объемов (гребни и впадины) заложено в структуре ТКП покрытиях. (Рис.3) Гребни формируются максимально плотными и прочными с шероховатой поверхностью. Впадины составляют основной объем пор, до 60 %, при среднем размере ширины впадин 600 мкм. Максимальная сдвиговая прочность ТКП Ti покрытий достигается после врастания новой костной ткани во впадины. Биоактивные свойства ТКП Ti могут быть обеспечены дополнительными биоактивными слоями, например, плазменными покрытиями ГА. Эти покрытия

могут иметь высокие прочностные свойства, высокое содержание ГА фазы и регулируемую толщину, 50–200 мкм. Такие покрытия активно участвуют в формировании новой костной ткани.

В композиционном покрытии ТКП Тi+ГА основная механическая нагрузка передаётся с кости на гребни ТКП Тi. Но и в этом случае ГА покрытие и его граница с ТКП Тi покрытием должны быть прочными с учетом длительности работы имплантата в условиях циклических нагрузок. В ранних работах предполагалось, ГА покрытия должно быть и прочным и пористым и не ставилась задача получения плотного и прочного ГА покрытия. Эта задача и ставиться в настоящем исследовании.

С целью повышения когезии и адгезии плазменных покрытия гидроксипатита на титановой подложке провели исследования по влиянию подогрева подложки до 300 и 550 °С на величину микротвёрдости Тi и ГА и их границы.

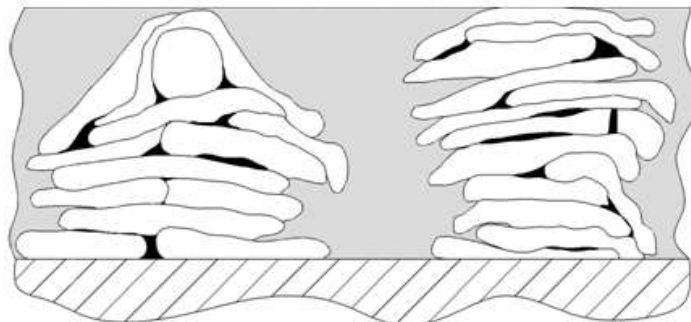


Рис. 3 ТКП покрытие (схема).

Покрытия из гидроксипатита (ГА) толщиной 0,08-0,35мм напыляли на ТКП Тi покрытия при температуре 300–550 °С. Подогрев подложки позволяет обеспечить лучшее химическое взаимодействие между Тi подложкой и ГА покрытием и прочное сцепление между ними. Также уменьшается вероятность образования трещин в керамическом покрытии.

Соединение композиционных покрытий с пластмассой анализировали при сдвиге. Пластмасса имитирует костную ткань (близкие значение сдвиговой прочности и модуля упругости), растающую в поверхность покрытия (Рис.4). Подогрев ТКП Тi покрытия до 550оС при напылении ГА покрытия увеличивает сдвиговую прочность композита «ТКП Тi - ГА покрытия пластмасса» до 100 Мпа (сдвиговая прочность пластмассы 96 Мпа).

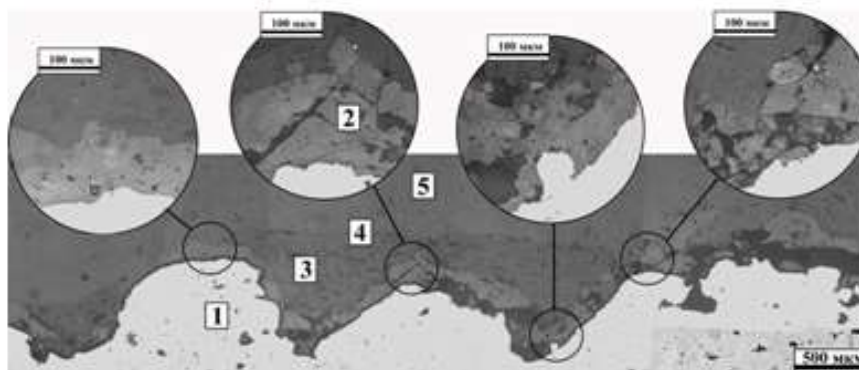


Рис.4 ТКП Тi с плотным ГА покрытием: 1 – ТКП Тi, 2 - ГА, 3 – первая пластмасса, 4 – граница между первой и второй пластмассой (5)

Дополнительно провели исследование ГА покрытия на титановой подложке с целью установления влияния ее подогрева на процесс формирования ГА покрытия. Распределение химических элементов в области границы раздела покрытие - подложка анализировали на ОЖЕ - спектрометре сверхвысокого разрешения марки JEOL JAMP-9500 F. Можно предположить, что диффузия Са, Р и в большей степени О приводит к повышению микротвердости Тi подложки около границы с ГА покрытие. Установили взаимную диффузию в системе покрытие - подложка, как при напылении, так и при последующей термообработке. Можно предположить, что такая диффузия протекает вследствие установления физического контакта и определенной степени химического взаимодействия при соударении напыляемых частиц с Тi подложкой, предварительно нагретой до температуры 550оС. Повышения смачивания напыляемыми ГА частицами Тi подложки наблюдали ранее при ее подогреве до 300оС, а смачивание является результатом химического взаимодействия между фазами.

Выводы. Выполнено исследование сдвиговой прочности композиционного материала «трехмерное капиллярно - пористое Ti - GA покрытие – пластмасса». Максимальная сдвиговая прочность этого соединения $92,6 \pm 10,1$ МПа достигнута при подогреве подложки 550°C , толщине титанового покрытия 1,2 мм и 0,08-0,12 мм керамического покрытия. Предварительный подогрев титановой подложки до 550°C повышает микротвердость границы покрытие - подложка с 2,32 до 3,07 ГПа. Полученные результаты по сдвиговой прочности в два раза превышают известные результаты для биопокровтий.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда, проект №15-19-00078.

Автор благодарит своих руководителей и консультантов за содействие в работе: д.т.н. Калиту В.И., к.т.н. Комлева Д.И., к.т.н. Иванникова А.Ю..

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕДУРЫ КОНТРОЛЯ ТОЛЩИНЫ И РАВНОМЕРНОСТИ МНОГОСЛОЙНОГО ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ

Спрыгин Г.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, engaer@rambler.ru

Процесс нанесения многослойного защитного покрытия на основе нитридов титана состоит из нескольких этапов, каждый из которых вносит свой вклад в итоговую технологическую наследственность поверхности детали. Вакуумная очистка и разогрев призваны удалить с обрабатываемой поверхности оксиды и активировать её для дальнейшего нанесения многослойного покрытия. Сплошность, толщина и однородность нанесенного на следующем этапе покрытия зависит от множества факторов. Малейшие изменения режима напыления (напряжение на поверхности, состав газовой фазы, время напыления и т.д.) может привести к значительным изменениям качества конечной продукции, особенно, когда речь идет о многослойном покрытии Ti-TiN.

С целью изучения всех факторов, оказывающих влияние на конечный результат, на модельных образцах были проведены исследования влияния атмосферы напыления (среда аргона или азота), режима предварительной очистки поверхности (ионное и электронное травление с разным приведенным потенциалом), шероховатости поверхности подложки.

Применение комплексной методики количественного послойного анализа состава градиентных материалов, включающей количественный послойный анализ на спектрометре с тлеющим разрядом и Ожеэлектронном спектрометре, а также измерение микротвердости на микротвердомере позволило решить поставленные задачи и доработать технический регламент ОАО «НИАТ» в плане совершенствования методики контроля толщины и равномерности многослойного покрытия Ti-TiN.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – чл.-корр. РАН К.В. Григоровичу, д.т.н. Л.М. Петрову, а также совместному коллективу лаборатории диагностики материалов ИМЕТ РАН и лаборатории вакуумных ионно-плазменных покрытий ОАО «НИАТ».

ДВУХМОДАЛЬНАЯ СТОХАСТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$

Харин Е.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, harin-eugene@ya.ru

Нанокристаллические и аморфные ферромагнитные сплавы способны сочетать в себе выдающиеся магнитомягкие свойства. Гистерезисные свойства таких сплавов наиболее полно можно объяснить с помощью модели случайной анизотропии [1]. Эта модель предполагает, что оси лёгкого намагничивания отдельных зёрен радиусом R_c (или локальных магнитно-однородных областей радиусом R_c в аморфной фазе) ориентированы случайно и распределение локальных

намагниченностей может быть описано некой автокорреляционной функцией. Важным параметром этой функции является магнитный автокорреляционный радиус R_L – размер области, в которой намагниченность относительно однородна. В нано- и аморфных сплавах экстремальное снижение коэрцитивной силы относительно локального поля магнитной анизотропии реализуется при условии $R_L \gg R_c$. Это условие существует в модели случайной анизотропии в том случае, когда длина обменного взаимодействия превышает размер R_c , что вызывает усреднение локальной магнитной анизотропии в объёме радиусом R_{L1} (стохастический магнитный домен). Отметим, что при определённых условиях в материале могут реализовываться дополнительно другие причины для существования магнитного автокорреляционного радиуса размером R_{L2} .

Сплавы Fe-Zr являются удобным материалом для изучения связей между фазовым составом, кристаллической структурой, магнитной структурой и магнитными свойствами [2]. В нашем докладе представлены результаты, указывающие на связь двух коэрцитивных сил с двумя магнитными автокорреляционными радиусами в нанокристаллических плёнках Fe-Zr.

Плётки $Fe_{100-x}Zr_x$ получены магнетронным распылением на постоянном токе мишеней, состоявших из Fe диска с равномерно распределёнными по зоне эрозии кусочками Zr. Параметры процесса: остаточный вакуум $6,27 \cdot 10^{-3}$ Па, давление Ar 0,68 Па, сила тока 1 А, напряжение 300 В, время напыления 40 мин. Содержание Zr (таблица 1) в полученных плёнках определено на СЭМ Hitachi TM3000 с EDS-приставкой Bruker Quantax 70. Толщины плёнок (таблица 1) определены на рентгено-флюоресцентном спектрометре-толщиномере Fischerscope. Фазовый состав и структура определены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением $CuK\alpha$. Все плётки содержат только фазу α -Fe(Zr), период решётки которой монотонно увеличивается с увеличением содержания Zr, а размер зерна – уменьшается (таблица 1). Петли гистерезиса измерены на вибрационном магнитометре LakeShore 7407 в полях до 16 кЭ. Намагниченность насыщения M_s и коэрцитивная сила H_c монотонно уменьшаются с увеличением содержания Zr (таблица 1), что для последней является следствием модели случайной анизотропии. Параметры магнитной структуры определены методом корреляционной магнитометрии.

Таблица 1

Фазово-структурное состояние и статические магнитные свойства исследованных плёнок

Серия	Zr, ат.%	Толщина, мкм	Период решётки α -Fe(Zr), Å	Размер зерна, нм	M_s , Гс	H_c , Э
N1	0	1,35±0,09	2,870±0,001	9,7±0,9	1622±108	200±10
N2	0,63±0,02	1,46±0,07	2,906±0,002	7,5±0,3	1593±76	53±2
N3	1,78±0,05	1,40±0,13	2,908±0,002	7,2±3,5	1505±140	14±2
N4	2,87±0,07	1,43±0,20	2,928±0,003	5,3±2,4	1413±198	16±1
N5	4,09±0,10	1,53±0,07	2,924±0,003	4,0±2,0	1292±59	9±1

Формы петель гистерезиса указывают на наличие в плёнках двух основных магнитных анизотропий. Для определения коэрцитивной силы каждой из магнитных анизотропий (H_{c1} и H_{c2}) и их объёмных долей M_{s1} и M_{s2} петли были описаны эмпирической функцией (Рис. 1) с использованием подгоночных параметров P_1 , P_2 и χ :

$$M(H) = M_{s1} [cth\{P_1(H \pm H_{c1})\} - \{P_1(H \pm H_{c1})\}^{-1}] + M_{s2} [cth\{P_2(H \pm H_{c2})\} - \{P_2(H \pm H_{c2})\}^{-1}] + \chi H.$$

Кривые намагничивания в сильных полях описаны законом [3] приближения намагниченности к насыщению $M(H) = M_s [1 - (1/2)(D^{1/2}H_a)^2 / (H^2 + H^{1/2}H_R^{3/2})]$, из которого определены намагниченность насыщения M_s , среднеквадратичная флуктуация локального поля анизотропии $D^{1/2}H_a$ и обменное поле H_R . При этом кривые дисперсии намагниченности $d_m = 1 - M(H)/M_s$, кроме вышеуказанного закона (линия IV на рис. 2), который в предельных случаях переходит в асимптоты II и III, пересекающиеся в поле H_R (рис. 2), ещё содержат асимптоту I, пересекающуюся с линиями II и IV в поле H_L (рис. 2).

Среднеквадратичная флуктуация поля анизотропии стохастического домена $D^{1/2}\langle H_a \rangle_1$ (определённая из асимптоты I на рис. 2) и поля $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2 = (D^{1/2}H_a)^4/H_R^3$ хорошо согласуются с коэрцитивными силами H_{c1} и H_{c2} (рис. 3). Относительные радиусы стохастических доменов $R_{L1}/R_c = (H_R/H_L)^{1/2}$ и $R_{L2}/R_c = (H_R/D^{1/2}H_a)^2$ в зависимости от их полей $D^{1/2}\langle H_a \rangle$ приведены на левой вставке на рис. 3 (сплошная линия – равенство $R_L/R_c = (H_R/D^{1/2}\langle H_a \rangle)^{1/2}$, показывающее, что все домены имеют сравнимые величины H_R). Коэрцитивная сила в модели случайной анизотропии подчиняется пропорциональности $H_c \sim K_{eff}^4 (2R_c)^6 / (M_s A^3)$, где A – обменная энергия [1]. Для удобства экспериментальной проверки это соотношение можно преобразовать к виду $H_c/D^{1/2}H_a = (R_c/\delta)^6$, где $\delta = (A/K)^{1/2}$, $K = H_a M_s / 2$, $R_c/\delta = (R_L/R_c)^{-1/4}$ [4]. Для исследованных плёнок соотношение между величинами $H_c/D^{1/2}H_a$ и R_c/δ приведено на правой вставке на рис. 3 (сплошная линия – равенство $H_c/D^{1/2}H_a = (R_c/\delta)^6$, тождественное $H_c = D^{1/2}\langle H_a \rangle$). Из этого рисунка видно, что как коэрцитивная сила

$H_{c1} = D^{1/2} \langle H_a \rangle_1$, близкая по величине к H_c видимой на петле, так и $H_{c2} = D^{1/2} \langle H_a \rangle_2$ вызваны обменным взаимодействием между зёрнами в модели случайной анизотропии. Учитывая, что величины $D^{1/2}H_a$ и R_c для обеих групп коэрцитивностей одинаковы, то причиной образования в каждой плёнке двух стохастических доменов (H_{c1} и H_{c2}) являются разные величины обменной энергии A в доменах H_{c1} и H_{c2} .

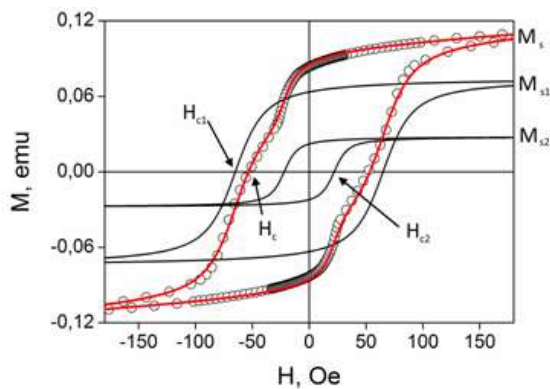


Рис. 1 Петля гистерезиса плёнки N2 и её слагаемые

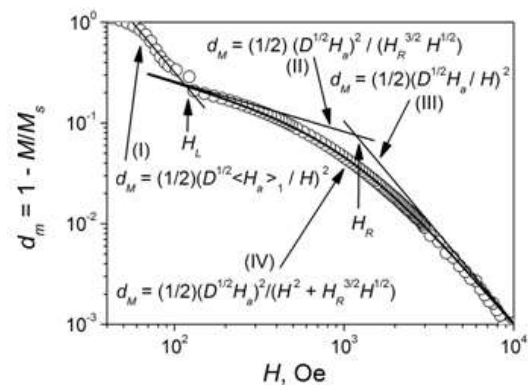


Рис. 2 Дисперсия намагниченности плёнки N2 и её описание по методу корреляционной магнитометрии

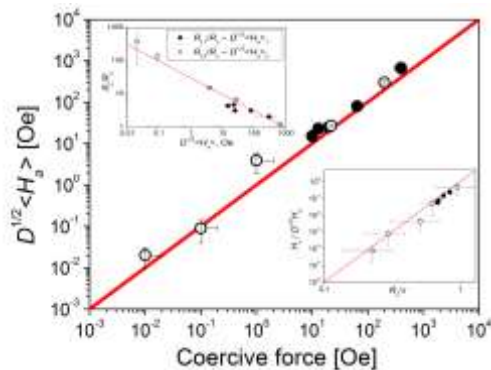


Рис. 3 Параметры стохастических доменов в исследованных плёнках:

● – $H_{c1} = D^{1/2} \langle H_a \rangle_1$, $R_{L1}/R_c \sim D^{1/2} \langle H_a \rangle_1$, $H_{c1}/D^{1/2}H_a \sim R_c/\delta$;

○ – $H_{c2} = D^{1/2} \langle H_a \rangle_2$, $R_{L2}/R_c \sim D^{1/2} \langle H_a \rangle_2$, $H_{c2}/D^{1/2}H_a \sim R_c/\delta$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (15-08-02831а “Высокоиндукционные магнитомягкие нанокристаллические плёнки на основе Fe с высокой твёрдостью”).

Научный руководитель работы – д.т.н. Шефтель Е.Н.

Литература:

1. Herzer G. Acta Materialia, 2013, Vol. 61, p. 718-734.
2. Исхаков Р.С., Бруштунов М.М. и др. Физ. Мет. и Мет., 1995, т. 79, №5, с. 122-135.
3. Komogortsev S.V., et al. J. Appl. Phys., 2013, Vol. 113, 17C105 (3 p.).
4. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В. Известия РАН. Сер. Физ., 2007, т. 71, с. 1661-1663.

РАСТВОРНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ СПЛАВА $\text{Cu}(68.4\%)\text{Ni}(30.0\%)\text{Fe}(1.6\%)$

Харченко А.В.

Россия, МГУ имени М.В.Ломоносова, kharchenko.andrey@gmail.com

Двумерные материалы (или пленки) сегодня используются повсеместно: как в быту, так и в составе сложных инженерных устройств. Применение «пленочных» технологий не просто позволяет уменьшить размер, но и получить принципиально новые соединения, обладающие уникальными свойствами. Примером последних служат текстурированные высокотемпературные сверхпроводники (в составе ВТСП-лент второго поколения [1]) и двумерные структуры, в которых реализован эффект эпитаксиальной стабилизации (оксид с температурным переходом «металл-диэлектрик» SmNiO_3 [2] и др.).

Методы получения пленок разделяют на физические и химические. Химические являются более вариативными и низкоэнергетическими. Это позволяет использовать их для детального изучения закономерностей, которые сопровождают процесс образования пленки оксидной фазы, как из газа (CVD, Chemical Vapor Deposition, химическое нанесение из пара), так и из жидкости (CSD, Chemical Solution Deposition, химическое нанесение из раствора).

В работе выбран химический метод нанесения в приложении к получению протяженных пленок. Для этого, помимо химической основы, необходимо рассмотрение течения жидкости, которое изучено в общем виде для процесса dip coating [3]. В качестве объекта выбран компонент ВТСП-ленты второго поколения – тонкая пленка текстурированного оксида $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на поверхности подложки из перспективного сплава $\text{Cu}(68.4\%)\text{Ni}(30.0\%)\text{Fe}(1.6\%)$ (массовые проценты) [4]. Выполнен весь путь получения ВТСП-ленты второго поколения: от получения и изучения металлического сплава до нанесения буферного слоя и высокотемпературного сверхпроводника.

Список литературы:

1. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников. Под ред. Гояла А. Перевод. с англ. под ред. Кауля А.Р. / М.: ЛКИ. 2009. 397 с.

2. Makarevich A.M., Kharchenko A.V., Mankevich A.S., Tsybarenko D.M., Korsakov I.E., Grigoriev A.N. / Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 4696-4700.

3. Groenveld P. Dip-coating by withdrawal of liquid films. / Graad van Doctor in de Technische Wetenschappen ann de Technische Hogeschool Delft. Delft. 1970. P. 121.

4. Хлебникова Ю. В. / ЖТФ. 2015. Т. 85. №3. С. 73-83.

Выражение благодарности: 1. Консультанту к.х.н., доц. Григорьеву А.Н.; 2. РФФИ за поддержку посредством гранта №16-03-00981 на тему «Закономерности твердофазной эпитаксии при кристаллизации аморфных оксидных пленок».

СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Хорошко Л.С.

Республика Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, L_khoroshko@bsuir.by

В течение последних двух десятилетий в материаловедении интенсивно развивается золь-гель метод. Золи представляют собой дисперсию коллоидных частиц размером от 1 до 100 нм в жидкости. Пленки формируют золь-гель методом, используя в основном метод центрифугирования или погружения, с последующей термообработкой, приводящей к формированию высушенного геля – ксерогеля. Введение в состав золя растворимых соединений различных катионов приводит к легированию ксерогеля и изменению его свойств. Ксерогели, легированные лантаноидами – эрбием, тербием и европием, сформированные в мезопористых матрицах, демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) лантаноидов [1]. Получены пленочные преобразователи излучения на основе ксерогелей, синтезированных в порах пленок пористого анодного оксида алюминия, сформированных на подложках кремния [2, 3]. Установлено, что легированные тербием и европием ксерогели, а также алюмоиттриевые композиты, сформированные осаждением из растворов солей, демонстрируют интенсивную фото-, катодо- и радиолюминесценцию лантаноидов [4, 5]. Люминесценция тербия и европия усилена за счет многократного рассеяния и оптической анизотропии сформированных структур ксерогель/ПАОА [5]. Предложены технологические маршруты формирования двухцветных люминесцентных изображений и волноводных дорожек на структурах ПАОА/алюминии, содержащих тербий и европий в рисунках, полученных с помощью фотолитографии [6, 7].

Получены алюмоиттриевые композиты, легированные европием, на подложке сапфира и ПАОА на кремнии. Синтез композитов осуществлялся из золь, соответствующих катионному составу легированных европием алюмоиттриевых гранатов $\text{Eu}_{0.58}\text{Y}_{2.42}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, люминофоры на различных подложках формировали центрифугированием приготовленных золь с сушкой каждого слоя при температуре 200 °С в течение 10 мин. Окончательная термообработка проводилась в течение 60 мин на воздухе при температуре 1000 °С. Полученные структуры проявляют ФЛ при возбуждении ультрафиолетовым излучением с длиной волны 394 нм, с характерными для

трехвалентных ионов европия полосами в спектрах в области 588–713 нм, наблюдаемые максимумы люминесценции соответствуют оптическим переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (588 и 594 нм); $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (608 и 629 нм); $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (648 и 654 нм); $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (694, 699, 708 и 713 нм).

Для формирования легированных эрбием ксерогелей титаната стронция $Er_{0.1}SrTiO_3$ готовили золь на основе тетраэтоксититана и нитратов стронция и эрбия с добавлением лимонной кислоты и этиленгликоля. Золи наносили на подложки ПАОА на кремнии центрифугированием с послойной сушкой, температура окончательной обработки составила 1000 °С. Спектры ФЛ полученных структур представлены на рис. 2.

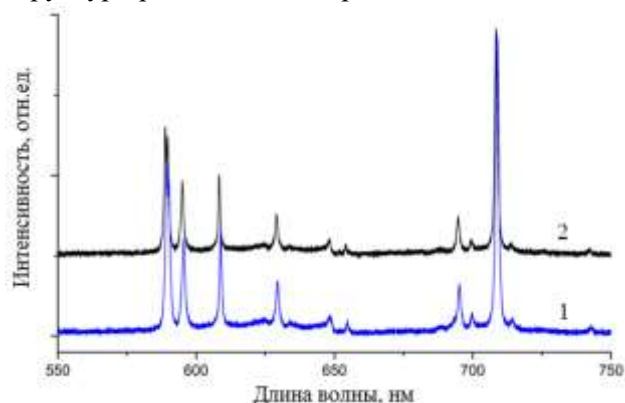


Рис. 1. Спектры ФЛ ксерогеля YAG:Eu после термообработки при температуре 1000 °С, сформированном на сапфировой подложке (1) и на ПАОА на кремнии (2)

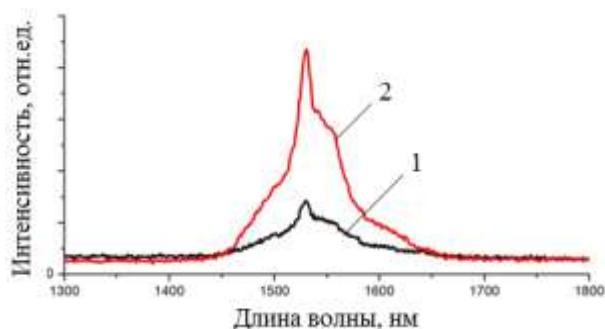


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции при длине волны возбуждения 405 нм (1) и 532 нм (2) ксерогеля $Y_{2.85}Er_{0.15}Al_5O_{12}$, на пористом анодном оксиде алюминия после термообработки температуре 1000 °С

Проводится разработка пленочных структур золь-гель методом и осаждением из растворов солей в пористую матрицу анодного оксида алюминия с высокой концентрацией эрбия. Структуры, демонстрирующие апконверсию эрбия, представляют интерес для ряда технических приложений, в том числе для формирования пленочных конвертеров солнечной энергии для кремниевых солнечных элементов, преобразующих инфракрасное излучение в видимое.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору Н.В. Гапоненко и сотрудникам НИЛ «Нанофотоника» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники М.В. Руденко и Ю.Д. Корниловой.

Список литературы:

1. Н.В. Гапоненко. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах (Мн.: Беларуская навука) 136 с. (2003)
2. Матричный преобразователь ионизирующего излучения (варианты): патент РФ на полезную модель № 115506 / И.А. Николаенко, С.В. Звонарев, В.А. Пустоваров, М.В. Руденко, В.С. Кортков, Н.В. Гапоненко, заявитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", заявл.01.12.2011; опубл. 27.04.2012.
3. Преобразователь ионизирующего излучения: патент РФ на полезную модель 149869 / В.С. Кортков, Л.С. Хорошко, Н.В. Гапоненко., заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", заявка № 2014135433/28 ; заявл. 29.08.14 ; опубл. 20.01.2015 // Офиц. бюлл. Федеральной службы по интеллектуальной собственности (РОСПАТЕНТ) / ФИПС Москва, №2 (2015) 149869
4. Gaponenko N.V., Kortov V.S., Rudenko M.V., Pustovarov V.A., Zvonarev S.V., Slesarev A.I., Molchan I.S., Thompson G.E., Khoroshko L.S., Prislipskii S.Ya. J. Appl. Phys. 111 (2012) 103101.
5. Lutich A.A., Gaponenko S.V., Gaponenko N.V., Molchan I.S., Sokol V.A. and Parkhutik V. Nano Lett. 4 (2004) 1755.
6. Gaponenko N.V., Molchan I.S., Thompson G.E., Lambertini V., Repetto P J. SID. 11 (2003) 27
7. Khoroshko L.S. Journal of Physics: Conference Series 643 (2015) 012110

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО Al_2O_3 С УЛУЧШЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ И ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ

Шиманович Д.Л.

Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ShDL@tut.by

Известно, что анодный Al_2O_3 формируется на поверхности алюминия и его сплавов с использованием процесса электрохимического окисления (анодирования) и обладает чрезвычайно развитой пористой упорядоченной наноячейистой структурой. Важно, что процессом формирования Al_2O_3 можно целенаправленно управлять, достигая необходимых в получаемых материалах структурно-морфологических и электрофизических эксплуатационных характеристик [1, 2].

Из-за существенного различия температурных коэффициентов линейного расширения алюминия и его оксида (при комнатной температуре $22,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ и $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно) возникают внутренние механические напряжения на границе фазового перехода $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ как в процессе роста анодного Al_2O_3 , так и в его сформированном состоянии, что приводит при осуществлении ряда технологических операций (термоотжига, напыления пленок, травления и др.) к растрескиванию наноструктурированных пленок Al_2O_3 . Поэтому весьма актуальным является вопрос улучшения термостойкости формируемых Al_2O_3 -слоев для их многофункционального применения.

Выяснено, что в двухслойной структуре $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ возникают сжимающие внутренние напряжения в оксиде и растягивающие внутренние напряжения в алюминии. Величина этих внутренних напряжений зависит не только от режимов электрохимического процесса анодирования, а также от соотношения толщин Al_2O_3 и Al в их общей системе, от температуры предварительной термической обработки Al и т.д.

Проведены анализ и сравнительная оценка влияния потенциала анодирования на внутренние напряжения в пористых пленках Al_2O_3 , сформированных при анодировании Al -заготовок толщиной 1 мм в 5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 10% H_2SO_4 , которые показали, что с увеличением напряжения формовки и с ростом толщины анодного Al_2O_3 внутренние напряжения снижаются. Результаты исследований представлены на рис. 1 (а, б).

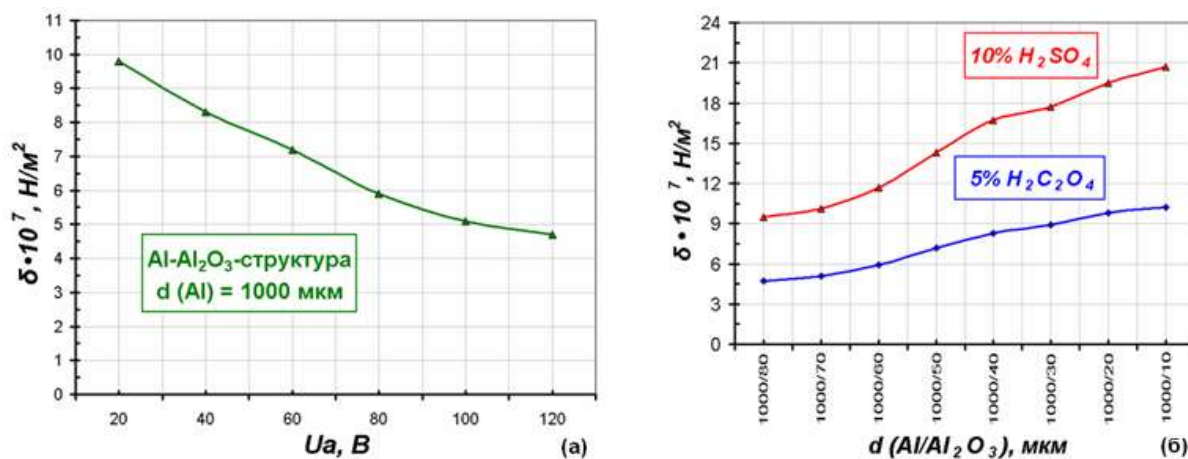


Рис. 1. Зависимости величины внутренних напряжений в пористой пленке Al_2O_3 от напряжения анодирования в 5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (а) и от соотношения толщин слоев Al и Al_2O_3 в системе $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при использовании 5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 10% H_2SO_4 в процессе анодирования (б)

Осуществлен ряд сравнительных экспериментов по различным электрохимическим режимам анодирования Al и по оптимизации термоударов сформированных пленок нанопористого Al_2O_3 для повышения его термоустойчивости. Оптимальной оказалась реализация следующих электрохимических приемов и температурных условий анодирования Al -оснований толщиной 1 мм. Предварительный термоотжиг Al проводился при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Первый этап анодирования осуществлялся в 10% H_2SO_4 при постоянном потенциале 10 В в течение 40 мин при температуре $13 \text{ }^\circ\text{C}$ с целью формирования наноструктурированного Al_2O_3 с малыми геометрическими размерами пор. Основной этап толстослойного анодирования проводился в 5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в гальваностатическом режиме при плотности тока 40 mA/cm^2 , а затем - в

потенциостатическом режиме при напряжении 120 В в течение 1 ч 30 мин при температуре 18 °С. Заключительный этап анодирования осуществлялся в 10% CrO_3 в течение 10 мин при потенциале 70 В и повышенной температуре 30 °С, что позволило получить эластичные слои оксидных пленок Al_2O_3 , обладающих более высоким ТКЛР. Толщина сформированного Al_2O_3 составляла ~80 мкм. Далее образцы подвергались термоудару при температуре 400 °С в течение 1 ч с плавным ее понижением до комнатной в течение 10 ч. Таким образом, в результате осуществления многостадийного электрохимического режима со сменой электролитов (10% H_2SO_4 ; 5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 10% CrO_3) анодные диэлектрические пленки Al_2O_3 обладали повышенной термоустойчивостью к трещинообразованиям после термоударов. Сравнительный анализ образцов показал, что это выражалось либо в отсутствии трещин, сколов, либо в их единичном характере по случайным дефектам обработки поверхности, в отличие от тех образцов, которые анодировались традиционным способом в 5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, и где трещины Al_2O_3 после термоударов располагались в виде густой сетки.

Известно, что на величину электрической прочности пленок пористого Al_2O_3 , сформированного методом электрохимического анодирования, влияют морфологические и геометрические параметры пористой структуры, направленность каналов пор, материал исходного Al, толщина барьерного слоя на дне пор и т.д., и при напыленном электроде она незначительно увеличивается с ростом толщины Al_2O_3 . В связи с этим, представленные в работе исследования направлены на разработку специальных технологических методов модификации толстослойного (50-200 мкм) наноструктурированного пористого Al_2O_3 , используемого в качестве диэлектрического слоя Al оснований, для повышения его пробивных напряжений до 8 кВ и снижения токов утечки.

Разработанные методы заключались:

- в формировании комбинированной морфологии с многослойностью структуры нанопористого Al_2O_3 благодаря проведению трехстадийного электрохимического процесса анодирования в 10% растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, основанного на смене потенциостатических режимов окисления на каждой стадии (20; 60; 90 В), но с резким увеличением напряжения при таких переходах от стадии к стадии;

- в использовании процесса реанодирования при дополнительном плотном анодировании в 1% лимонной кислоте при $U \sim 250$ В через поры оксида после основной стадии пористого анодирования в 10% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для модификации пористой структуры за счет увеличения толщины пленки Al_2O_3 барьерного типа в донной области пор анодного Al_2O_3 (заполнение пор плотным оксидом);

- в формировании дополнительных металлических Ta-Al- пленок (толщиной 0,06 мкм - 2 мкм) на поверхности наноструктурированного анодного Al_2O_3 методом вакуумного напыления и их сквозным анодированием до основного оксида оснований;

- в применении процессов заполнения пор анодного Al_2O_3 методами импрегнирования и использования различных органических и неорганических грунтовочных материалов.

Электрическая прочность наноструктурированного Al_2O_3 -покрытия существенно повышается при любом из методов, если провести предварительное химическое травление внутренних стенок пор, содержащих внедренные анионы электролита и кристаллизационную воду, а поэтому обладают повышенной электропроводностью.

Таким образом, исследованы внутренние механические напряжения в нанопористом анодном оксиде алюминия для Al- Al_2O_3 -структур, сформированных в процессе электрохимического анодирования в электролитах 5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 10% H_2SO_4 . Продемонстрированы зависимости внутренних напряжений в Al_2O_3 от потенциала анодирования и соотношения толщин слоев в Al- Al_2O_3 -структурах. Представлены технологические приемы создания толстослойного анодного нанопористого Al_2O_3 с улучшенными параметрами термической устойчивости к трещинообразованиям благодаря комбинированному морфологическому реструктурированию в Al_2O_3 при использовании различных электрохимических и температурных режимов. Разработаны и проанализированы специальные технологические методы модификации толстослойного наноструктурированного пористого Al_2O_3 для повышения его пробивных напряжений и снижения токов утечки.

Автор благодарит за помощь в выполнении работы д.т.н., проф. БГУИР Сокола В.А.

Список литературы:

1. Шиманович Д.Л., Сокол В.А., Литвинович Г.В. Методы формирования алюмооксидных микроструктур для мощных систем электромеханики // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 170-173.

2. Шиманович Д.Л., Сокол В.А. Локальное толстослойное анодирование алюминия и анализ бокового ухода при различных методах маскирования // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения.* – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 163-165.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ γ - Al_2O_3 И CeO_2 - γ - Al_2O_3 ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Дробаха Г.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, drgr81@mail.ru

Цель работы - исследование реологических свойств и условий получения седиментационно устойчивых водных суспензий с преобладающей твердой фазой в виде ультрадисперсных порошков γ - Al_2O_3 с удельной поверхностью ~ 90 и ~ 200 м²/г или смешанных оксидов CeO_2 - γ - Al_2O_3 с удельной поверхностью ~ 200 м²/г для практических целей - использования в технологии сотовых блочных катализаторов очистки отработавших газов, в том числе очистки ОГ ДВС. Основное внимание [1-7] уделяли достижению однородности, текучести и выявлению закономерностей образования устойчивых суспензий заданного состава, сохраняющих заданные свойства длительное время, для создания прочных высокопористых покрытий на блочных металлических и керамических носителях сотовой конструкции. Заданные реологические свойства, характеризующиеся ротационной вязкостью μ 3000 – 4500 сПз, достигали путем дозированного добавления к порошковым суспензиям ранее разработанной [8-9] водной суспензии (№1) бемита - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (удельная поверхность ~ 300 м²/г), нитрата церия - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и мальтозы - $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ с ротационной вязкостью ~ 4500 сПз. Исследовали зависимость ротационной вязкости μ полученных смешанных суспензий от массовой доли водных суспензий (№2) с твердой фазой CeO_2 - γ - Al_2O_3 и суспензий (№3) с твердой фазой γ - Al_2O_3 , от размера и удельной поверхности частиц твердой фазы в суспензиях №№ 2,3. Установлен эффект резкого снижения вязкости суспензий №№2,3 с содержанием твердой фазы на уровне 30-35% масс. уже при незначительном (1,5-2% масс.) добавлении суспензии №1. Исследования морфологии, фазового состава и удельной поверхности частиц твердой фазы суспензий №№1-3, а также гранулометрического состава смешанных суспензий позволило при неизменном химическом составе - атомном соотношении $\text{Ce} : \text{Al} = 1 : 30$ - концентрировать суспензии и после однократного нанесения и термообработки слоя суспензии на поверхности каналов полноразмерных сотовых блочных металлических носителей (БМН) объемом 0,38 и 3,4 дм³ с количеством каналов ~ 30 шт/см² повысить привес покрытия и соответственно его толщину при сохранении высокой адгезии к поверхности носителя.

Автор выражает благодарность академику Солнцеву К.А., к.х.н. Дробаха Е.А., к.т.н. Ашмарину А. А., к. х. н. Куцеву С.В., к.х.н. Коновалову А.А., к.х.н. Шевцову С.В. и Рошаль Н.Т.

Работа выполнена при поддержке: программы Президиума РАН 1.20П «Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами» и программы Президиума РАН 1.17П «Научные основы создания новых функциональных материалов».

Список литературы:

1. Г. С. Ходаков. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2003, т. XLVII,
2. В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, В.Н. Грунский, И.А. Белова, Е.С. Лукин. Реологические свойства корундового шликера. // *Успехи в химии и химической технологии.* Том XXIII. 2009. №2 (95)
3. Н. В. Бучилин, Е. П. Прагер. К вопросу о реологических характеристиках шликерных суспензий на основе оксида алюминия. // *Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ".* -
4. Т.Л. Павлова, Т.А. Вишневская, Н.В. Мальцева. Исследование реологии суспензий из пептизированного псевдобемита. // *Сборник научных статей по материалам межвузовской научно-практической конференции «Наукоемкие технологии».* – Санкт-Петербург, 2014
5. Н.И. Редькина, Г.С. Ходаков. В сб. *Технология приготовления и физико-химические свойства водоугольной суспензии.* // *М НПО «Гидротрубопровод»*, 1991, С. 15—24, 25—37, 62—75
6. С. С. Воюцкий. *Курс коллоидной химии.* // *М., Химия*, 1976, 512с

7. В.Е. Яминский, В. А. Пчелин, Е.А. Амелина, Е.Д. Шукин. Коагуляционные контакты в дисперсных системах.// М., Наука, 1982, 311 с.

8. Патент РФ №2322296. Г.С.Дробаха, Е.А.Дробаха, К. А. Солнцев. Способ приготовления катализатора для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания и катализатор, полученный этим способом. Приоритет от 04-12-2006

9. Г. С. Дробаха, Е. А. Дробаха, К. А. Солнцев, С. В. Куцев, Г. Б. Тельнова. Формирование пористой структуры многокомпонентных покрытий блочных катализаторов очистки газов .// Перспективные материалы , 2007, № 4, С. 37 - 40.

Секция 9.
Физико-химические основы новых
процессов формообразования и
обработки давлением материалов и
наноматериалов

ПРОКАТКА В ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ ВАЛКАХ

Акопян К.Э.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, kaakopyan@yandex.ru

Для получения металлических полос с повышенными механическими и функциональными свойствами были проведены прокатки с использованием валков, на одну половину гладких, а на другую – геликоидальных (рис. 1) [1, 2], приводящие к формированию макросдвиговой деформации. Заготовка сначала деформируется в геликоидальной части, затем разглаживается в гладкой половине.

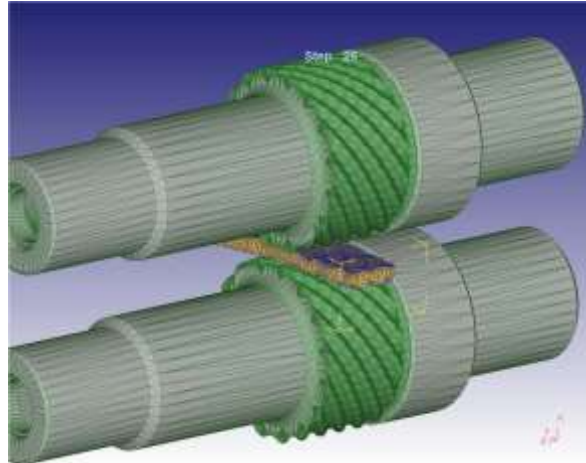


Рис. 1 Внешний вид рабочей поверхности прокатных валков

Экспериментальные исследования проводили на стане кварто 110x300x320 ИМЕТ РАН.

Для оценки распределения деформации и напряжений проводили математическое моделирование процесса продольной прокатки в валках в среде DEFORM-3D [3-5]. В результате расчета получили поля деформаций, интенсивности деформации, напряжений и др. На рис. 2 приведены выборочные результаты расчета деформации в продольном и поперечном сечении прокатываемой заготовки.

Металл деформируется по полосам выступов на поверхности геликоидальных валков, приводя к неравномерности деформации по объему деформируемого тела. Величину макросдвигов наилучшим образом отражает интенсивность деформации пропорциональная второму инварианту тензора конечных деформаций, характеризующая накопленную деформацию в заданной материальной точке в процессе прокатки [5], представленная на рис. 2.

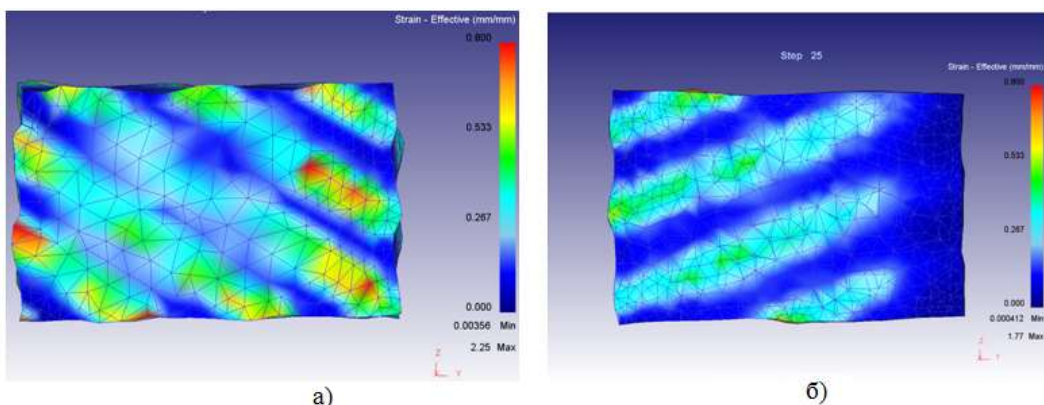


Рис. 2 Поле интенсивности деформации (мм/мм) при прокатке заготовки 8x60x100 мм из алюминиевого сплава АД1 в геликоидальных валках $\varnothing 110$ мм с глубиной внедрения 2 мм с разными углами наклона спирали захода к оси валка: а) $\alpha=45^\circ$; б) $\alpha=60^\circ$.

Выводы. В ИМЕТ РАН предложен и разрабатывается новый способ продольной прокатки полос в валках, обеспечивающий макросдвиговую деформацию в полосе. В работе получены первые результаты, подтверждающие особенности и потенциал нового способа прокатки. Способ позволит реализовать ряд преимуществ по сравнению с продольной прокаткой только в гладких валках:

- Многократное измельчение литой микроструктуры при обжати в данных валках обеспечивает улучшение проработки литой макроструктуры сплава, повышение его технологической пластичности и исключение разрушения заготовок в валках.

- Улучшение свойств листовой продукции за счет регулирования анизотропии листа, изменяя соотношение деформации в продольно-поперечном направлении.

- Улучшение формы полосы при толстолистовой прокатке и снижение обреза.

- Снижение энергосиловых параметров продольной прокатки.

Литература:

1. Патент № 2407605, Российская Федерация. Геликоидальный прокатный валок / Карелин Ф.Р., Чопоров В.Ф., Юсупов В.С., Трайно А.И., Губанова Н.В. Бюлл. № 36. 2010 г.

2. Патент РФ № 2427434, Российская Федерация. Способ получения листового проката / Юсупов В.С., Карелин Ф.Р., Трайно А.И., Чопоров В.Ф., Губанова Н.В., Лайшева Н.В., Мариев С.А. Бюлл. № 24, 2011 г.

3. Карелин Ф.Р., Юсупов В.С., Чопоров В.Ф. и др. Продольная прокатка в геликоидальных валках. Сталь, 2011, №3, с. 31-33.

4. Карелин Ф.Р. Математическое моделирование процесса прокатки в геликоидальных валках / Карелин Ф.Р., Чопоров В.Ф., Юсупов В.С. и др. // Сб. «Инновационные технологии обработки металлов давлением». 18-20 октября 2011 г. Москва, МИСиС. С.239-245.

5. Губанова Н.В., Карелин Ф.Р., Чопоров В.Ф., Юсупов В.С. Исследование процесса прокатки в геликоидальных валках методом математического моделирования в программе Deform 3D, Металлы, 2011, №2, с.24-30.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ КОРУНДОВЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ АЛЮМОИТТРИЕВОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ЛИТЬЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Варфоломеев М.С.

*Россия, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
varfolom2a@rambler.ru*

Титановые сплавы являются важным конструкционным материалом. Большой спрос на титан и его сплавы объясняется специфическим комплексом их физико-химических свойств. Наряду с высокой удельной прочностью и малой плотностью они обладают хорошей коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред [1]. Однако получение таких литых деталей сопряжено с определенными технологическими трудностями, в частности, в расплавленном состоянии титан является химически весьма активным элементом и его сплавы активно взаимодействуют с большинством огнеупорных материалов керамических форм с образованием трудноудаляемого поверхностного альфированного слоя с повышенной твердостью. Применяемые в литье по выплавляемым моделям огнеупорные связующие материалы активно взаимодействуют с титаном и его сплавами. Химически наименее прочным огнеупором для титана и его сплавов является диоксид кремния, а наиболее прочным – диоксид иттрия [2].

Применяемые в настоящее время в технологии литья по выплавляемым моделям керамические корундовые формы, содержащие SiO_2 (свыше 3 мас. %), обладают рядом существенных недостатков связанных с тем, что при их изготовлении используют связующие этилсиликат, коллоидальный кремнезем. Это единственные промышленно выпускаемые и широко применяемые связующие материалы в отечественном литейном производстве.

В ГНЦ ГНИИХТЭОС осуществлен синтез растворимых в органических растворителях иттрийсодержащих органоалюмоксанов [3-4]. Растворы иттрийсодержащих органоалюмоксанов были использованы в качестве связующих материалов для изготовления лицевых контактных слоев керамических форм для прецизионного литья деталей из титановых сплавов.

Опытные керамические формы изготавливали, по традиционной технологии литья по выплавляемым моделям, путем послойного нанесения на модельный блок керамической суспензии, состоящей из связующего и наполнителя (пылевидного электрокорунда), с последующей обсыпкой каждого слоя зернистым электрокорундом. Для первых двух защитных слоев использовали алюмоиттриевое связующее (2,8% Al, 5,2% Y), а для последующих алюмоорганическое связующее

(5,5% Al). Каждый керамический слой отверждали при комнатной температуре сначала во влажной среде (1 час), а потом на воздухе (1 час). Всего было нанесено 12 слоев. Удаление воскообразной модельной массы *Blayson* производили в горячей воде. Прокатку многослойных керамических опытных форм проводили в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 до 1300 °С в атмосфере воздуха и выдержкой при температуре в течение 2 часов. Заливку керамических корундовых форм осуществляли титановым сплавом ВТ5Л (*Ti – 4,1-6,2% Al*) центробежным способом в вакуумной дуговой гарнисажной печи с расходуемым электродом.

Для определения глубины альфированного слоя из отлитых образцов были вырезаны два диска и на их торцевой поверхности изготовлены металлографические шлифы. Металлографические исследования шлифов опытных отливок выполняли на растровом электронном микроскопе *Philips XL30 ESEM*, оснащенный энергодисперсионным детектором *Sapphire* с *Si (Li)* кристаллом и ультратонким окном толщиной 1,3 мкм. Газонасыщенный слой на поверхности отливок определяли методом замера микротвердости на косом шлифе, с помощью микротвердомера.

При изучении боковых приповерхностных слоёв литых изделий оказалось, что контактный слой титановой отливки, полученной в керамической форме на алюмоиттриевом связующем имеет совершенную структуру. Глубина альфированного слоя не превышает 10-15 мкм. Количественный элементный анализ соответствует химическому составу заливаемого титанового сплава ВТ5Л (*Ti – 4,1-6,2% Al*).

Таким образом, применение керамических термостойких форм с защитными лицевыми слоями, при получении литых изделий из титановых сплавов, позволяет значительно снизить глубину альфированного слоя, однако не гарантирует полностью его исключение на поверхности отливки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части Государственного задания №2014/93 (код проекта 3087).

Автор выражает особую благодарность в выполнении настоящей работы д.т.н., проф. Моисееву В.С. и в.н.с., д.х.н. Щербаковой Г.И.

1. Производство фасонных отливок из титановых сплавов. / Под ред. Глазунова С.Г., Неуструева А.А. - М.: Металлургия, 1998, с.

2. Si-Young Sung (2012). Formation of Alpha Case Mechanism on Titanium Investment Cast Parts, Titanium Alloys - Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications, Dr. A.K.M. Nurul Amin (Ed.), ISBN: 978-953-51-0354-7, InTech, DOI: 10.5772/35496.

3. Пат. РФ 2453550 20.06.2012 Бюл. № 17. Способ получения иттрийсодержащих органоалюмоксансилосанов, связующие и пропиточные композиции на их основе / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Н.Б. Кутинова М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, Н.С. Кривцова.

4. Пат. РФ 2451687 27.05.2012 Бюл. № 15. Способ получения иттрийсодержащих органоалюмоксанов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Н.Б. Кутинова, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, Н.С. Кривцова.

ОБОСНОВАНИЕ РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДАВЛЕНИЕМ В ПРОЦЕССЕ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Денисов М.С.

*Россия, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
denisovmaxim90@mail.ru*

Необходимость получения нанокристаллической структуры в металлах и сплавах обусловлено целым рядом причин, из которых на передний план выходит наличие у таких сплавов высоких физико-механических свойств [1].

В представленной работе предлагается эффективный процесс обработки алюминиевого сплава давлением в процессе его кристаллизации. Наложение давления на расплавленный металл переводит его в состояние, удаленное от равновесного, влияет на упругие межатомные взаимодействия, тем самым повышая прочностные характеристики сплава[2].

Цель данного исследования – экспериментально подтвердить повышение механических свойств сплавов, в зависимости от величины и скорости наложения давления на кристаллизующийся металл.

Закристаллизовавшиеся слитки имели диаметр 80 мм и длину 70 мм. Эксперименты проводили в условиях наложения давления 200, 400 и 500 МПа при температуре расплава 800 °С, температура формы 200 °С. В качестве объекта исследования выбран сплав AL 99.

Зависимость твердости от режимов наложения давления приведена в табл. 1.

Таблица 1

№ плавки	Сплав	P , МПа	Твердость HB , (кгс/мм ²)	Скорость наложения давления t , с
1	AL99	500	12,974	3
2	AL99	400	10,919	3
3	AL99	200	8,590	3
4	AL99	500	11,886	13
5	AL99	400	9,284	13
6	AL99	200	7,962	13

На рис. 1 и 2 приведены кривые деформации сплава в зависимости от режимов наложения давления.

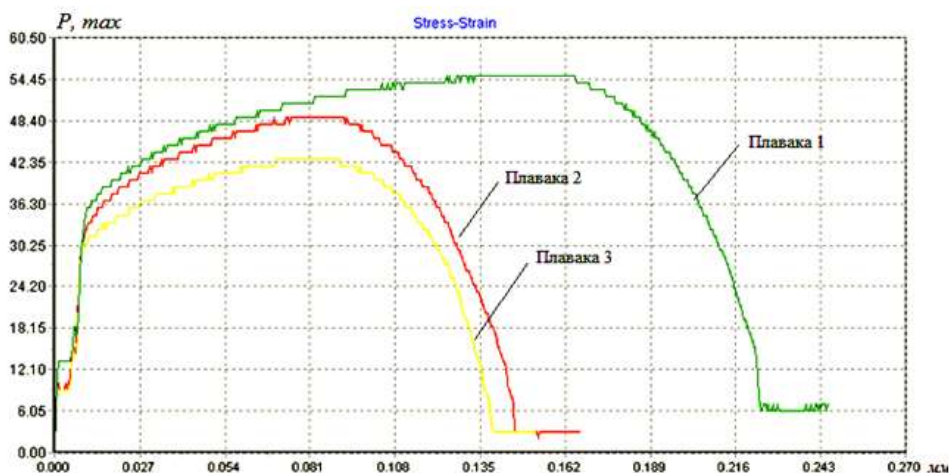


Рис. 1 Кривые деформации алюминиевого сплава в зависимости от режима наложения давления

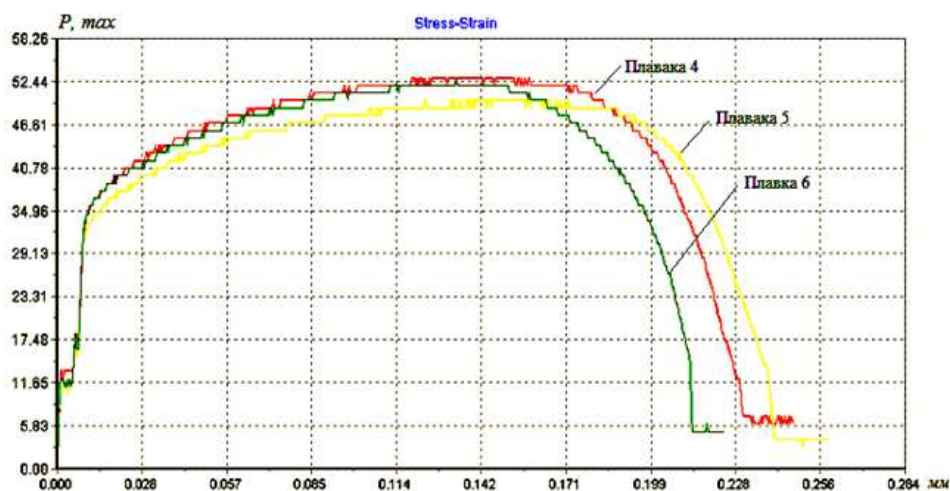


Рис. 2 Кривые деформации алюминиевого сплава в зависимости от режима наложения давления

Из анализа и сравнения полученных данных с литературными данными следует, что в условиях быстрого наложения давления на кристаллизующийся металл формируются свойства, близкие к свойствам металлов с нанокристаллической структурой [3]. Быстрое наложение давления на жидкий металл приводит к возникновению упругих сил отталкивания, а так как давление при кристаллизации остается постоянным, то атомы в кристаллической решетке стремятся выстроиться в определенном порядке, что ведет к изменению параметра решетки. Такое изменение показывает, что произошло образование новых связей между атомами с образованием определенного дальнего порядка. Не смотря на то, что изменения происходят на наноуровне, их вклад в свойства полученного материала значителен [4,5].

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что сплав, который кристаллизовался в условиях быстрого наложения давления, имеет более высокие механические свойства и твердость по сравнению со сплавом, полученным по традиционной технологии.

Достоверность и обоснованность повышения свойств сплава AL99 подтверждается сравнением со свойствами сплава того же состава, изготовленного по традиционной технологии.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., профессору, Заслуженному деятелю науки РФ, заведующему кафедрой Автоматизация технологических процессов Владимирского государственного университета Коростелеву Владимиру Федоровичу за активную поддержку и профессиональные консультации в ходе выполнения работы.

Литература:

1. Батышев А.И., Батышев К.А. Получение оливок из композиционных материалов с металлической матрицей. Литейное производство, № 4, 2016г. – С.17 - 23.

2. Коростелев В.Ф., Хромова Л.П. Управление формированием квазикристаллической структуры и свойств сплавов специального назначения. М.: 2015 г. Издательство «Новые технологии» - 208 с.: ил. ISBN 978-5-94694-028-3

3. Коростелев В.Ф., Денисов М.С. Задачи теоретических и экспериментальных исследований процесса кристаллизации металлов и сплавов. Теория и практика современной науки, том 1, 2012г. – с. 124 – 127

4. Hugh J. McQueen, Stefano Spigarelli, Michael E. Kassner and Enrico Evangelista. Hot Deformation and Processing of Aluminum Alloys – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011. XXXII, 564 p. – ISBN-13: 978-1-4200-1768-7.

5. Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы – перспективный материал в машиностроении. «Машиностроение и инженерное образование», №5, 2007

РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГОРЯЧЕГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА 1424

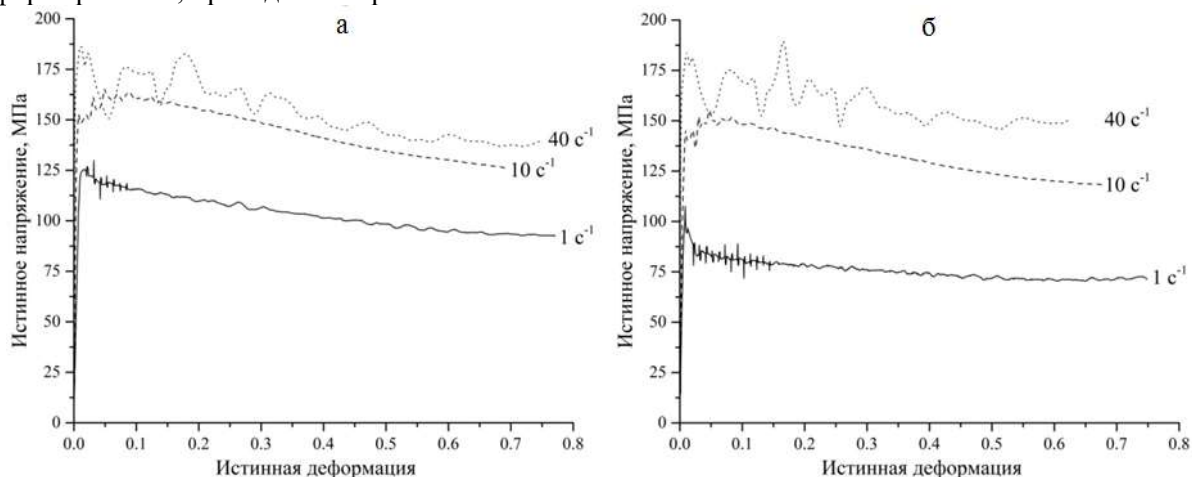
Дорогов Р.П.

Россия, Самарский национальный исследовательский университет им. ак. С.П. Королева, Dragg-rta@rambler.ru

В настоящее время наиболее освоены в промышленном производстве алюминий-литиевые сплавы 1424, В-1461 и 1441 [1]. Особый интерес представляет самый легкий среди них свариваемый коррозионноустойчивый алюминий-литиевый сплав 1424 системы Al-Mg-Li-Zr-Zn-Sc ($2,54 \text{ г/см}^3$), который является перспективной заменой таких традиционных алюминиевых сплавов как 1163АТ и Д16чТ (2024) [2]. Целью настоящей работы является построение реологической модели горячей деформации сплава 1424.

Физическое моделирование процесса горячей деформации осуществляли путем одноосного сжатия цилиндрических образцов высотой 15 мм и диаметром 10 мм, вырезанных из плит толщиной 20 мм из алюминий-литиевого сплава 1424 (Al – 5,1% Mg – 1,7% Li – 0,5% Zn – 0,06% Zr – 0,07% Sc). Испытания проводили при температурах 420°C; 450°C и 480°C, скоростях деформации 1; 10 и 40 с^{-1} .

Экспериментальные кривые деформирования исследуемого сплава в координатах «истинные деформации (ε) – истинные напряжения (σ)», полученные при разных температурах и скоростях деформирования, приведены на рис. 1.



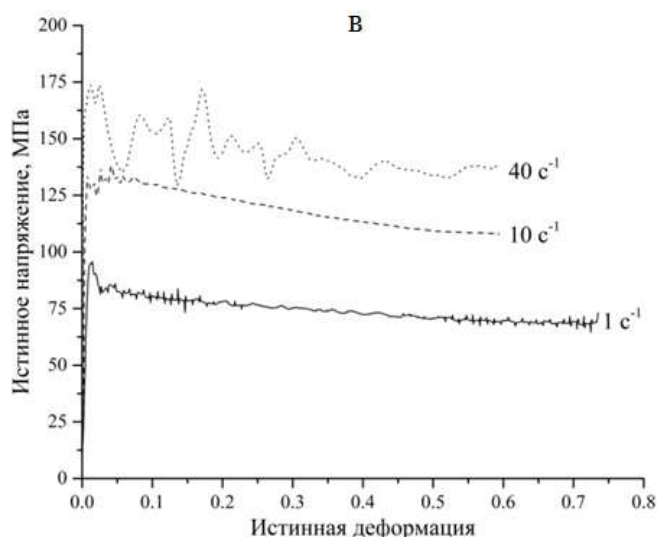


Рис. 1. Экспериментальные кривые деформации сплава 1424 при разных температурно-скоростных режимах осадки: а – 420°C; б – 450°C; в – 480°C

Как видно из представленных на рис. 1 результатов, при постоянной скорости деформации напряжения деформирования падают с ростом температуры испытаний, а увеличение скорости деформации при постоянной температуре сопровождается ростом напряжений. При этом с увеличением температуры деформирования различие в величине пиковых напряжений и напряжений на установившейся стадии уменьшается.

Наиболее часто для описания зависимости между напряжениями течения σ , скоростью деформации $\dot{\epsilon}$ и абсолютной температурой T используется реологическая модель [3]:

$$\begin{cases} \sigma = \frac{1}{\alpha} \ln \left[\left(\frac{Z}{A} \right)^{1/n} + \sqrt{\left(\frac{Z}{A} \right)^{2/n} + 1} \right], \\ Z = \dot{\epsilon} \exp \left(\frac{Q}{RT} \right). \end{cases}$$

где α , A и n – константы материала; Q – энергия активации процесса горячей деформации, R – газовая постоянная ($R = 8.31$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹), Z – параметр Зинера-Холломона.

Определение констант реологической модели проводили по методике, описанной в [4]. В итоге были получены следующие значения: $\alpha = 0.0233$ МПа⁻¹, $n = 1.9588$, $Q = 101.0431$ кДж/моль, $A = 1.2228 \cdot 10^6$ с⁻¹.

Полученное значение $Q = 101.04$ кДж/моль алюминий-литиевого сплава 1424 намного меньше энергии активации чистого алюминия, которая находится в диапазоне 140-160 кДж/моль [5]. При этом для высокопрочных алюминий-литиевых сплавов системы Al-Cu-Li характерны высокие значения Q в интервале от 218,51 до 336,5 кДж/моль [6]. Для сплава системы Al-Mg-Li первого поколения (3,6% Mg и 2,2% Li) энергия активации составляет 168 кДж/моль [7]. При этом провести сопоставление приведенных данных сложно, т.к. для определения энергии активации в работах [5-7] использовались различные скорости деформации, кроме того все значения Q приведены при различных α [5].

Однако, в целом, анализируя значения, приведенные в статьях [5-7] и определенное в данной работе, можно сделать следующие выводы. Значения энергии активации рассчитанной по экспериментальным данным, полученным на более высоком интервале скоростей деформации (1-40 с⁻¹) [6], меньше значений, полученных при более низких скоростях (0,0001-1 с⁻¹) [7-8]. Легирование алюминиевых, в том числе алюминий-литиевых, сплавов Sc приводит к снижению энергии активации [9]. В свою очередь, чем меньше энергия активации, тем слабее деформационное упрочнение, а значит меньше сопротивление деформированию и больше пластичность. В том числе и этим объясняются высокие технологические свойства сплава 1424, легированного дополнительно Sc, по сравнению со сплавом 1420.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Ерисову Я.А.

Список литературы:

1. Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б., Антипов В.В. Перспективные алюминий-литиевые сплавы для самолетных конструкций // Технология легких сплавов. 2007. №2. С. 35-38.
2. Фридляндер И.Н., Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Алексеев А.А., Лукина Е.А., Колесенкова О.К. Конструкционный сплав 1424 пониженной плотности системы Al-Mg-Li-Zr-Sc для сварных и клепаных конструкций авиакосмической техники // Технология легких сплавов. 2002. №4.
3. Chen Y., Li J., Lu H., Li S., Zheng Z., Zhang Y., Zhang X. Hot deformation behavior of Al-Cu-Li-Mg-Zr alloy containing Zn and Mn // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. Vol. 17. P. s271-s275.
4. Ou L., Nie Y., Zheng Z. Strain compensation of the constitutive equation for high temperature flow stress of Al-Cu-Li alloy // Journal of Materials Engineering and Performance. 2014. Vol. 23(1). P. 25-30.
5. McQueen H.J., Ryan N.D. Constitutive analysis in hot working // Materials Science and Engineering A. 2002. Vol. 322. P. 43-63.
6. Yu X., Zhang Y., Yin D., Yu Z., Li S. Characterization of Hot Deformation Behavior of a Novel Al-Cu-Li Alloy Using Processing Maps // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2015. Vol. 28(7). P. 817-825.
7. McQueen H.J., Spigarelli S., Kassner M.E., Evangelista E. Hot Deformation and Processing of Aluminum Alloys. – New York: CRC Press, 2011. – 616 p.
8. Милевская Т.В., Рушиц С.В., Ткаченко Е.А., Антонов С.М. Деформационное поведение высокопрочных алюминиевых сплавов в условиях горячей деформации // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 3-9.
9. Peng Y., Yin Z., Nie B., Zhong L. Effect of minor Sc and Zr on superplasticity of Al-Mg-Mn alloys // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. Vol. 17. P. 744-750.

РОЛЬ ВЫБОРА МАТЕРИАЛА И ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ В СОПРОТИВЛЕНИИ РАЗРУШЕНИЮ ДЕТАЛЕЙ АВТОМОБИЛЕЙ С УЧЕТОМ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Кузнецов А.Е.

*Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева,
kuzu_sh@mail.ru*

Наиболее распространенным видом эксплуатационных разрушений инженерных конструкций является усталостное разрушение [1], которое может произойти под действием напряжений, намного меньших пределов прочности и текучести, что может привести к авариям, а порой и человеческим жертвам. Поэтому вопросы работоспособности деталей автомобилей являются приоритетными направлениями современной науки и важнейшей задачей автомобильной промышленности [2]. Эксплуатационные показатели конструкционных материалов, предназначенных для изготовления автомобильных металлоизделий, формируются на всех стадиях металлургического передела: от выбора шихтовых материалов для выплавки металла до получения готовых деталей [3].

В настоящее время в автомобильном производстве используются металлические изделия из разных конструкционных материалов, получаемые различными способами технологической обработки [4,5]. Основными факторами, влияющими на их эксплуатационные свойства, кроме природы материала являются, структурное состояние и качество поверхности, которые в значительной степени обусловлены условиями процесса их изготовления. Являясь концентраторами напряжений, они способствуют появлению и развитию усталостных трещин [6], так как при циклическом нагружении в поверхностных слоях металла все процессы, связанные с собиранием вакансий и зарождением усталостных трещин, идут с опережением, и вся структурная повреждаемость концентрируется у поверхности.

Качество поверхности материала определяется ее шероховатостью (микрogeометрией), степенью наклепа, параметрами кристаллической решетки, плотностью дислокаций, концентрацией вакансий, размерами блоков, фрагментов и их взаимной разориентировкой, макро- и микронапряжениями, суммарным воздействием на него механических, тепловых и физико-механических факторов на предварительных и окончательных операциях технологической обработки, а также особым энергетическим состоянием атомов поверхности, следствием чего является наличие высокого уровня свободной поверхностной энергии и большая адсорбционная

активность. Поверхность металла обладает также повышенной химической активностью и в реальных условиях неизбежно адсорбирует атомы элементов окружающей среды.

Кроме того, стоит учитывать, что большинство конструктивных элементов автомобилей в процессе эксплуатации испытывают воздействие знакопеременных нагрузок, как на воздухе, так и в присутствии коррозионной среды. Их надежность наряду с конструктивными факторами определяется структурой и свойствами используемых материалов, в значительной мере зависящих от вида и режима их технологической обработки [7]. Наиболее распространенным и производительным методом изготовления деталей машин и оборудования является пластическое деформирование (штамповка, прокатка и др.). Сведения же по сопротивлению деформированных с разной скоростью и степенью деформации нержавеющей сталей усталостному разрушению на воздухе ограничены, а в присутствии коррозионной среды - практически отсутствуют.

На примере широко применяемых в промышленности нержавеющей сталей аустенитного и мартенситного классов установлено [2,4-7], что с ростом степени предварительной деформации их условный предел текучести и предел прочности возрастают, а показатели пластичности снижаются тем значительней, чем ниже энергия дефектов упаковки (э.д.у.) материала. При этом влияние степени и скорости предварительной пластической деформации на сопротивление усталостному разрушению зависит от природы материала, его структурного состояния, а также амплитуды и среды циклического нагружения [1,8].

Установлены зависимости циклической долговечности штампованных сплавов от величины структурно-чувствительного показателя степени деформационного упрочнения при статическом растяжении [9], позволяющие повысить точность оценки эксплуатационной надежности и обеспечить снижение металлоемкости деталей и автомобиля в целом.

Таким образом, проблема обеспечения надежности и безопасной работы деталей автомобилей наряду с совершенствованием конструкции включает необходимость оптимизации технологических режимов изготовления деталей автомобилей с учетом состояния структуры и качества их поверхности, а также, правильности выбора конструкционных материалов с учетом условий эксплуатации данных деталей.

Библиографический список:

1. Pachurin, G.V. Ruggedness of structural material and working life of metal components // *Steel in Translation*. 2008. №3. Т. 38. – Р. 217-220.

2. Пачурин, Г.В. Повышение эксплуатационной долговечности нержавеющей сталей технологическим упрочнением // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2014. – № 2-2. – С. 28-32.

3. Pachurin, G.V., Filippov, A.A. Economical preparation of 40Xsteel for cold up setting of bolts // *Russian Engineering Research*. – 2008. – Т. 28, № 7. – Р. 670–673.

4. Пачурин, Г.В., Кузьмин, Н.А. Эксплуатационные свойства штампуемых листовых сталей // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2014. – № 5-1. – С. 31-36.

5. Пачурин, Г.В. Долговечность пластически деформированных коррозионно-стойких сталей // *Вестник машиностроения*. - 2012. - № 7. – С. 65-68.

6. Пачурин, Г.В. Структурная повреждаемость и сопротивление усталости латуни Л63 // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2014. – № 3-1. – С. 22-27.

7. Pachurin, G.V. Life of Plastically Deformed Corrosion-Resistant Steel // *Russian Engineering Research*, 2012, Vol. 32. No. 9–10. – Р. 661–664.

8. Пачурин, Г.В., Иняев, В.А. Долговечность штампованных изделий из нержавеющей сталей // *Современные наукоемкие технологии*. – 2008. – № 2. – С. 63-64.

9. Пачурин, Г.В., Гушин, А.Н. Повышение эксплуатационной долговечности металлоизделий технологическими методами // *Вестник машиностроения*. – 2007. - №6. – С. 62-65.

Выражение благодарности Пачурину Герману Васильевичу

ВЛИЯНИЕ МУЛЬТИОСЕВОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА Mg-0,8%Ca

Мартыненко Н.С.

*Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ»,
nata_roug@mail.ru*

Сплавы на основе магния обладают высокой удельной прочностью, что делает их привлекательными конструкционными материалами. Кроме хороших конструкционных свойств, магниевые сплавы имеют целый ряд преимуществ в качестве имплантационных медицинских материалов с их уникальной способностью безопасно разлагаться в биологической среде. В последнее время большую популярность приобрел зарубежный сплав WE43, содержащий около 7% редкоземельных металлов. Однако сейчас множество исследовательских работ направлено на разработку медицинских магниевых сплавов с меньшим количеством легирующих элементов. Одним из таких элементов является Ca, позволяющий повысить прочность и коррозионную стойкость чистого магния и, как ожидается, улучшить биосовместимость.

В настоящей работе было исследовано влияние мультиосевой деформации (МД) на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость магниевого сплава Mg-0,8%Ca в литом состоянии и после гомогенизации при 510°C в течение 6 часов. Деформацию проводили с постепенно понижающейся температурой при начальной температуре T_n , равной 450°C. Было выполнено 1 ($T_k = 450^\circ\text{C}$), 3 ($T_k = 400^\circ\text{C}$), 5 ($T_k = 350^\circ\text{C}$), 7 ($T_k = 300^\circ\text{C}$) и 9 ($T_k = 250^\circ\text{C}$) проходов. Суммарная истинная степень деформации ε за 1 проход составила $\sim 2,5$.

Исследование микроструктуры сплава показало, что понижение температуры МД приводит к существенному измельчению зерна. После одного прохода МД формируется довольно однородная рекристаллизованная структура. Дальнейшее понижение температуры сопровождается постепенным формированием более мелкой структуры. В случае литого состояния средний размер зерна уменьшается с 65 мкм в исходном состоянии до 2,8 мкм после МД. В то же время средний размер зерна для предварительно гомогенизированного сплава уменьшается после МД с 200 мкм до 2,1 мкм.

На рис. 1 представлена структура, полученная методом дифракции обратнорассеянных электронов (ДОРЭ) сплава Mg-0,8%Ca после мультиосевой деформации в интервале 450-250°C. Следует отметить, что после 1 прохода МД формируется относительно однородная рекристаллизованная структура с долей высокоугловых границ (ВУГ) 54,5%. Увеличение числа проходов ковки до 3 приводит к уменьшению среднего размера зерна и росту доли ВУГ до 62,5%. После 5 проходов деформации структура состоит, в основном, из рекристаллизованных зерен малого размера, однако, наряду с ними, присутствуют также отдельные крупные зерна, внутри которых располагаются фрагменты с малоугловой разориентировкой границ. Доля ВУГ после 5 проходов МД является наименьшей и составляет около 41,5%. Из рис. 1г видно, что после 7 циклов всесторонней ковки также формируется достаточно неоднородная рекристаллизованная структура. Доля ВУГ, в этом случае, возрастает, по сравнению долей ВУГ после 5 проходов, до 58,3%. Увеличение циклов МД до 9 приводит к образованию однородной рекристаллизованной структуры с наибольшей долей ВУГ – 69,3%.

Структура деформированного литого сплава подобна структуре деформированного предварительно гомогенизированного состояния, однако во втором случае структура обладает более высокой степенью однородности. В частности, практически во всем объеме рекристаллизованные зерна, имеют правильную полиэдрическую форму, в то время как в литом деформированном сплаве присутствуют области, в которых процесс динамической рекристаллизации остался не до конца завершенным.

Измельчение микроструктуры сопровождается значительным ростом механических свойств сплава Mg-0,8%Ca. Предел текучести после МД, в сравнении с исходным литым и гомогенизированным состояниями, возрастает \sim в 4 раза, до 199 МПа и 193 МПа, соответственно. Предел прочности для гомогенизированного состояния достигает 308 МПа, тогда как, после деформации литого образца, данный показатель составляет 264 МПа. Относительное удлинение после МД возрастает \sim в 2 раза, до 9,4% – для литого состояния и до 7,2% – для предварительно гомогенизированного образца.

Исследование потенциодинамической поляризации показало, что деформация приводит к повышению коррозионной стойкости сплава Mg-0,8%Ca (рис. 2). Об этом свидетельствует

повышение потенциала коррозии (E_{corr}) после деформации, а также понижение плотности тока коррозии (I_{corr}), указывающее на уменьшение скорости деградации сплава. В случае литого состояния потенциал коррозии повысился с -1595 мВ до -1507 мВ при понижении плотности тока коррозии с 190 мкА/см² до 104 мкА/см². Для предварительно гомогенизированного сплава потенциал коррозии возрос с -1581 мВ до -1536 мВ. Однако плотность тока коррозии в этом случае понизилась более чем на 100 мкА/см² (с 237 мкА/см² до 123 мкА/см²), что говорит о существенном уменьшении скорости деградации сплава.

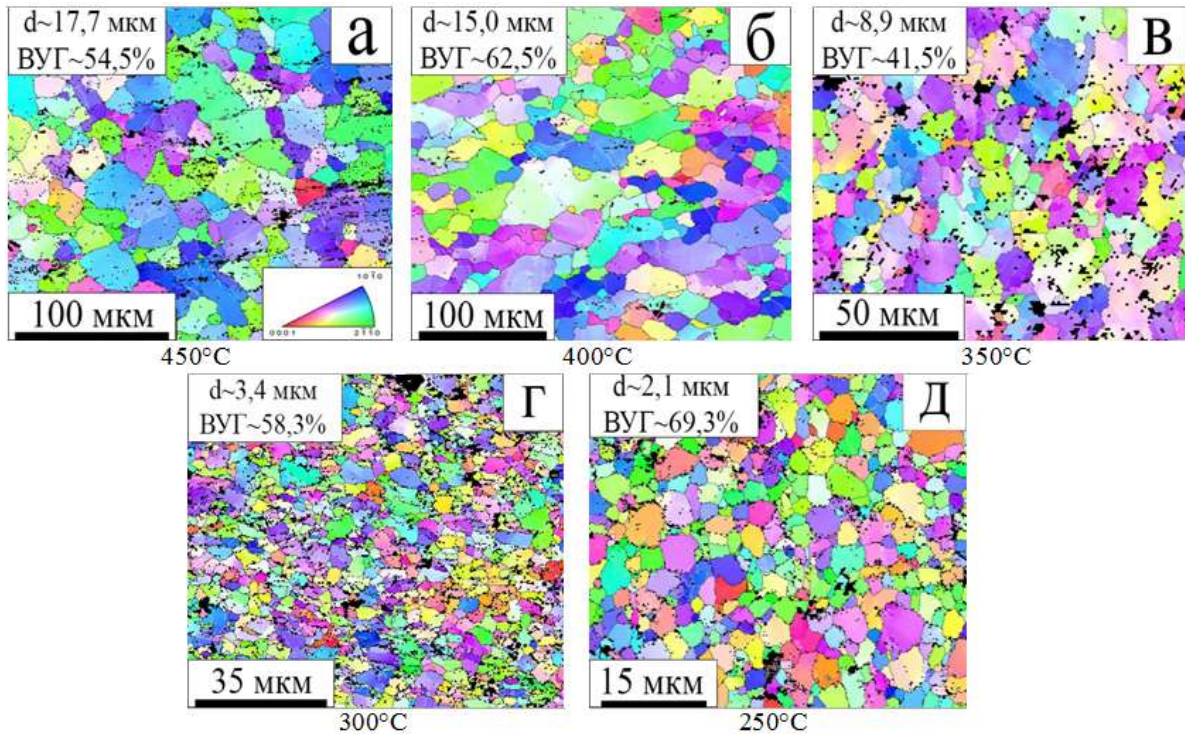


Рис. 1 Структура сплава Mg–0,8%Ca после гомогенизации и МД, полученная методом (ДОРЭ)

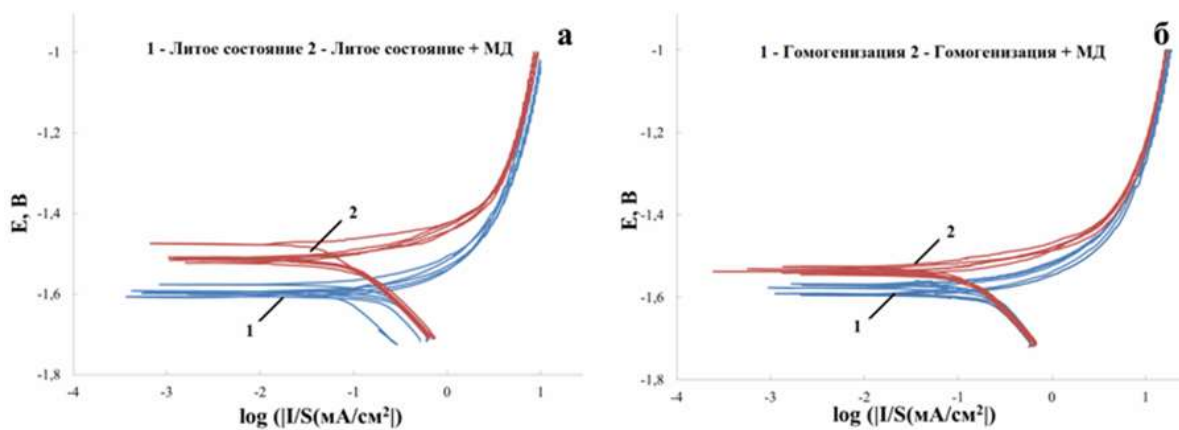


Рис. 2 Поляризационные кривые для сплава Mg–0,8%Ca в литом (а) и гомогенизированном (б) состояниях, снятые в 0,9%-ом растворе NaCl в воде.

Автор выражает благодарность коллективу лаборатории № 18 ИМЕТ РАН, к.т.н. Е.А. Лукьяновой, профессору, д.т.н. Г.А Салищеву, профессору Н. Бирбилису, а также научному руководителю - профессору, д.т.н. С.В. Добаткину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Госконтракт №14.А12.31.0001).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА*

Ряшенцев В.В.

Россия, Тамбовский государственный технический университет, mikhail_t87@mail.ru

В данной работе было проведено исследование пластической деформации полимер-углеродных материалов с использованием модифицирующих добавок на примере твердофазной плунжерной экструзии.

Целью настоящей работы является получение материалов на основе СВМПЭ с высокими физико-механическими и трибологическими свойствами, в том числе превышающими мировой уровень, с использованием непрерывного процесса экструзионного формования порошка СВМПЭ, а также внедрение новых материалов в промышленности взамен менее эффективных, традиционных и импортных материалов.

В мировой практике для получения изделий из СВМПЭ используют три основных метода: горячее прессование, холодное прессование с последующим спеканием и плунжерную экструзию.

Исследование механических свойств проводили на универсальной испытательных машинах и УТС 101-5. Паспортные характеристики машины: максимальная нагрузка 5 кН, максимальная и минимальная скорость деформирования 1000 и 0.01 мм/мин. Для испытаний на растяжение применяли образцы в виде лопаток согласно ГОСТ 11262-80 тип 2. Испытания по определению предела текучести на растяжение проводили в соответствии с ГОСТ 11262-80. Скорость деформирования составляла 20 мм/мин. Испытания по определению модуля упругости при сжатии проводили в соответствии с ГОСТ 9550-81. Образцы для испытаний на сжатие имели форму прямого цилиндра. Высота образца составляла 15 мм, диаметр 5 мм. Скорость сближения опорных площадок составляла 30 мм/мин. Геометрические размеры образцов определяли микрометром МК Ц 25.

Были исследованы физико-механические свойства полимерной системы СВМПЭ + нанографит, полученной компрессионным формованием по технологии и экструзии, разработанной в НОЦ ТамбГТУ- ИСМАН «Твердофазные технологии»

Следует отметить, что полученные результаты физико-механических свойств, полученные на испытательной машине УТС – 101-5, хорошо коррелируют с данными триботехнических свойств исследованных композитов в области малых добавок наполнителей.

На рис. 1 сравнительный анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что практически все физико-механические показатели (σ_b , σ_t , E, δ) образцов полученных в настоящем проекте существенно превышают стандартные и полученные другими исследователями данной технологии.



Рис. 1 Физико-механические показатели образцов полимерного нанокompозита СВМПЭ (100 г) + нанографит

Рис. 2 и 3 Физико-механические показатели образцов полимерного нанокompозита СВМПЭ (100 г) + 1 г нанографита, полученные на испытательной машине УТС-101-5 в условиях одноосного растяжения.

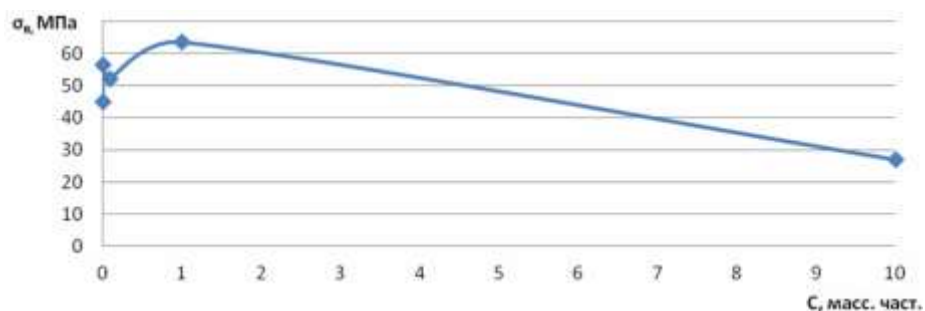


Рис. 2. Диаграмма изменения разрушающего напряжения в условиях одноосного растяжения полимерного композита СВМПЭ+нанографит, в зависимости от содержания наполнителя.

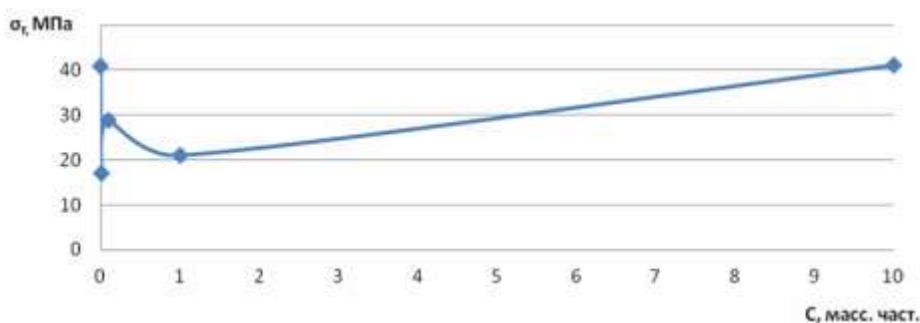
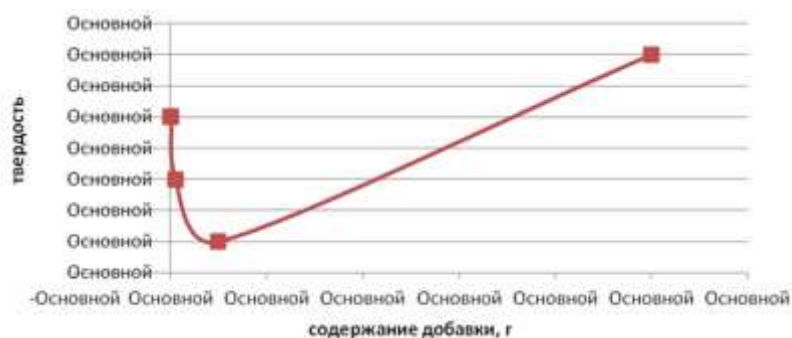


Рис. 3. Диаграмма изменения разрушающего напряжения в условиях среза полимерного композита СВМПЭ+нанографит, в зависимости от содержания наполнителя.



Проведенные исследования показывают, что практически все физико-механические показатели (σ_b , σ_t , E , δ) образцов полученных в настоящем проекте существенно превышают стандартные и полученные другими исследователями данной технологии.

*Работа выполнена в рамках Ведущей научной школы РФ под руководством академика РАН В.М.Бузника и профессора С.В.Мищенко (код проекта НШ-2411.2014.3).

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕДНЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ Ag, Hf и Cr ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Страумал П.Б.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
 straumal.peter@yandex.ru

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) часто приводит к фазовым превращениям в материалах таким как: образование или распад пересыщенного твердого раствора, распад фаз, разупорядочение упорядоченных фаз, аморфизация кристаллических фаз, синтез низкотемпературных, высокотемпературных аллотропических модификаций или аллотропических модификаций высокого давления, а также выделение нанокристаллов в аморфной матрице.. Даже ИПД обработка при температуре окружающей среды часто эквивалентна термической обработке при повышенной температуре $T_{эфф}$. Недавно было продемонстрировано, что концепция эффективной температуры $T_{эфф}$, изначально предложенная для материалов, находящихся под действием сильного

облучения, также применима для ИПД. Если движение атомов под действием внешнего воздействия (деформации или облучения) выше по сравнению с обычной диффузией под действием температуры, то материал вынужден перейти в состояние, эквивалентное состоянию при определенной повышенной (эффективной) температуре $T_{\text{эфф}}$. Результат подобной трансформации под действием ИПД невозможно объяснить объемной или даже зернограничной диффузией при температуре ИПД обработки (которая, как правило, немного превышает температуру окружающей среды). $T_{\text{эфф}}$ возможно оценить, если фазы в материале после ИПД обработки отличаются от фаз до ИПД.

В данной работе были исследованы превращения сплава систем Cu-Ag, Cu-Hf и Cu-Cr после ИПД обработки. В частности, проводились исследования структуры и свойств сплава Cu-8%Ag, полученного методом кручения под высоким давлением (КВД) с разной степенью деформации: 0,25; 0,5; 1, 2, 3 и 5 оборотов. Для определения эффективной температуры исследовались образцы, отожженные при 300°C и при 780°C в течение более чем 1000 часов и такие же образцы, но подвергнутые дополнительно КВД на 5 оборотов. Сплавы Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr подвергали отжигу при температурах 500°C и 900°C в течение более чем 1000 часов с последующим охлаждением в воду. Деформация этих сплавов путем КВД проводилась при комнатной температуре под квазигидростатическим давлением в 5 ГПа на 0,5; 1, 3, 5 и 15 оборотов.

Измерения микротвердости образцов Cu-0,8%Ag с разной степень деформации показали, что после 2 оборотов микротвердость, а значит и степень деформации остается постоянной и более не растет. Для определения эффективной температуры использовались образцы, прокрученные на 5 оборотов.

Для определения фазового состава деформированных образцов сплава Cu-0,8%Ag применялась фазовая рентгеновская спектроскопия. Если сопоставить углы дифракции и методы обработки, то можно заметить, что КВД обработка смещает состояние сплава в сторону определенной эффективной температуры $T_{\text{эфф}}$. Это показано на рис. 1а.

Сопоставив точки из рис. 1а и равновесную диаграмму системы Cu-Ag, на рис. 1б можно видеть, что $T_{\text{эфф}}$ в данном случае равняется приблизительно 720°C.

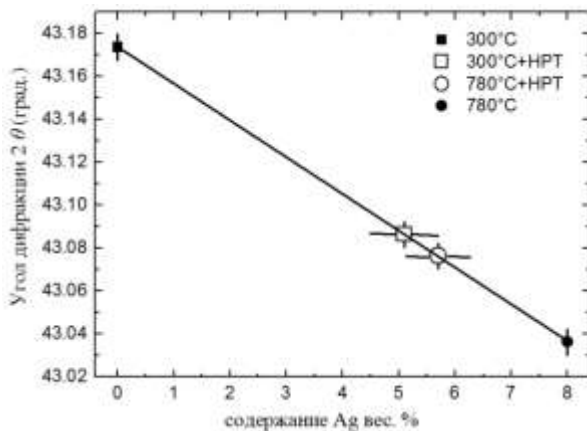


Рис. 1а. Угол дифракции и содержание Ag вес. % в твердом растворе в зависимости от обработки образца

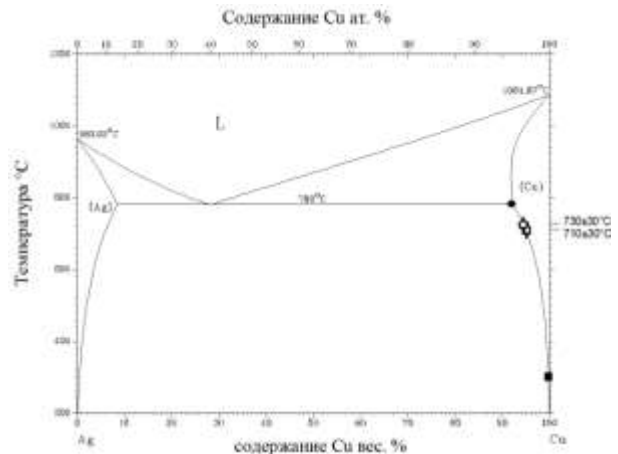


Рис. 1б. Фазовая диаграмма системы Cu-Ag с обозначением состояний сплава на рис. 1а.

При помощи дифракции обратно рассеянных электронов и рентгеновского текстурного и фазового анализа исследовалась микроструктура, текстура и фазовый состав образцов сплава Cu-0,9%Hf. Измерения проводились на середине радиуса каждого диска. Результаты показывают, что после 5 оборотов достигается гомогенная ультрамелкозернистая структура со средним размером зерна ~150 нм для отжига при 500°C и ~170 нм для отжига при 900°C с преимущественно высокоугловыми границами (~80%). Текстура состоит из компонент, типичных для ГЦК металлов, подвергнутых простой сдвиговой деформации: A_1 , C, A, B. Интенсивности текстурных компонент представлены на рис. 2. Также наблюдается новая компонента $\{1-14\}\langle 110 \rangle$. Для всех количеств оборотов эта компонента имеет максимальную интенсивность. С увеличением степени деформации происходит постепенное изменение текстуры вплоть до 5 оборотов, в дальнейшем интенсивности всех компонент остаются практически одинаковыми. При этом интенсивность новой компоненты $\{1-14\}\langle 110 \rangle$ в обоих сплавах, предварительно отожженных как при $T=500^\circ\text{C}$, так и при $T=900^\circ\text{C}$, стремится к одинаковому значению.

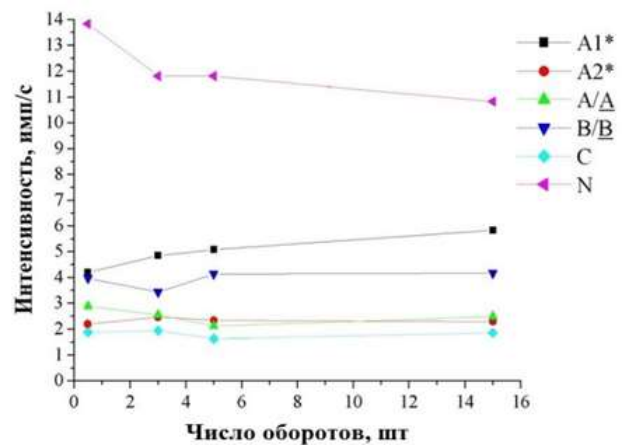
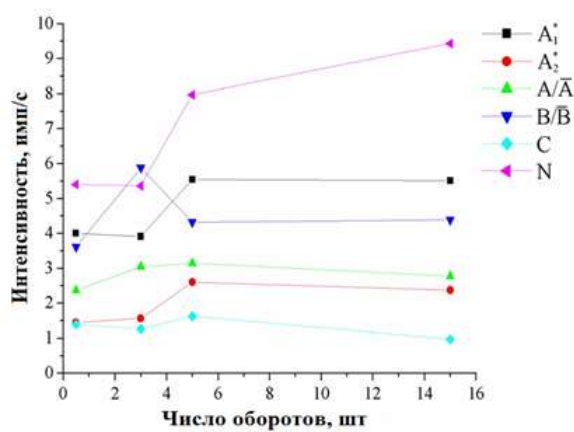


Рис. 2. Зависимость интенсивностей текстурных составляющих в Cu-0,9%Нf от числа оборотов
 предварительный отжиг 500 °C
 предварительный отжиг 900 °C

Измерения микротвердости образцов сплава после КВД показали, что микротвердость выходит на максимальный уровень 1950 МПа уже после 0,5 оборотов как для сплава, отожженного при T=900°C, так и сплава, отожженного при T=500°C и остается неизменной вплоть до 15 оборотов для обоих режимов предварительной обработки.

Электропроводность сплава, предварительно отожженного при T=900°C повышается с 57,6 до 65,3 % IACS (IACS - проводимость чистой отожженной меди) с увеличением степени деформации. Это говорит о том, что во время КВД происходит распад твердого раствора, образовавшегося во время отжига. У сплава, предварительно отожженного при T=500°C электропроводность, наоборот, понижается с 93,1 до 54,8 % IACS, что свидетельствует об образовании пересыщенного твердого раствора во время КВД путем растворения избыточных частиц, выделившихся во время предварительного отжига. Таким образом электропроводность также стремится к подобным значениям.

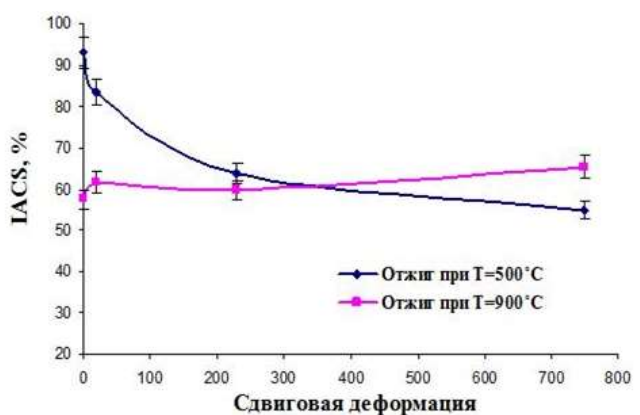
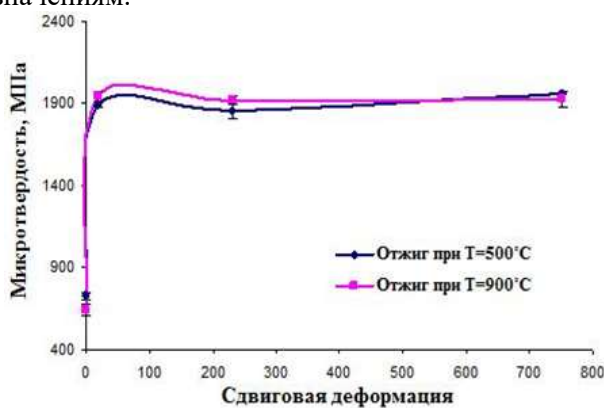


Рис. 3. Зависимости микротвердости и удельного электросопротивления Cu-0,9%Нf от степени деформации

Результаты рентгенофазового анализа показывают сдвиг фазового состава образцов после деформации. В целом фазовый состав образцов, отожженных как при 500°C, так и при 900°C, стремится к составу, соответствующему «эффективной температуре». С увеличением количества оборотов возрастает степень приближения фазового состава к эквивалентному, соответствующему «эффективной температуре».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-08-09325-а " Сдвиг фазового равновесия в интенсивно деформированных медных сплавах." и 13-08-00102-а " Закономерности получения субмикроструктурных медных сплавов, упрочненных дисперсными частицами, для работы в условиях механического воздействия при повышенных температурах") и Министерства образования и науки РФ (проект №14.А12.31.0001). Автор выражает благодарность коллективу лаборатории №18 ИМЕТ РАН, научному руководителю профессору, д.т.н. Добаткину С.В. и научному сотруднику лаб. №18 ИМЕТ РАН Шаньгиной Д.В.

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА НА ПРОЦЕСС ОБТЯЖКИ

Сурудин С.В.

*Россия, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
innosam63@gmail.com*

Исследовано влияние различных состояний алюминиевого сплава и условий контактного трения на процесс обтяжки детали оболочки двояковыпуклой формы, которое проводилось с использованием программы ANSYS/LS-DYNA. Применена реологическая EPD-модель Барлата в состоянии упругопластического тела при деформационном упрочнении. Для количественной оценки использовали программный комплекс Minitab, в котором имеется процедура анализа воспроизводимости результатов для нормального распределения статистических данных.

Известно, что пластичность, а тем более деформируемость металлов и сплавов по физической природе имеет вероятностный характер. При формообразовании обтяжкой тонколистового сплава многообразие факторов, прежде всего, неравномерное растяжение из-за влияния сил внешнего трения, недопустимая локализация деформации из-за особенности геометрической формы оболочки двояковыпуклой формы приводит к ограничению процесса обтяжки. При этом различное реологическое поведение деформируемого материала в зависимости от физико-механических свойств и структурного состояния листового полуфабриката не позволяет получить точные оценки пластичности и деформируемости [1,2].

Разброс показателей пластичности и характеристик деформируемости при формообразовании обтяжкой алюминиевого листового материала объясняется не только колебаниями уже контролируемых кинематических факторов, но и изменениями пассивных неконтролируемых факторов, таких как, неодинаковое внешнее трение, неодинаковое реологическое поведение деформируемых алюминиевых сплавов и неодинаковое текстурное состояние, задаваемое анизотропию свойств листовых материалов.

Трение в процессе пластической деформации присутствует в виде контактных напряжений, находящихся на поверхности контакта обтяжного пуансона и заготовки. Контактные напряжения играют как отрицательную (повышение усилия деформирования, повышение неоднородности деформаций в заготовке) так и положительную (является управляющим фактором в формоизменении некоторых процессов). Одним из способов управления величинами контактных напряжений трения в процессах обработки давлением является использование смазок.

Полученные значения толщины оболочки (таблица 1) по всей поверхности методом конечно-элементного моделирования представляют собой большой массив данных (67400 конечных элементов), анализ которых возможен с помощью методов математической статистики. При моделировании использовали различные данные коэффициента трения μ (0,05; 0,1; 0,2) и различные сочетания показателей анизотропии листового материала, характеризуемых коэффициентами поперечной деформации μ_{21} и μ_{12} для алюминиевых листов, отожженных по стандартным режимам ($\mu_{21}=0,38$; $\mu_{12}=0,39$); прошедших двухступенчатый отжиг ($\mu_{21}=0,420$; $\mu_{12}=0,472$) и прошедших одноступенчатый отжиг ($\mu_{21}=0,392$; $\mu_{12}=0,480$) [3].

Статистический анализ расчетных значений толщины стенки при моделировании кинематической схемы обтяжки оболочки двояковыпуклой формы на обтяжном прессе проводился с помощью программных средств Minitab с процедурой построения диаграмм временных рядов (Time Series Plot), диаграмм распределения «6 сигма» и расчета индексов воспроизводимости. При этом были охвачены все значения толщин по конечным элементам рабочей поверхности оболочки в качестве детали обшивки летательного аппарата. Число конечных элементов, полученных при генерировании сетки на рабочей поверхности оболочки составило более 50110 конечных элементов. При этом учитывалось, что участки оболочки, находящиеся во время процесса формообразования в зажимах пресса, а также участки на краю оболочки, служащие под захваты при выполнении отделочных операции подлежат удалению. Поэтому данные толщин в этих участках оболочки из анализа исключались. Кроме того для построения диаграмм в программном продукте Minitab использовалась процедура анализа воспроизводимости для нормального воспроизведения (CapabilityAnalysisNormal). При построении задавались допуском на толщину детали $\pm 0,1$ мм. Анализ гистограммы позволил сделать выводы о состоянии процесса утонения в том или ином численном эксперименте.

Основные расчетные характеристики

Коэффициент трения	Показатели анизотропии $\mu_{21}; \mu_{12}$	Параметр относительно толщины детали				
		Среднее значение, мм	Среднее квадратичное отклонение, мм	Нижняя граница, мм	Верхняя граница, мм	Коэффициент C_p
0,05	0,38; 0,39	1,838	0,0347	1,688	1,988	1,44
	0,420; 0,472	1,847	0,0349	1,697	1,997	1,43
	0,392; 0,480	1,844	0,0371	1,694	1,994	1,35
0,1	0,38; 0,39	1,848	0,0370	1,679	1,997	1,35
	0,420; 0,472	1,849	0,0370	1,699	1,999	1,35
	0,392; 0,480	1,844	0,0392	1,694	1,994	1,27
0,2	0,38; 0,39	1,845	0,0511	1,695	1,995	0,98
	0,420; 0,472	1,852	0,0496	1,702	2,000	1,00
	0,392; 0,480	1,848	0,0533	1,698	1,998	0,94

Рассчитанный коэффициент разброса C_p показывает отношение ширины поля значений толщин между нижней и верхней границами, определяемые трехсигмовыми пределами, и ширины поля допуска между контрольными нормативами толщины. Анализ нормы для толщины оболочки связан с определенными интервалами этого коэффициента. Значение $1,33 \leq C_p < 1,44$, соответствует минимальному разбросу значений толщины оболочки.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Михееву Владимиру Александровичу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00495.

Список литературы:

1. Арышенский, Ю.М. Теория и расчеты пластического формоизменения анизотропных материалов / Ю.М. Арышенский, Ф.В. Гречников. – М.: Металлургия. – 1990. – 304 с.
2. Гречников, Ф.В. Деформирование анизотропных материалов / Ф.В. Гречников – М.: Машиностроение, 1998. – 448 с.
3. Арышенский, В.Ю. Влияние параметров текстуры и структуры на предельное формоизменение обшивочных листов при обтяжке / В.Ю. Арышенский, А.Ф. Гречникова, Я.А. Ерисов. – Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва (национального исследовательского университета). – 2012. – № 2 (33). – С. 142-148.

ТЕКСТУРА ПРОКАТАННЫХ ЛИСТОВ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1ПЧ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПОДВЕРГНУТЫХ РАВНОКАНАЛЬНОМУ УГЛОВОМУ ПРЕССОВАНИЮ

Харькова М.А.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
semolina2008@yandex.ru*

Листы из магниевого сплава МА2-1пч системы Mg-Al-Zn-Mn, полученные традиционными методами деформации, обладают высокой удельной прочностью, но пониженной пластичностью и деформируемостью из-за ограниченного числа действующих систем деформаций при комнатной температуре. Равноканальное угловое прессование (РКУП) и последующие отжиги в данном сплаве позволяют значительно повысить низкотемпературную пластичность (~46%) за счет радикального изменения текстуры и измельчения зерна на стадии РКУП и роста измельченного зерна на стадии последующего отжига [1]. Последующая теплая прокатка данного сплава сохраняет достаточно высокую пластичность (~22%) и повышает пределы текучести и прочности, что обеспечивает повышенную деформируемость листов сплава [2]. Однако, роль текстурных и структурных параметров в получении улучшенных механических свойств листов сплава после данной комбинированной обработки остается до конца неясной.

Цель настоящей работы – изучение текстурообразования и активности действующих систем деформации на образцах данного сплава, предварительно подвергнутых прямому горячему

прессованию (1-й режим), РКУП и рекристаллизационному отжигу (2-й режим), а затем тепловой прокатке и последующему одноосному растяжению.

Текстуру центральных слоев по толщине листов сплава исследовали на рентгеновском текстурном дифрактометре ДРОН-7 в $\text{CoK}\alpha$ – излучении методом «на отражение» с помощью съемки шести неполных прямых полюсных фигур (ППФ) $\{00.4\}$, $\{10.0\}$, $\{10.1\}$, $\{10.2\}$, $\{10.3\}$, $\{11.0\}$ с максимальным углом наклона $\alpha_{\text{max}}=70^\circ$ и шагом по углам α и β , равным 5° (α и β – радиальный и азимутальный углы на полюсной фигуре). Полные ППФ рассчитывали из функции распределения ориентировок, восстановленной методом аппроксимации большим числом Гауссовских нормальных распределений [3]. Для выяснения причин формирования текстуры в сплаве после тепловой прокатки и одноосного растяжения использовали математическое моделирование текстурообразования в рамках термоактивационной модели [4]. Предполагали, что пластическая деформация сплава обеспечивается действием базисного, призматического скольжения и $(1012)[1010]$ двойникования. Критические напряжения сдвига (КНС) на действующих системах деформации подбирали с учетом согласования расчетной и экспериментальной текстуры. Для 1-го режима деформации хорошее совпадение экспериментальных и расчетных текстур достигается при отношении КНС базисного, призматического скольжения и двойникования 1:3,3:2 и объемной доли двойников 40%. Для 2-го режима деформации аналогичный результат достигается при отношении КНС базисного, призматического скольжения и двойникования 1:1,8:2 и объемной доли двойников 44%.

Экспериментальные и расчетные ППФ после одноосного растяжения листов сплава, прокатанных по 2-му режиму (рис. 1) показывают, что предварительное РКУП с рекристаллизационным отжигом приводит к повышению объемной доли призматической ориентировки $[1010]$ по сравнению со 1-м режимом.

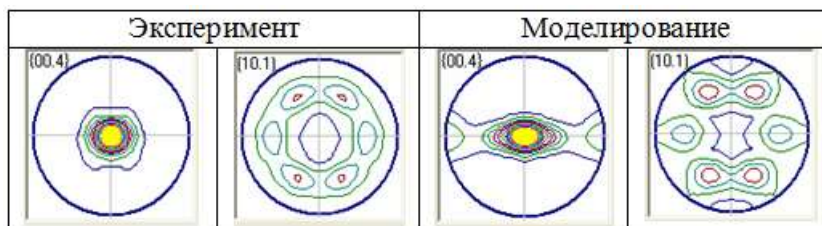


Рис. 1 Экспериментальные и расчетные ППФ $\{00.4\}$ и $\{10.1\}$ сплава после деформации по 2-й схеме

Уменьшение КНС для призматического скольжения по отношению к базисному скольжению приводит к увеличению относительного удлинения при испытаниях на растяжение при комнатной температуре (рис. 2).

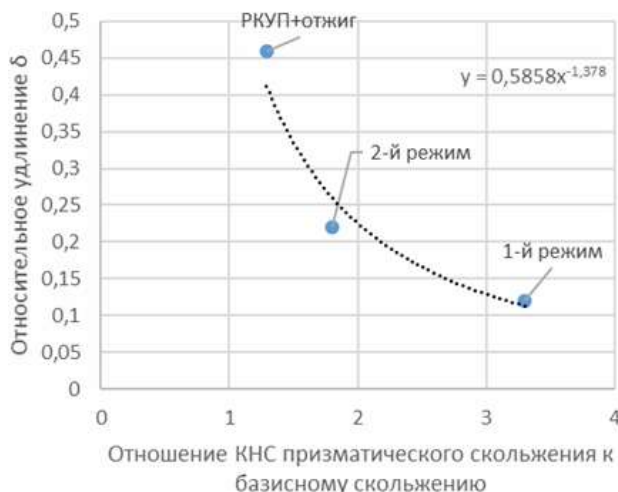


Рис. 2 Зависимость относительного удлинения от отношения КНС призматического скольжения к базисному скольжению для различных режимов деформации сплава МА2-1пч

Видно, что усиление ориентировки $[1010]$ является следствием активизации призматического скольжения, способствующего повышению пластичности и деформируемости сплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-02829_а «Повышение пластичности и деформируемости высокопрочных магниевых сплавов за счёт легирования и применения интенсивных пластических деформаций»).

Литература:

1. Серебряный В.Н., Дьяконов Г.С., Копылов В.И. и др., ФММ, 2013, т.114, 488-496.
2. Серебряный В.Н., Харькова М.А., Лукьянова Е.А. и др. Труды VIII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ 2016, Москва, МИСиС, 2016, 116.
3. Куртасов С.Ф., Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2007, 73, № 7, 41-44.
4. Мельников К.Е., Серебряный В.Н., Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2007, 73, № 6, 39-42.

Автор выражает благодарность научному руководителю, в.н.с. лаборатории кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН к.ф.-м.н. Серебряному В.Н. за постоянное внимание к результатам работы и полезные замечания.

О ЗАВИСИМОСТИ СОПРОТИВЛЕНИЯ КОРРОЗИОННО-УСТАЛОСТНОМУ РАЗРУШЕНИЮ ОТ СТЕПЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АВТОМОБИЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Чекмарева А.В.

*Россия, ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.
Алексеева», chekmareva2012@inbox.ru*

Безопасность автотранспортного средства, наряду с его экологичностью, является важным критерием. Одним из важнейших моментов в автомобилестроении является рациональное использование конструкционных материалов [1], неправильный выбор которых ведет к ухудшению работы автомобиля, повышению уровня токсичных выборов в окружающую среду вплоть до отказа транспортного средства.

В автомобильной промышленности широко используются различные конструкционные материалы: металлы, стали и цветные сплавы. Изготовление деталей автомобилей осуществляется с применением различных видов и режимов технологической обработки [2], среди которых наиболее распространенным является пластическое деформирование методом холодной штамповки. Эксплуатационные свойства металлоизделий в значительной мере обусловленными технологией их обработки, средой и условиями нагружения [3].

Эксплуатация самого автомобиля, его узлов, агрегатов и деталей часто сопряжена с воздействием циклических нагрузок, а также воздействием различных коррозионных сред, которые в совокупности могут приводить к коррозионно-усталостному разрушению, авариям, а порой и человеческим жертвам [4]. Поэтому исследования их сопротивления коррозионно-усталостному разрушению являются актуальными.

Коррозионно-усталостное разрушение является одной из главных причин отказов конструкционных элементов автомобилей. К настоящему времени, исследования в области влияния коррозионной среды на сопротивление циклическим нагрузкам предварительно деформированных материалов, практически отсутствуют. Это обуславливается многими факторами, например, такими как: сложность выполнения исследований, наличие большого количества коррозионных сред, длительность испытаний и т.д. Поэтому исследования их сопротивления коррозионно-усталостному разрушению являются актуальными.

Однако сведения по влиянию пластической деформации на сопротивление коррозионной усталости конструкционных материалов ограничены. Усталостное разрушение материалов происходит в условиях повторяющихся знакопеременных напряжений, значение которых ниже пределов прочности. Механизм разрушения связан [5] с неоднородностью структуры материала, а именно наличие примесей, дефектов кристаллической решетки, наличием царапин, коррозии и др. В результате воздействия переменных нагрузок на границе отдельных включений и вблизи от микроскопических полостей и дефектов возникают концентрации напряжений, которые приводят к микропластическим деформациям сдвига в зернах металла. В результате появляются

микротрещины, которые достаточно быстро разрастаются. По мере роста трещины, поперечное сечение ослабевает и приводит к мгновенному катастрофическому разрушению детали.

По мнению некоторых исследователей, одну из главных ролей в задержке и развитии коррозионно-усталостных трещин играет наличие поверхностных (оксидных) пленок, состояние которых во многом определяет интенсивность растворения металла и поглощения им водорода [6]. От условий образования и разрушения оксидных пленок зависит характер первичного коррозионного повреждения поверхностей металлов.

Способность металла к окислению влияет на интенсивность процесса коррозии. Доказано, что скорости окисления достаточно, чтобы новые поверхности, образующиеся во время коротких ($10^2 \div 10^4$ с) повторяющихся выдержек в первую половину цикла, могли задержать атомы кислорода. Во второй половине цикла эти атомы переходят с поверхности на определенную глубину, создавая препятствия для движения дислокации и способствуя росту трещин [7].

Сопrotивление коррозионной усталости, обуславливается конкуренцией двух взаимно противоположных процессов - образованием защитных пленок, понижающих скорость коррозии, в случае отсутствия напряжений, и непрерывно разрушающихся при смене знака циклического нагружения.

Пластическое деформирование является одним из наиболее распространенных и производительных методов обработки автомобильных металлов и сплавов. У деталей, полученных пластическим деформированием, повышается твердость поверхностного слоя, его прочность, предел текучести и, в особенности, предел усталости. Остаточные напряжения в поверхностном слое материала, полученные путем пластической деформации оказывают положительную роль в повышении стойкости против межкристаллической коррозии.

Анализ результатов исследований влияния холодного пластического деформирования на сопротивление коррозионно-усталостному разрушению показали свою ограниченность и противоречивость [8]. Так, например, циклическая долговечность в коррозионной среде α -латуни, деформированной до 40%, повышается до двух раз. Повышение коррозионной долговечности наблюдались также у титановых сплавов 3В, 3М, нержавеющей стали 12Х18Н10Т, меди, фосфористой и бериллиевой бронз. Но наряду с этим, имеются данные, о том, что холодная пластическая деформация снижает ограниченный предел выносливости в коррозионных средах сталей 30ХН3А, 30ХГСА, углеродистых сталей (в %: С: 0,06; 0,1; 0,14; 0,48), нержавеющей стали (18% Cr; 8%Ni), никеля, алюминия, алюминиевых сплавов, бронз (88,7% Cu; 7,5% Al; 2,9% Fe), (8,9% Al; 1,4% Zn), (9,7% Al; 5% Ni; 5,4% Fe), латуни (62% Cu; 37% Zn), монель-металла (67% Ni; 30% Cu), (68% Ni; 29% Cu) и магниевого сплава (2,5% Al).

Тем не менее анализ результатов экспериментов позволяет сделать вывод о том, что зависимость сопротивления коррозионной усталости от степени предварительной объемной деформации существует. Эта зависимость неоднозначна, и для каждого материала она своя. При этом эффект влияния объемной предварительной пластической деформации на циклическую долговечность как на воздухе, так и в коррозионной среде зависят от уровня приложенного напряжения, природы материала, его исходного состояния, а также от скорости деформирования. Таким образом, эксплуатационные свойства металлоизделий в значительной мере обусловленными технологией их обработки, средой и условиями нагружения.

В работах проф. Г.В. Пачурина [4,9,10] на основе теоретических и экспериментальных исследований установлена зависимость между изменениями под воздействием пластической обработки коррозионно-циклической долговечности и способности металлов и сплавов к деформационному упрочнению при статическом растяжении: отношение коррозионной долговечности к долговечности на воздухе в результате равномерного пластического деформирования возрастает вследствие создания дисперсной и однородной структуры, если при этом снижается величина показателя упрочнения и повышается равномерность процесса пластической деформации. Эта зависимость позволяют прогнозировать сопротивление коррозионной усталости, повысить точность оценки эксплуатационной надежности автомобильных металлоизделий и, в ряде случаев, снизить их металлоемкости.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. проф. Г.В. Пачурину за помощь в проведении работы

Список литературы:

1. Пачурин, Г.В., Кузьмин, Н.А. Эксплуатационные свойства штампуемых листовых сталей // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 5-1. – С. 31-36.

2. Pachurin, G.V., Filippov, A.A. Economical preparation of 40X steel for cold upsetting of bolts // Russian Engineering Research. – 2008. – Т. 28, № 7. – Р. 670–673.
3. Пачурин Г.В., Гуцин А.Н. Повышение эксплуатационной долговечности металлоизделий технологическими методами // Вестник машиностроения. – 2007. - №6. – С. 62-65.
4. Pachurin, G.V. Ruggedness of structural material and working life of metal components // Steel in Translation. 2008. №3. Т. 38. – Р. 217-220.
5. Пачурин, Г.В. Структурная повреждаемость и сопротивление усталости латуни Л63 // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 3-1. – С. 22-27.
6. Пачурин Г.В. К вопросу о гипотезах коррозионно-усталостного разрушения металлов и сплавов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 3-1. – С. 28-34.
7. Пачурин Г.В. Роль структуры поверхности в коррозионной усталости деформированных металлических материалов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1.
8. Пачурин Г.В. Коррозионная долговечность изделий из деформационно-упрочненных металлов и сплавов: Учебное пособие. 2-е изд., доп. СПб.: Издательство «Лань», 2014. 160 с.
9. Пачурин, Г.В. Долговечность пластически деформированных коррозионно-стойких сталей // Вестник машиностроения. 2012. № 7. – С. 65-68.
10. Пачурин Г.В. Повышение эксплуатационной долговечности нержавеющей сталей технологическим упрочнением // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2-2. – С. 28-32.

ВЛИЯНИЕ СДВИГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СПЛАВА Cu-Cr-Zr

Шаньгина Д.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shanginadaria@mail.ru

НИТУ «МИСИС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, г. Москва, Россия

Среди дисперсионноупрочняемых материалов низколегированные сплавы на основе меди представляют особый интерес, ввиду их повышенной прочности, усталостной долговечности, превосходной тепло- и электропроводности, жаропрочности, деформируемости и износостойкости [1,2]. Такое сочетание свойств обуславливает их применение в качестве электродов контактной сварки, теплообменников и контактных проводов для токосъемников. Применение интенсивной пластической деформации (ИПД) может дополнительно повысить прочность этих сплавов путем формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, как это было показано на медных сплавах после двух наиболее распространенных методов ИПД – равноканального углового прессования (РКУП) [3,4] и кручения под высоким давлением (КВД) [5].

Таким образом в настоящей работе проведено исследование влияния КВД на структуру, прочность, электропроводность и износостойкость низколегированного дисперсионноупрочняющего сплава на основе системы Cu-Cr-Zr.

Материалом исследования в работе был выбран сплав Cu-0,7%Cr-0,07%Zr. После горячего прессования сплав подвергали кручению под высоким давлением при комнатной температуре с $P=6$ ГПа при $N=15$ (оборотов) на образцах диаметром 20 мм в «лунке» глубиной 1 мм. Для исследования термической стабильности упрочнения и процессов старения сплав после деформации нагревали в интервале температур от 50 до 600 °С с шагом 50 °С и выдержкой один час при каждой температуре. В каждой точке проводили измерение микротвердости и электросопротивления. Испытания на износ проводили при комнатной температуре в условиях сухого трения по схеме "штифт-диск" со скоростью $0,1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и пути трения 200 м.

На Рис. 1 представлены зависимости микротвердости и электропроводности от температуры старения сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr. КВД приводит к повышению микротвердости с 0,98 до 2,2 ГПа, по сравнению с исходным состоянием. Такая высокая прочность обусловлена формированием ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерен/субзерен 155 нм (Рис. 2). При этом электропроводность сплава в процессе КВД уменьшается практически в 2 раза (с 67 до 32% IACS) и достигает значений, характерных для сплава после закалки [6]. В низколегированных дисперсионноупрочняющих медных сплавах основной вклад в уменьшение электропроводности

вносят атомы легирующих элементов в твердом растворе, в то время, как влияние деформационных дефектов (дислокаций, границ зерен и вакансий) менее существенно. Поэтому, подобное поведение может свидетельствовать о деформационно – стимулированном растворении частиц Cr и Cu₅Zr и создании пересыщенного твердого раствора.

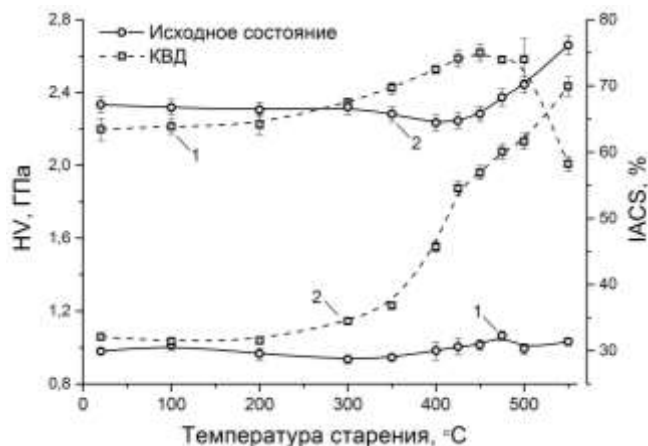


Рис. 1. Зависимость микротвердости (1) и электропроводности (2) от температуры старения сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr

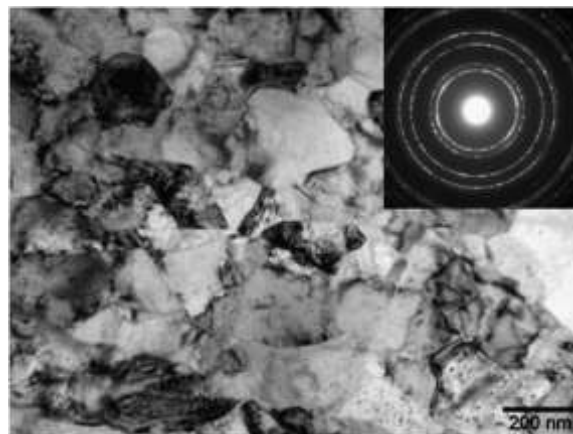


Рис. 2. Структура сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr после КВД

Данное предположение подтверждает поведение сплава при нагреве. Так, в исходном состоянии в сплаве не наблюдается упрочнения в ходе старения. Увеличение электропроводности при нагреве выше температуры 450 °С вероятнее всего обусловлено более полным распадом твердого раствора, а также процессом возврата после старения сопровождающимся растворением частиц Cr меньше критического размера и ростом более крупных частиц [7]. В сплаве после КВД наблюдается процесс старения при нагреве в диапазоне температур 350 – 500 °С, сопровождающийся распадом пересыщенного твердого раствора с выделением частиц Cr и Cu₅Zr, что приводит к одновременному увеличению микротвердости (до 2,62 ГПа) и электропроводности (до 62%IACS).

Результаты исследования механических свойств при растяжении согласуются с данными микротвердости (Табл.). Так, КВД приводит к увеличению пределов текучести и прочности в 3,7 и 2,9 раз, соответственно. При этом уровень относительного удлинения до разрушения остается на достаточно высоком уровне (18,7 %). Последующее старение приводит к дополнительному увеличению пределов текучести и прочности на 40 и 24 %, соответственно.

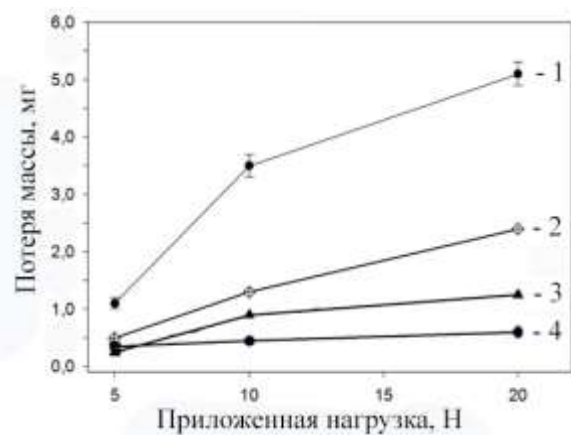


Рис. 3. Зависимость интенсивности износа от нагрузки сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии (1), после старения при 450 °С (2), КВД (3), КВД и старения при 450°С (4)

Таблица.
Механические свойства при растяжении сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr после различных обработок

Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
Исходное состояние	159	240	45,3
Исходное состояние+старение при 450 °С (1 ч)	198	277	35,6
КВД	584	696	18,7
КВД+ старение при 450 °С (1 ч)	824	861	14,7

На рис. 3 приведены результаты испытаний на трение образцов сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr после различных обработок. Потеря массы увеличивается с повышением приложенной нагрузки. Образец в исходном состоянии обладает наименьшей износостойкостью во всем диапазоне приложенных нагрузок. Дополнительное старение при 450 °С приводит к уменьшению потери

массы в 2 раза (при 20 Н). КВД приводит к повышению износостойкости и уменьшает зависимость потери массы от приложенной нагрузки. Наилучшие свойства были показаны в сплаве после КВД и старения при 450 °С. В данном состоянии потеря массы минимальна среди рассмотренных случаев (0,6 мг при 20 Н) и она практически не изменяется с изменением нагрузки.

Таким образом, применение КВД и последующего старения позволяет значительно повысить прочность и износостойкость сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr при достаточном уровне электропроводности.

Благодарность. Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и ведущего научного сотрудника, к.т.н. Бочвар Н.Р. при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-38-50134 и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №14.А12.31.0001).

Список литературы:

1. G. Purcek, H. Yanar, O. Saray, I. Karaman, H.J. Maier. *Wear*. 311 (2014) 149-158.
2. Q. Liu, X. Zhang, Y. Ge, J. Wang, J.-Z. Cui. *Metall. Mater. Trans. A* 37 (2006) 3233 – 3238.
3. S. Watanabe, R. Monzen, K. Tazaki. *J Mater Sci*. 43 (2008) 813-819.
4. A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa, V.I. Kopylov. *Acta Mater*. 50 (2002) 1639-1651.
5. Y.T. Zhu, T.C. Lowe, T.G. Langdon. *Scr. Mater*. 51 (2004) 825 – 830.
6. D.V. Shangina, N.R. Bochvar, M.V. Gorshenkov, H. Yanar, G. Purcek, S.V. Dobatkin. *Mater. Sci. and Eng. A* 65 (2016) 63–66.
7. А.К. Николаев, А.И. Новиков, В.М. Розенберг. *Хромовые бронзы*. М.: Металлургия, 1983. 176 с.

Секция 10.
Перспективные полимерные
материалы и композиты на их
основе

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ АРМИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Валуева М.И.

Россия, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, valigmashir@mail.ru

Более 80 % инновационных решений в ведущих видах экономической деятельности базируется на внедрении новых материалов и технологий их производства [1].

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) сегодня являются неотъемлемой частью разработок сложных технических систем, позволяя создавать аэродинамически эффективные, прочные, легкие конструкции авиационной техники [2]. ФГУП «ВИАМ» в соответствии с «Стратегическими направлениями развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» проводит работы по созданию и изучению ПКМ нового поколения [3].

В настоящее время все большую долю в конструкциях авиационной техники занимают углепластики [4]. Так, впервые в отечественной практике предусматривается широкое (60-70%) применение ПКМ нового поколения разработки ФГУП «ВИАМ», в том числе – углепластиков, при производстве мотогондолы двигателя ПД-14 самолета МС-21, что при сохранении необходимого уровня упруго-прочностных характеристик позволит существенно снизить массу конструкции [3].

В литературе представлены данные исследований по разработке молниезащитных покрытий на основе структурных компонентов ПКМ, которые могут входить в расчетную силовую схему конструкций из углепластиков [4]. Положительные результаты в данном направлении получены, в частности, при проведении модификации углеродными наночастицами – фуллеренами и астраленами [4, 5]. Принципиально новый путь повышения безопасности и надежности эксплуатации авиационной техники – применение информкомпозиатов на основе углепластиков [6].

Углеродные волокна (УВ) – особый класс полимерных материалов. Технологии получения углеродных волокнистых материалов (УВМ) и углепластиков получили свое развитие в связи с острой потребностью ракетно-космической, авиационной и другой специальной техники в новых материалах с уникальными свойствами. Достоинства УВМ заключаются в сочетании высокой прочности, химической и термической стойкости, электропроводности, низкой плотности [7 – 9].

Введение в состав ПКМ непрерывных волокон способствует повышению прочности и жесткости композиционных материалов (КМ) в направлении оси волокна в несколько десятков раз по сравнению со свойствами материала монолитной формы при одном и том же химическом составе [10]. Отличительными особенностями волоконноупрочненных КМ являются высокие значения модуля упругости и прочности, низкая плотность, возможность контроля жесткости, термического расширения и электропроводности, высокая стойкость к коррозии и высокотемпературной ползучести, возможность создания интеллектуальных материалов [10].

В целях развития направления по волоконноупрочненным КМ в рамках данной работы проводится сравнительное исследование по изучению свойств ПКМ, армированных типовыми и новыми марками УВ. Объектами исследования являются углеродные жгуты (стандартные, высокопрочные, высокомодульные, с различным количеством килофиламентов (3К, 6К, 12К, 24К)), микропластики, препреги и углепластики на их основе.

Наработка микропластиков и экспериментальных образцов препрегов на основе УВ-жгутов проводится на намоточном станке (Рис. 1а) с использованием полимерных связующих растворного и расплавного типа. Величина наноса связующего составляет 36 – 42 %.

В работе применяются российские эпоксидные связующие разработки и производства ФГУП «ВИАМ». Для получения образцов углеродных микропластиков использовано растворное связующее марки ЭДТ-69Н ($T_g = 125$ °С, $T_{\text{отверждения}} = 90 - 140$ °С [11]). В качестве полимерной матрицы для получения препрегов углепластиков использовано расплавное связующее марки ВСЭ-1212 ($T_g = 187$ °С, $T_{\text{отверждения}} = 160 - 180$ °С [11]).

Установлено, что лимитирующими технологическими факторами, определяющими качество получаемых образцов микропластиков, являются скорость намотки и степень натяжения УВ-жгута. Технологическое варьирование содержания связующего при получении препрегов может быть реализовано регулированием шага намотки. По результатам исследования подобран технологический режим получения экспериментальных образцов препрегов углепластиков на основе новых марок УВ.

После отработки технологии, в зависимости от необходимого объема и характеристик партии, препреги могут быть произведены на промышленных установках производительностью 150 (Рис. 1б) и 500 тыс. м/год (Рис. 1в) [11]. Результаты работы послужат основой для разработки НТД.



Рис. 1 а) Станок для получения микропластиков и препрегов Microsam MDW 100/2S-2 (Македония);
 б) Пропиточная линия для производства однонаправленных препрегов шириной до 600 мм Coatema LS-11 (Германия);
 в) Пропиточная линия для производства препрегов на основе углеродных лент и тканей шириной до 1200 мм Coatema BL-2800 (Германия) [12]

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13 «Полимерные композиционные материалы (ПКМ)» по проблеме 13.2 «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [3].

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность начальнику лаборатории ФГУП «ВИАМ» к.т.н. Гуляеву И.Н., начальнику сектора ФГУП «ВИАМ» к.т.н. Сидориной А.И.

Список литературы:

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: Сб. информационных материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра //Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
4. Гуляев И.Н., Гуняева А.Г., Раскутин А.Е., Федотов М.Ю., Сорокин К.В. Молниезащита и встроенный контроль для конструкций из ПКМ //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.05.2016).
5. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
6. Федотов М.Ю. Концепции создания и тенденции развития интеллектуальных материалов (обзор) //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 71–80.
7. Xiaosong Huang Fabrication and properties of carbon fibres //Materials. 2009. №2. P. 2369–2403.
8. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. М.: НОТ. 2009. 380 с.
9. Варшавский В. Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский В. Я. 2005. 496 с.
10. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2013. №2. Ст. 5. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.05.2016).
11. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2013. №4. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.05.2016).
12. Раскутин А.Е., Соколов И.И. Углепластики и стеклопластики нового поколения //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2013. №4. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.05.2016).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Васильев А.П.

Россия, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, gtvar@mail.ru

Введение. Разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) работающих в условиях Арктики является одним из приоритетных задач современного полимерного материаловедения. Среди полимеров выдерживающих перепады температур и агрессивные среды политетрафторэтилен (ПТФЭ) считается наиболее перспективным материалом. В то же время исходный ПТФЭ имеет высокий износ и ползучесть, что ограничивает широкое применение в подвижных узлах техники. Устранение недостатков осуществляется наполнением ПТФЭ, позволяющим расширить диапазон рабочих параметров. Модификация ПТФЭ происходит путем трансформации надмолекулярной структуры полимера под действием наполнителя.

Таким образом, для получения высокотехнологических материалов эксплуатируемых в экстремальных условиях необходимо изучение влияния наполнителей на структуру полимерной матрицы и их взаимосвязь с эксплуатационными свойствами.

Материалы и методы исследования. В качестве полимерной матрицы использовали ПТФЭ марки ПН (средний размер частиц 46-135 мкм), производство ОАО «ГалоПолимер», Россия. Наполнителем служил модифицированное углеродное волокно (УВ) марки «Белум», производства ОАО «Светлогорск Химволокно», Беларусь.

Физико-механические характеристики определяли по стандартной методике (ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 4651-2014) на универсальной испытательной машине «AUTOGRAF» («Shimadzu AGS-J», Япония). Триботехнические характеристики исследовали по стандартной методике (ГОСТ 11629-75) на трибомашине UMT-3 (SETR, США). Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре ARL X'TRA («ThermoFisherScientific», Швейцария). Плотности ПТФЭ и ПКМ на его основе определяли гидростатическим методом по ГОСТ 15139-69. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определяли степень кристалличности ПКМ. Объемную долю кристалличности ПТФЭ и ПКМ определяли по методике, описанной в работах Rae P. J., Tsenoglou C. J. [1, 2].

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований физико-механических свойств и триботехнических характеристик и плотности ПТФЭ и ПКМ модифицированных углеродными волокнами приведены в табл. 1

Таблица 1.

Физико-механические и триботехнические характеристики и плотность ПТФЭ и ПКМ

Образец	σ_p , МПа	ε_p , %	E_p , МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	ρ , г/см ³	I , кг/ч $\times 10^{-6}$	f
ПТФЭ исходный	20 \pm 1	325 \pm 20	440 \pm 30	16 \pm 1	2,15	≥ 78	0,22
ПТФЭ+1 мас.% УВ	19 \pm 1	351 \pm 20	453 \pm 30	19 \pm 1	2,15	2,86	0,16
ПТФЭ+2 мас.% УВ	18 \pm 1	340 \pm 20	481 \pm 30	20 \pm 1	2,14	1,69	0,17
ПТФЭ+3 мас.% УВ	18 \pm 1	315 \pm 20	581 \pm 30	22 \pm 1	2,13	0,67	0,21
ПТФЭ+4 мас.% УВ	19 \pm 1	298 \pm 20	528 \pm 30	23 \pm 1	2,12	0,62	0,21
ПТФЭ+5 мас.% УВ	20 \pm 1	297 \pm 20	554 \pm 30	24 \pm 1	2,10	0,51	0,22

где: σ_p — предел прочности при растяжении; ε_p — относительное удлинение при разрыве; E_p — модуль упругости из испытания на предел прочности при растяжении; $\sigma_{сж}$ — прочность на сжатие при 10% деформации; ρ — плотность; I — скорость массового изнашивания; f — коэффициент трения.

В табл. 1 показано, что деформационно-прочностные свойства ПКМ независимо от содержания УВ остаются на уровне исходного полимера. Модуль упругости и прочность при сжатии материалов повысились при введении УВ в ПТФЭ. С увеличением содержания УВ плотность композитов снизилась. Модификация ПТФЭ углеродными волокнами повышает износостойкость ПКМ с увеличением содержания наполнителя. При малом степени наполнения (1-2 мас.%) ПТФЭ износостойкость ПКМ увеличивается до 46 раз, коэффициент трения снижается относительно исходного полимера. Дальнейшее введение наполнителя до 5 мас.% в ПТФЭ приводит к снижению скорости массового изнашивания до 152 раз, при сохранении коэффициента трения на уровне исходного полимера.

В целях оценки влияния углеродных волокон на надмолекулярную структуру ПТФЭ и объяснения подобных изменений физико-механических свойств и триботехнических параметров ПКМ проведены термодинамические и структурные исследования. Методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии определены степени кристалличности, рассчитана объемная доля кристаллической фазы ПТФЭ и ПКМ. Полученные данные исследований представлены в табл.2.

Таблица 2.

Сравнение степени кристалличности методами РСА и ДСК и объемная доля кристалличности ПТФЭ и ПКМ

Образец	$\alpha_{РСА}, \%$	$\alpha_{ДСК}, \%$	$f_c^v, \%$
ПТФЭ исходный	63,7	42,4	41,5
ПТФЭ+1 мас.% УВ	64,1	39,6	43,4
ПТФЭ+2 мас.% УВ	68,1	41,4	45,0
ПТФЭ+3 мас.% УВ	68,3	40,2	49,6
ПТФЭ+4 мас.% УВ	67,4	39,6	50,0
ПТФЭ+5 мас.% УВ	68,9	36,8	52,7

где: $\alpha_{РСА}$ – степень кристалличности по методу РСА; $\alpha_{ДСК}$ – степень кристалличности по методу ДСК; f_c^v – объемная доля кристалличности.

Структурные исследования показали, что степень кристалличности ПКМ определенная по методу РСА повышается с увеличением содержания УВ в ПТФЭ. Объемная доля кристалличности композитов, рассчитанная из плотности, с увеличением содержания наполнителя повышается. Известно [3], что повышение степени кристалличности ПКМ происходит вследствие увеличения доли структурно-активной поверхности наполнителя, на которой протекают процессы кристаллизации полимерной матрицы, приводящие к снижению скорости массового изнашивания и сохранению физико-механических свойств материалов. Методом ДСК показано снижение степени кристалличности композитов при введении УВ относительно исходного ПТФЭ, что объясняется, снижением объемной доли полимера, дающего тепловой эффект.

Заключение. Разработаны перспективные триботехнические материалы с высокими прочностными и триботехническими характеристиками. Исследования показали, что наполнение ПТФЭ модифицированным УВ значительно повышает износостойкость при сохранении коэффициента трения и деформационно-прочностных свойств на уровне исходного полимера. Результаты степени кристалличности методом РСА хорошо согласуется с объемной долей кристалличности ПКМ в зависимости от степени наполнения. Полученные материалы могут применяться в качестве деталей ответственных узлов трения машин работающих в условиях сухого трения и значительных перепадах температур.

Автор выражает благодарность научному руководителю Охлопковой А.А., д.т.н., профессору каф. ВМС и ОХ, ИЕН, СВФУ, а также Стручковой Т.С., к.т.н., доценту каф. ВМС и ОХ, ИЕН, СВФУ и всему коллективу УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов», СВФУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания Минобрнауки РФ 11.512.2014/К от 18.07.14

Список литературы:

1. Rae P. J., Dattelbaum D. M. The properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression //Polymer. – 2004. – Т. 45. – №. 22. – С. 7615-7625.
2. Tsenoglou C. J., Pavlidou S., Papaspyrides C. D. Evaluation of interfacial relaxation due to water absorption in fiber–polymer composites //Composites science and technology. – 2006. – Т. 66. – №. 15. – С. 2855-2864.
3. Гоголева О. В., Петрова П. Н., Майер А. Ф. Изучение влияния терморасширенного графита на свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена.// Вестник Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления. - 2015. - № 2. - С. 23-29.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГАЗОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ

Григорьева Е. А.

*Россия, ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН,
raraavis171009@rambler.ru*

Актуальной проблемой является разложение синтетических полимерным материалам после использования. Поведение материалов при воздействии на них условий окружающей среды: механических нагрузок, влаги, света, микроорганизмов, зависят от их структуры. Для придания способности к биоразложению предлагается изменить характер структуры за счёт введения газообразующего агента и природных мелкодисперсных наполнителей в исходный полимер.

Для получения образцов газонаполненного синтетического полимера с биодеструктурируемыми компонентами были приготовлены композиции на основе гранулированного полиэтилена низкой плотности марки 15803-020 и газообразователя - гидроцераола марки Hydrocerol VIF в виде порошка. Были изготовлены композиции в виде порошка с содержанием гидроцераола 0%, 1%, 3%, 5%, 10%, 15%. Из пяти композиций были выбраны две: с содержанием гидроцераола в составе исходных веществ 5 и 15%. В эти композиции были добавлены природные добавки (древесная мука трёх фракций и крахмал) в количестве 15% масс.

У полученных газонаполненных образцов были исследованы особенности морфологии - размерные характеристики пор и их распределение методом оптической микроскопии на микроскопе марки Axio Imager Z2m Carl Zeiss (Германия) в Центре коллективного пользования ИБХФ РАН «Новые материалы и технологии». Был рассмотрен внешний вид поперечного среза образцов под микроскопом при пятидесятикратном увеличении.

На рис. 1 показана микрофотография среза образца с содержанием гидроцераола 1%.



Рис. 1 Внешний вид образца с содержанием гидроцераола 1% пятидесятикратном увеличении

Исходя из представления, что поры идеальной сферической формы, у каждой измерялись два диаметра и находился средний. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Размеры пор и ячеек

№	Состав исходной композиции	Средний диаметр пор, мм
1	ПЭ+1% гидроцераола	0,36
2	ПЭ+3% гидроцераола	0,42
3	ПЭ+5% гидроцераола	0,37
4	ПЭ+10% гидроцераола	0,48
5	ПЭ+15% гидроцераола	0,39
6	ПЭ+5%гидроцераола+15%древ. муки(0-80)	0,38
7	ПЭ+5%гидроцераола+15%древ. муки(0-140)	0,37
8	ПЭ+5%гидроцераола+15%древ. муки(0-200)	0,41
9	ПЭ+5%гидроцераола+15% крахмала	0,34
10	ПЭ+15%гидроцераола+15%древ. муки(0-80)	0,49
11	ПЭ+15%гидроцераола+15%древ. муки(0-140)	0,46
12	ПЭ+15%гидроцераола+15%древ. муки(0-200)	0,45
13	ПЭ+15%гидроцераола+15% крахмала	0,46

Из таблицы следует, что наименьшие по размеру поры наблюдаются у газонаполненных образцов с содержанием гидроцераола 1, 5 и 15%, у наполненных природными добавками композиций с содержанием гидроцераола 5%. На рис. 2 показано процентное распределение пор по размерам в образцах.

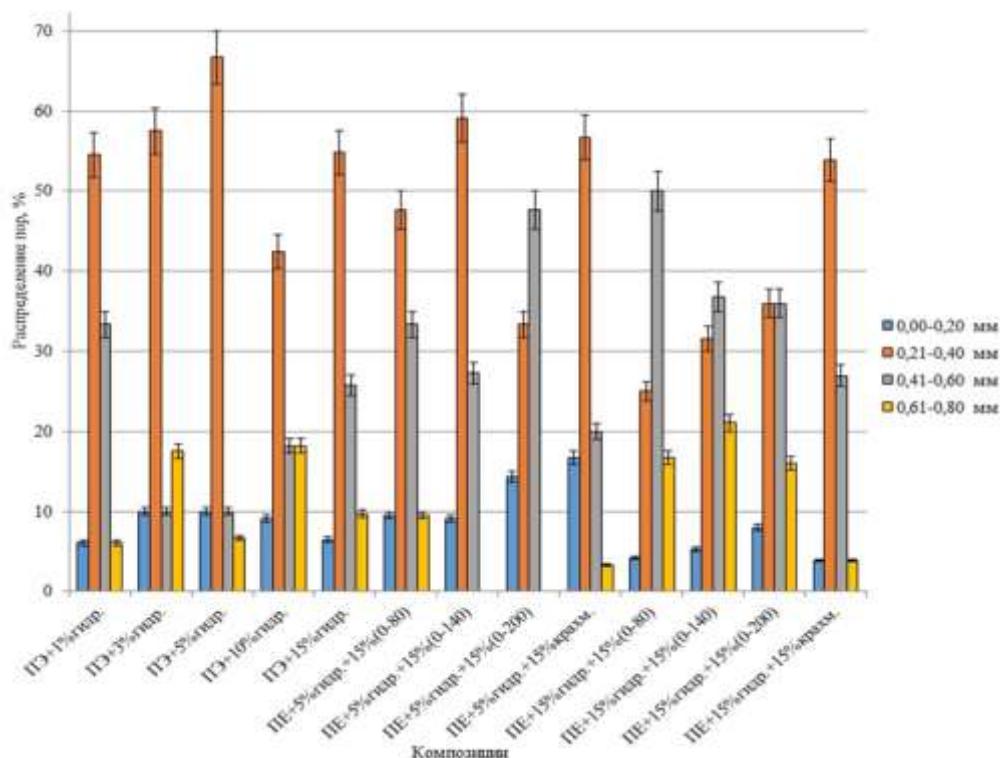


Рис.2 Распределение пор по размерам

Из рисунка видно, что в объёме материала размеры пор колеблются в пределах до 0,80 мм. Самыми многочисленными являются поры размером от 0,21 до 0,40 мм.

Анализируя внешний вид поперечного среза образцов под микроскопом при пятидесятикратном увеличении, можно отметить, что:

1. Изначально предполагалось, что газонаполненный полиэтилен имеет изолированные сферические поры (ячейки) в толще материала. Такая картина наблюдается в структуре полиэтилена с содержанием 1% гидроцера. По мере увеличения содержания гидроцера в полиэтилене число пор становится больше, а толщина стенки уменьшается. Правильная геометрическая форма пор искажается под давлением растущих пузырьков. Поры перестают быть изолированными, их стенки разрушаются, и закрытая пористая система переходит во взаимопроницающую (открытую). Поры, находящиеся у поверхности при разрушении стенок, начинают сообщаться с окружающей средой.

2. У материалов с природными добавками наблюдается большой разброс по размеру пор. Увеличение числа пор размером от 0,41 до 0,61 мм. На микрофотографиях срезов видно, что форма пор неправильная, большинство пор взаимопроницающие, частицы природного наполнителя явно затрудняют процесс газонаполнения. Образование пористой структуры зависит от рецептур композиций.

Выражение благодарности. Выражаю благодарность в проведении исследования сотрудникам ФГБУН «Институт Биохимической Физики им. Н. М. Эмануэля» РАН д. х. н. проф., Попову А. А., к. т. н. Ольхову, А. А., к. х. н. Хватову А. В., к. х. н. Колесниковой Н. Н.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СУЛЬФИДАМИ МЕТАЛЛОВ И ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III)

Исаева А.А.

Россия, Алтайский государственный университет, anastasya_isaeva_1993@mail.ru

Изучение свойств систем, содержащих наноразмерные объекты, интересно и важно с точки зрения как фундаментальной науки, так и практического применения таких систем и объектов в ряде новых технологий. Материалы, содержащие наночастицы, проявляют уникальные физико-химические свойства, такие как электрические, магнитные и спектральные, происходит повышение каталитической активности и активности в твердофазных реакциях [1]. Добавка частиц и волокон в

полимерные материалы – хорошо известный прием повышения физико-механических свойств полимеров, а также их огнестойкости. Замена многих металлических материалов на полимеры, армированные наночастицами, приводит в автомобилестроении к уменьшению массы автомобиля, снижению потребления бензина и вредных выбросов [2]. Композитные материалы, модифицированные наночастицами полупроводников, называемых квантовыми точками (КТ), могут использоваться в качестве трансформаторов излучения в линзах светодиодов, люминесцентных солнечных концентраторах, декоративных элементах и других материалах и устройствах [3]

Для получения оптически прозрачных композиций в качестве основы применяются акриловые полимеры, чаще полиметилметакрилат. В качестве полупроводниковых модификаторов используются халькогениды кадмия и других металлов. Активирование кристаллов сульфида кадмия ионами d-элементов оказывает влияние на его спектрально-люминесцентные свойства. Один из способов синтеза КТ – коллоидный синтез. В качестве источника сульфид-ионов используются сероводород или органические серосодержащие соединения, например, тиоацетамид. В этом случае, мономер является не только основой композиций, но и реакционной средой синтеза сульфидов, а также дисперсионной средой образующегося в процессе синтеза коллоидного раствора. С точки зрения получения материалов с необычными спектральными свойствами, интересны полимерные композиции, содержащие одновременно наночастицы полупроводников и люминесцирующие соединения лантаноидов. Полосы в спектрах поглощения и люминесценции таких композиций существенно отличаются по своей ширине и пиковой интенсивности. Люминесценция разных по природе модификаторов может проявляться одновременно или независимо в зависимости от длины волны возбуждающего излучения.

Цель работы – синтез и изучение спектральных свойств оптически прозрачного полиметилметакрилата, модифицированного $\text{Cd}(\text{Mn,Pb})\text{S}$ и ионами Eu (III).

Наночастицы сульфидов кадмия, марганца, свинца, а также структуры CdS/PbS и CdS/MnS получены методом коллоидного синтеза в среде метилметакрилата взаимодействием трифторацетатов металлов с тиоацетамидом при нагревании. После образования коллоидных растворов в композиции введен трифторацетат европия. По данным просвечивающей электронной микроскопии, коллоидные частицы сульфидов металлов имеют размер 3 - 7 нм. Они образуют сферические агрегированные структуры размером 40 нм и более, покрытые слоем комплексных соединений. Исходя из растворимости сульфидов, определяющей образование твердой фазы, высказано предположение, что коллоидные частицы, полученные взаимодействием солей кадмия и марганца с тиоацетамидом, представляют собой структуры типа «ядро-оболочка». Ядром является сульфид кадмия, оболочкой – сульфид марганца. Коллоидные частицы, полученные взаимодействием солей кадмия и свинца с тиоацетамидом, являются твердыми растворами.

Полимерные композиции синтезированы методом термической полимеризации метилметакрилата в блоке по методике [4]. Для их синтеза в коллоидные растворы вводили пероксид бензоила и нагревали до вязкого состояния. Вязкими растворами заполняли стеклянные кюветы для дальнейшей полимеризации. Время полимеризации составляло до 24 часов. Макромолекулы ПММА оказывали стабилизирующее действие на частицы сульфидов металлов, что обеспечило оптическую однородность образцов. Также ПММА защищает модификаторы от химического взаимодействия с компонентами окружающей среды, позволяя сохранять спектральные свойства неограниченно долго [5].

Композиции ПММА: CdS имеют ярко-желтую окраску сульфида кадмия. При увеличении в составе композиций ПММА: $\text{Cd}(\text{Mn})\text{S}$ концентрации ионов марганца (II) окраска становится кирпично-красной, характерной для MnS . С увеличением концентрации ионов свинца (II) композиции ПММА: $\text{Cd}(\text{Pb})\text{S}$ приобретают желто-оранжевую окраску. Черная окраска сульфида свинца не проявляется. Композиции, содержащие в качестве сомодификатора ионы европия (III), имеют светло-желтую окраску. В полимерной композиции частицы распределены более равномерно. Это связано с разрушением агрегатов частиц и комплексов на их поверхности при нагревании в процессе полимеризации. Светопропускание композиций при длинах волн >500 нм достигает 92 %.

Далее были зарегистрированы спектрально-люминесцентные свойства полученных полимерных композиций:

1. В спектре люминесценции CdS в полимерной матрице наблюдается полоса с максимумом в области 424 нм. Ее появление связано с дефектами в объеме кристаллической структуры сульфида кадмия. Сложная интенсивная полоса с максимумом в области 620 нм связана с дефектами на поверхности кристаллов CdS . Положение данной полосы в спектре зависит от многих факторов,

включая длительность термической обработки композиции в процессе полимеризации, вида и концентрации активаторов и т.д.

2. При введении в состав композиции ионов свинца (II) и увеличении их концентрации максимум полосы «поверхностной» люминесценции претерпевает батохромный сдвиг в область до 750 нм. При введении в состав композиции ионов марганца (II) положение максимума сохраняется независимо от его концентрации.

3. Интенсивность люминесценции композиций, при малых концентрациях ионов свинца и марганца в качестве активаторов CdS, увеличивается, проходит максимум, затем уменьшается. Полоса батохромно смещается.

4. В качестве объяснения изменений в спектре люминесценции CdS можно рассматривать результирующее действие ряда факторов - структуры сульфидов; особенностей при формировании поверхности частиц, размера частиц и т.д. Действие этих факторов определяются составом матрицы, сольватацией поверхности частиц молекулами растворителя (полимера), комплексообразованием на поверхности частиц, внедрением в объем кристаллов CdS и в состав поверхности атомов большего радиуса (Pb^{2+}), различной растворимостью сульфидов и т.д.

5. В спектрах композиций ПММА: Cd(Mn,Pb)S:Eu(III), кроме широких полос люминесценции CdS, зарегистрированы узкие полосы люминесценции европия (III). Взаимное влияние люминофоров проявляется в смещении максимумов спектральных полос. В спектрах возбуждения люминесценции зарегистрированы соответствующие сложные полосы. Четыре наиболее интенсивных полосы люминесценции европия (III) наблюдаются на фоне широкой полосы люминесценции сульфида кадмия. Их появление обусловлено $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~598 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~620 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (~656 нм) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (~702 нм) переходами 4f- электронов европия (III).

Литература:

1. Юрков Г. Ю. Научные основы получения новых композиционных функциональных материалов на основе металлсодержащих наночастиц d-элементов и полимерных матриц (полиэтилена и политетрафторэтилена) и исследование их физических и химических свойств : автореф. дис. ... докт. техн. наук : 05.17.06. Саратов, 2009. 50 с.

2. Мазуренко В. В., Руденко А. Н., Мазуренко В. Г. Наночастицы, наноматериалы, нанотехнологии: учебное пособие. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 102 с.

3. Готовцева Е. Ю., Бирюков А. А., Светличный В.А. Стабильность и спектрально-люминесцентные свойства дисперсий наночастиц CdS и ZnS, синтезированных в различных растворителях // Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. Т. 56. № 3. С. 32 – 37.

4. Пат. РФ № 2561287 С1. Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М. Способ получения прозрачных металлсодержащих полимеризуемых композиций. Опубл. 27.08.2015. Бюл. № 24.

5. Смагин В.П., Мокроусов Г.М. Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. 258 с.

Выражаю благодарность научному руководителю - Смагину В. П., д.х.н., проф. кафедры техносферной безопасности и аналитической химии Алтайского государственного университета, а также за помощь в проведении исследований ряда композиций А.А. Бирюкову, к.х.н., старшему научному сотруднику СФТИ им. акад. В.Д. Кузнецова (г. Томск) и Н.С. Ереминой, к.х.н., старшему научному сотруднику НИЛ ХРЗЭ ТГУ (г. Томск).

ОБЪЕМНЫЕ ТЕКСТИЛЬНЫЕ ПРЕФОРМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Караваев Р.Ю.

Россия, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации, Россия, Москва, romankaravaev@yandex.ru

Реферат. В настоящее время применение технологии изготовления ПКМ с использованием текстильных (плетёных и тканых) преформ освоено рядом зарубежных компаний, и находит применение как в аэрокосмической, так и гражданской промышленности. Такие ПКМ характеризуются значительным сопротивлением к расслаиванию и удару, высокими усталостными показателями, высокой устойчивостью к разнонаправленным нагрузкам.

Оценка развития аэрокосмической промышленности и анализ современного рынка полимерных композиционных материалов (ПКМ) свидетельствуют о необходимости создания новых высокотехнологичных материалов, свойства которых должны обеспечивать ряд специфических параметров, таких как точное соответствие производимого изделия заданной внешней форме, устойчивостью к деформационным разнонаправленным нагрузкам, изотропность или, наоборот, при необходимости, градиентность свойств, снижение массы конструкций при сохранении высоких эксплуатационных свойств.

Одним из путей решения данной задачи является применение при производстве новых ПКМ технологии пропитки связующим собранных в пакет предварительно созданных заготовок - преформ из сухих армирующих волокон, расположение нитей которых выполнено на основе предварительных расчетов заданных свойств путем математического моделирования, изготовленных способами плетения или ткачества [1].

Плетёные преформы представляют собой полуфабрикат в виде «мягкого рукава», ткани или многослойной оплётки оправки, при необходимости, переменного диаметра. Угол укладки волокна здесь варьируется примерно от 25° до 75° в зависимости от плотности самой преформы с возможностью ввода «нулевой» нити. Тканые же преформы представляют собой трёхмерный «прообраз» будущего изделия, но имеющий угол укладки волокна $0 - 90^{\circ}$. Материал для изготовления таких преформ может быть любым: высокопрочное углеродное волокно, стекловолокно, волокно природного происхождения, например, льняное.

Использование стандартных технологий изготовления конструкций сложного профиля является непростой задачей по причине сложности раскроя заготовок препрегов (в случае применения препреговой технологии) и необходимости применения ручной выкладки в зонах сложных переходов. Использование же текстильных преформ (первую очередь преформ, выполненных методом плетения), которые характеризуются высокой подвижностью нитей и способны создавать криволинейные поверхности сложной формы (рис. 1), позволяет решать эту задачу значительно проще, обеспечивая возможность автоматизации процесса [2].



Рис. 1. Изготовление образца обшивки самолёта из ПКМ на основе плетёных преформ (EADS Deutschland Corporate Research Centre).

Использование плетёных преформ при производстве ПКМ делает возможным изготовление материалов разнообразных геометрических форм и размеров, и за одну операцию получать изделие с заданными параметрами (длина, ширина, толщина). Получаемые материалы обладают такими физико-механическими характеристиками, как значительное сопротивление к расслаиванию, повышенным сопротивлением к повреждениям, улучшенным сопротивлением к удару, высокими усталостными показателями, значительной прочностью вблизи отверстий и крепёжных элементов, высокой устойчивостью к разнонаправленным нагрузкам. Для этого способа изготовления ПКМ характерны сокращение цикла изготовления сложнопрофильных деталей, снижение производственных расходов за счет механизации процесса и уменьшения доли ручного труда, возможность применения в серийном производстве [3,4].

Область применения плетёных преформ уже достаточно широка, всё большее количество зарубежных компаний осваивают этот процесс и внедряют его в собственное производство. Наиболее традиционными и характерными областями применения таких материалов являются как аэрокосмическое и оборонное машиностроение, так и ряд гражданских отраслей промышленности.

Основные потребители плетёных преформ за рубежом – лидеры авиастроения, такие как General Electric Aircraft Engines, Snecma, Boeing (рис. 2), Airbus.

Здесь данная технология используется при производстве элементов мотогондолы авиадвигателя, стрингеров, лонжеронов, шпангоутов, лопастей винтов, различных корпусных элементов и многого другого. В ракетостроении освоено производство корпусов ракет (рис. 3), в

машиностроении – опорные элементы крыши и бамперов, колёсные диски (BMW и Mercedes), топливные баки и баллоны высокого давления. В разработке находятся технологии производства автомобильных рам и прицепов, в строительстве перспективно использование плетёных преформ в конструкциях мостов, опор линий электропередач и освещения



Рис. 2. Применение плетёных преформ при изготовлении элементов фюзеляжа Boeing 787 Dreamliner (компания A&P Technology).



Рис. 3. Применение плетёных преформ при изготовлении фюзеляжа ракет (компания Fiber Innovations).

Чрезвычайно перспективно использование и тканых преформ при производстве различных изделий авиационного назначения. В отличие от плетёных объёмных преформ, которые представляют собой многослойную структуру, изготовление преформ методом ткачества позволяет создавать реальную трёхмерную структуру. Здесь два или более набора нитей (основа и уток) переплетаются между собой, образуя ткань. Образование третьей оси осуществляется подачей дополнительных нитей основы и утка в направлении приращения толщины.

В настоящее время существуют два основных подхода к объёмному ткачеству, определяющихся выбором станка для производства преформы: это широкие ткацкие станки («широкое» ткачество) или лентоткацкие («узкое» ткачество). Эти станки, в свою очередь, подразделяются на челночные и бесчелночные ткацкие станки.

Наиболее оптимальными, для получения цельнотканых объёмно армирующих преформ, являются челночные лентоткацкие станки. При челночном ткачестве уточная нить является непрерывной. Она разворачивается на краю изделия и идет в следующий зев. Поэтому тканое изделие получается полностью сформированным и стянутым единой бесконечной уточной нитью. Челночное ткачество, благодаря развороту непрерывной уточной нити, позволяет формировать сложные цельнотканые трехмерные изделия с вертикальными или наклонными краями (стенками).

Изделия на основе объёмных тканых преформ могут иметь как округлые, так и четкие граненые формы и выступающие элементы или углубления достаточно сложной геометрической формы, с вертикальными или наклонными поверхностями.

В настоящее время консорциумом General Electric и Snecma осваивается производство двигателя LEAP-X, для которого разработаны и сертифицированы композитные лопатки вентилятора на основе трёхмерной тканой преформы [5,6]. Результаты этих испытаний подтвердили их работоспособность.

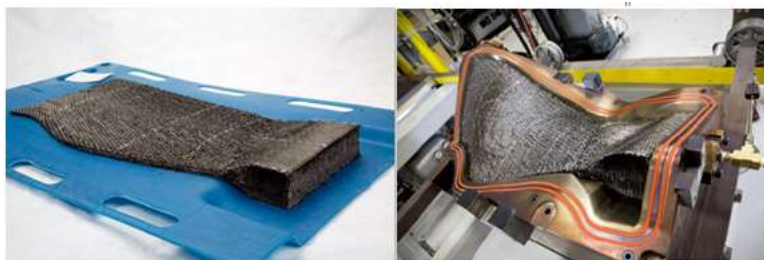


Рис. 4 Этапы производства разработанной лопатки двигателя LEAP-X.

О перспективности метода объёмного ткачества говорит то, что изготовление высоко и сложно нагруженных деталей из ПКМ для авиационных двигателей, элементов конструкций, стрингеров и шпангоутов планера и других элементов конструкций затруднительно, а в ряде случаев невозможно без применения объёмных армирующих структур. На рис. 5 показана объёмная тканая преформа корпуса и крыльчатки соответственно и преформа элемента конструкции.

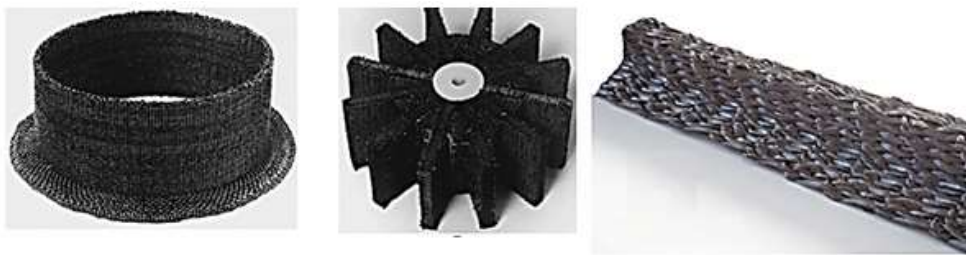


Рис. 5 Примеры трёхмерных преформ: корпус, крыльчатка, элемент конструкции

Таким образом, использование в современном, наукоёмком производстве объёмно-армирующих преформ приводит к получению изделий с заданными физико-механическими свойствами, уменьшению трудоёмкости и стоимости изделий из ПКМ, с перспективой автоматизации производства. Развитие и применение данных решений в высокотехнологичных отраслях российской промышленности позволит придать дополнительный импульс для изготовления новых образцов техники.

Список использованной литературы:

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
2. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Коган Д.И., Белинис П.Г., Лукьяненко Ю.В. Применение объёмно-армирующих преформ при изготовлении изделий из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 35–39.
3. Guoquan Tao, Zhen Guo Liu, MingYun Lv and SiSi Chen. Research on Manufacture and Test of Advanced Composite Material Flange// The Open Mechanical Engineering Journal, 2011, 5, p.87-96.
4. Michael McClain, Jonathan Goering. Overview of Recent Developments in 3D Structures // ICCM 17, 3D Textiles & Composites, 27-31 July 2009, Edinburgh, UK
5. J. G. Morene. Albany International Investor Presentation. USA, 2013.
6. F. Stig. 3D-woven Reinforcement in Composites. Stockholm, Sweden, 2012.
7. Сироткин О.С., Литвинов В.Б., Токсанбаев М.С., Базаев Е.М., Лаврис Е.В., Еремкин Д.И. Композитная лопатка вентилятора с многослойным армирующим материалом. // Патент № 2384749 (РФ) от 20.03.2010г., Бюл.№8. – 0,41 п.л.

Выражение благодарности. Научный руководитель: к.х.н. Донецкий Кирилл Игоревич, начальник сектора лаборатории «Технологии и производства полимерных композиционных материалов» ФГУП «ВИАМ»

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДЕФОРМАТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МОТОГОНДОЛАХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Курносов А.О.

Россия, ФГУП «ВИАМ», aokurnosov@yandex.ru

Объем применения полимерных композиционных материалов в конструкции планера ряда самолетов в настоящее время превышает уже 50% по весу и 80% по площади, выходящей на внешний контур. Так, разработанная ОАО «Авиадвигатель» конструкция мотогондолы двигателя ПД-14, предусматривает широкое (более 60% масс.) применение полимерных композиционных материалов (ПКМ), обеспечивающих снижение веса конструкции при сохранении требуемых упруго-прочностных характеристик. Условия работы материалов, степень ответственности узлов и действующие на детали нагрузки различны, это требует разработки и внедрения ряда новых материалов, обеспечивающих ресурсное проектирование и изготовление деталей авиационного двигателя.

Современные ПКМ требуют высококачественных связующих, обеспечивающих самые высокие характеристики при снижении затрат на производство изделия и соблюдении требований экологических стандартов и принципов «Зеленой химии». В ВИАМ разработано высокодеформативное эпоксидное связующее ВСЭ-1212 расплавного типа, не содержащее в своем

составе органических растворителей, что позволяет минимизировать образование газообразных продуктов в процессе формования, и тем самым снизить пористость ПКМ и повысить упруго-прочностные характеристики [1, 2]. Благодаря отказу от работы с экологически опасными растворителями снижается количество выделяемых в атмосферу вредных веществ.

На основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 разработан ассортимент препрегов стекло- и углепластиков с минимальным разбросом содержания связующего, отличающегося от номинального не более чем на 2%. Следует отметить, что созданное в ВИАМ производство препрегов является первым сертифицированным производством препрегов в РФ [2].

В рамках общей квалификации разработанных стекло- и углепластиков (ВПС-48/7781, ВКУ-39, ВКУ-29, ВКУ-25) проведены всесторонние исследования прочностных и эксплуатационных характеристик материалов после воздействия различных температур, повышенной влажности, а также агрессивных сред. Анализ свойств разработанных ПКМ показал, что данные материалы обладают высоким уровнем физико-механических и эксплуатационных характеристик, устойчивы к воздействию неблагоприятных эксплуатационных факторов, технологичны, а также являются конкурентоспособными на мировом рынке [2,3].

Стеклопластик ВПС-48/7781 используют при изготовлении узлов реверсивного устройства, воздухозаборника и корпуса переднего мотогондолы двигателя ПД-14, а также в качестве изолирующего слоя в зоне контакта металл-углепластик [3]. При изготовлении деталей конструкционного назначения, в том числе створок капота, обтекателя пилона и узлов реверсивного устройства применяют углепластики ВКУ-39, ВКУ-29, а также углепластик марки ВКУ-25 предназначенный для автоматизированной выкладки.

Список литературы:

1. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).
2. Раскутин А.Е., Соколов И.И. Углепластики и стеклопластики нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).
3. Курносое А.О., Мельников Д.А., Соколов И.И. Стеклопластики конструкционного назначения для авиастроения //Труды ВИАМ. 2015. №8 (viam-works.ru).

Выражение благодарности. Научному руководителю, заместителю начальника НИО «Полимерные композиционные материалы нового поколения» ФГУП «ВИАМ» к.т.н. Раскутину Александру Евгеньевичу, а также начальнику лаборатории «Полимерные композиционные материалы на основе стеклянных наполнителей» к.т.н. Соколову Игорю Иллиодоровичу.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА НАНОЧАСТИЦАХ АЛЮМИНИЯ

Литвин В.С.

Россия, Институт ядерных исследований РАН, vlitvin@inr.ru

Методами малоуглового рентгеновского (МУРР) и нейтронного (МУРН) рассеяния исследованы образцы высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и дисперсного алюминия с оксидным покрытием на поверхности частиц. Как правило, подобные материалы изготавливают путем смешивания наночастиц и полимера, при этом возникает проблема однородности материала. Данные материалы получены методом Пуем полимеризации газообразного этилена на поверхности наночастиц алюминия, активированной катализатором. Этот метод позволяет получить более однородный материал. Данные материалы являясь диэлектрическими, обладают высокой теплопроводностью. Наполнитель — смесь микронных и наноразмерных частиц алюминия в соотношениях, приведенных в таблице. Содержание наполнителя в композите — 70-78 % об.

№	Содержание Al в композите, об.%	Соотношение нано- и микрочастиц Al (об. %)
77	78	40 : 60
76	74	30 : 70
78	70	38 : 62

Структура композитов была исследована методом малоуглового рентгеновского рассеяния на установке «АМУР-К» в ИК РАН и методом малоуглового рассеяния нейтронов на установке «ЮМО» на импульсном реакторе «ИБР-2» в ОИЯИ (г. Дубна). Из полученных спектров малоуглового рассеяния (рис. 1) с помощью программы «PolyMix» были получены распределения по размерам наночастиц. Установлено, что средний размер наночастиц алюминия в композитах составляет 70 нм для образца с 74%-ным содержанием алюминия и соотношением нано- и микрочастиц 30:70, 60 нм для образца с 78%-ным содержанием алюминия и соотношением 40:60, 50 нм – для 70%-ного содержания алюминия и соотношения 38:62. Левая часть кривых имеет ярко выраженную степенную зависимость (прямая в дважды логарифмическом масштабе). Показатели степени -3.3 для нейтронного и -3.8 для рентгеновского рассеяния. Данные показатели степени свидетельствуют о наличии фрактальной структуры, образованной предположительно наночастицами алюминия. Различия в показателях степеней могут быть вызваны тем, что рентгеновское излучение рассеивается преимущественно на алюминии, тогда как нейтроны — на углеводе, входящем в состав полиэтилена, который, вероятно, также наноструктурирован.

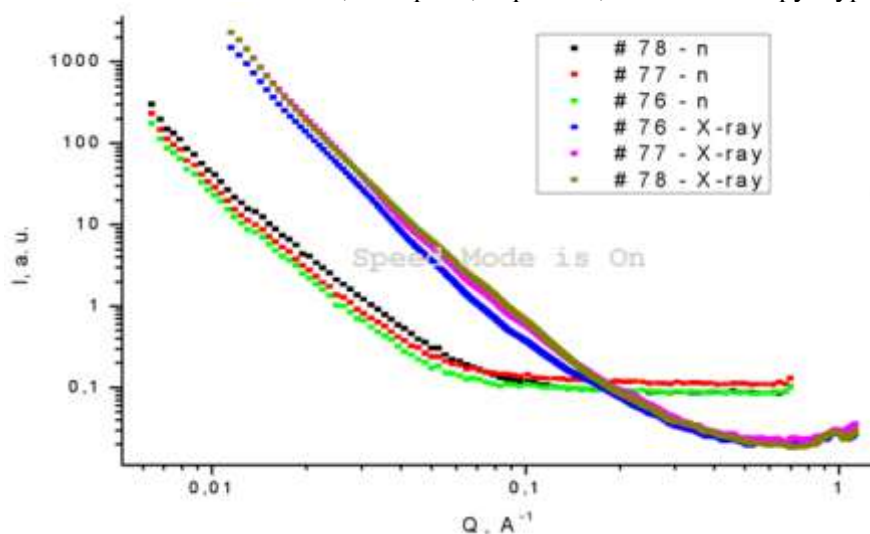


Рис. 1. Спектры нейтронного (черный, красный, зеленый) и рентгеновского (синий, сиреневый, коричневый) малоуглового рассеяния.

Благодарности. Автор выражает благодарность Садыкову Р.А. (ИЯИ РАН), Новокшоновой Л.А., Кудиновой О.И. (Институт химической физики РАН), Волкову В.В. (Институт кристаллографии РАН), Кузнецову С.П. (Физический Институт РАН) и Авдееву М.В. (Объединенный Институт ядерных исследований).

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ РЕНИЯ $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ

Литвинова Ю.М.

Россия, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, СО РАН, litvjm@gmail.com

В последние годы наблюдается интерес к самособирающимся системам из предварительно созданных строительных блоков. Данные системы открывают простой путь к конструированию соединений с заданной размерностью и физико-химическими свойствами для создания технологически важных материалов. Тетраэдрические халькоцианидные кластерные анионы рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [1, 2] являются удобными строительными блоками, благодаря большому количеству амбидентатных разнонаправленных цианидных групп. В сочетании с катионами d - и f -металлов данные кластерные анионы могут выступать как объемные жесткие фрагменты для сборки циано-мостиковых координационных полимеров с различной архитектурой и физико-химическими свойствами. Включение катионных комплексов лантанидов в структуру получаемых координационных полимеров на основе кластерных анионов может придать магнитные и люминесцентные свойства материалам на основе этих соединений. Было показано, что

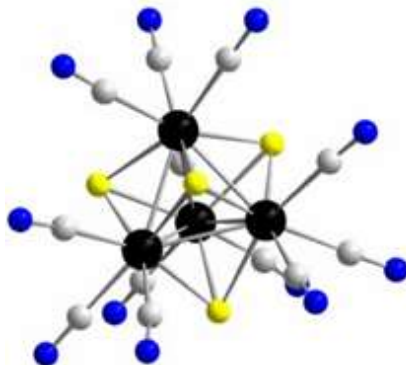
присутствие органических молекул в системе $\text{Ln}^{3+}/[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ влияет на структуру и размерность полученного координационного полимера [3]. Целью нашей работы является синтез координационных полимеров, включающих кластерный анион рения $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$, катионы лантанида Ln^{3+} и N-донорный лиганд. В качестве лиганда был выбран 1,10-фенантролин. Нами был получен ряд координационных полимеров, содержащих кластерный анион, и катионные комплексы РЗЭ с 1,10-фенантролином. Большая часть соединений представлена соединениями цепочечной структуры, однако также получена серия соединений с достаточно редкой «лестничной структурой»:

$$\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{S}_{3.36}\text{Te}_{0.64}(\text{CN})_{12}]\}0.25\text{H}_2\text{O}$$

и

$$\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O} \quad (\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}).$$

В данных соединениях парамагнитные димерные катионные фрагменты $[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$ изолированы друг от друга диамагнитными кластерными анионами, что делает данные соединения перспективными с точки зрения молекулярного магнетизма. Также были получены соединения со слоистыми структурами, исследование их физико-химических свойств ведется на данный момент.



1. Laing, M., Kiernan, P.M., Griffith, W.P. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977, **7**, 221.
2. Mironov, Y.V., Virovets, A.V., Artemkina, S.B., Fedorov, V.E. Journal of Structure Chemistry, 1999. **40**, 313.
3. Litvinova, Y.M., Kuratieva, N.V., Gayfulin, Y.M., Logvinenko, V.A., Andreeva, A.Y., Korotaev, E. V., Mironov, Y.V. Polyhedron 2015, **102**, 27.

Выражение благодарности: д.х.н. Миронов. Ю.В., к.х.н. Гайфулин Я.М.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00013).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Молоков М.В.

*Россия, Геленджикский центр климатических испытаний филиал ФГУП ВИАМ,
maksim.molokov.591@mail.ru*

В настоящее время для исследования вязкоупругих свойств полимерных композиционных материалов часто используется метод динамического механического анализа, который позволяет количественно определить механические характеристики и температуру стеклования при осциллирующей нагрузке в зависимости от температуры. Температура стеклования является важнейшей характеристикой аморфных полимерных материалов. В работе представлены результаты измерения полимерных композиционных материалов после воздействия внешних факторов методом ДМА. Данный метод используется для исследования воздействия климата на полимерные композиционные материалы (ПКМ), режимов обработки на структурные изменения древесины, водно-щелочных растворов на системы гелькоут-стеклопластик, а также для исследования влияния наполнителя на свойства эпоксидного полимера. Для точной оценки термомеханических свойств полимерного материала необходимо учитывать влияние влаги. Для этого необходимо проводить термомеханические испытания полимерных образцов в 3 состояниях:

- увлажненное – образцы выдерживаются в воздухе при температуре 60 °С с относительной влажностью 98 ± 2 % до стабилизации массы;
- сухое – образцы высушены при 60 °С до стабилизации массы;

- мгновенное – образцы без контроля содержания влаги.

Для образцов эпоксидов, находящихся в 3 состояниях – увлажненном, мгновенном и сухом, определены температуры стеклования по минимуму производной динамического модуля упругости dE'/dT и максимуму динамического модуля потерь E'' (рис. 1).

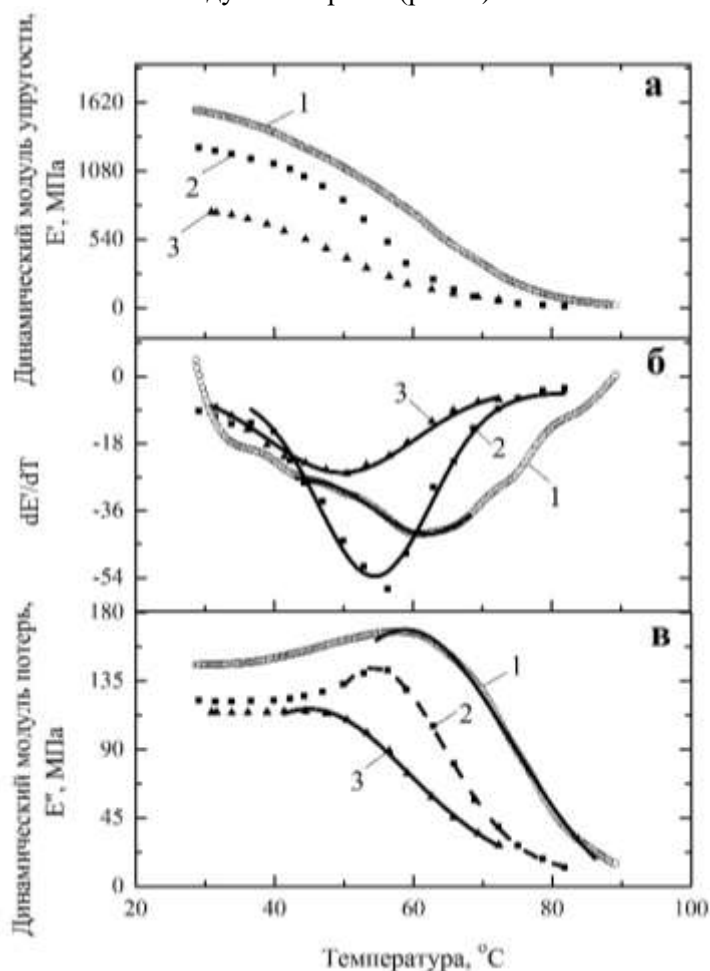


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля упругости (а), температурной производной динамического модуля упругости (б), модуля потерь (в) образцов эпоксидов в 3 состояниях: 1 – образец без контроля содержания влаги, 2 – увлажненный образец при температуре 60 °C до стабилизации массы, 3 – высушенный образец при 60 °C до стабилизации массы.

В табл. 1 приведены полученные значения температуры для образцов, состоящих на 75% из эпоксидной смолы ЭД-20 и 25% разбавителя Этал-1. Изменение температуры стеклования в образцах обусловлено пластифицирующим действием влаги.

Таблица 1.

Температура стеклования образцов эпоксидов в 3 состояниях.

Материал	Состояние	Tg(dE'/dT), °C	Tg(E''), °C
ЭД-20+Этал-1 25%	сухое	61	58,8
	мгновенное	54,4	54,3
	увлажненное	49,7	44,9

Для проведения измерений полимерных композиционных материалов методами динамического механического анализа использован обратный крутильный маятник и многофункциональная установка Netzsch DMA 242C.

- Методы ДМА чувствительны к изменению свойств полимеров при климатическом старении, при введении наполнителей, при температурной обработке и термовлажностном воздействии.
- Температурные зависимости dE'/dT и E'' аппроксимируются гауссовой функцией распределения и позволяют определять температуру стеклования с высокой точностью.
- Метод позволяет получить информацию об изменении механических характеристик (модуля упругости, модуля потерь) для исследования вязкоупругих свойств материалов в зависимости от времени, температуры и частоты при различных осциллирующих нагрузках.

Выражаю слова благодарности своему научному руководителю, заместителю начальника ГЦКИ ВИАМ, профессору Олегу Владимировичу Старцеву за оказанную помощь в постановке исследований.

ПЛЁНКИ ИЗ ЧАСТИЧНО СШИТОГО КРАХМАЛА С ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ

Рогаткина Е.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, marsella09@mail.ru

При операциях по восстановлению костной ткани возникает необходимость использования биорезорбируемых (растворяющихся) мембран, препятствующих прорастанию мягких тканей в полость костного дефекта. Такие мембраны должны быть биосовместимы с тканями организма и биорезорбируемы. Обычно в качестве материала для биорезорбируемых мембран используют полилактиды и их сополимеры, а также коллаген животного происхождения. Однако скорость биорезорбции полилактидов существенно ниже по сравнению со скоростью образования костной ткани *de novo*, а мембраны из коллагена обладают недостаточной прочностью вследствие высокой скорости их биодеградации.

Крахмал является биосовместимым и биорезорбируемым в организме природным полисахаридом, обладающим плёнообразующими свойствами. Основной проблемой использования подобных материалов в качестве мембран является высокая скорость их набухания в водной среде с последующей растворимостью. Чтобы уменьшить растворимость крахмальной пленки и сделать ее более стабильной в водной среде, обычно проводят химическое сшивание полисахаридных цепей различными би- и полифункциональными соединениями, например, триметафосфатом натрия, оксихлоридом фосфора, лимонной кислотой, фосфатами кальция и др.

Известно, что проведение реакции образования фосфатов кальция в водной среде в присутствии полимеров имеет свои особенности. Продукт реакции, его дисперсность и морфология во многом определяются концентрацией и природой гидрофильных групп полимера, а также их взаимодействием с поверхностью растущей частицы фосфата кальция. Добавление в крахмальные пленки фосфатов кальция позволят повысить прочность пленок.

Для получения плёнок использовали картофельный крахмал. Для получения сшитых пленок крахмала в исходный водный раствор крахмала добавляли раствор лимонной кислоты или 40%-й водный раствор глиоксала. Для получения композиционных материалов ФК синтезировали по реакции осаждения *in situ* в растворах крахмала в результате взаимодействия растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония при температуре 60°C; соотношение Ca/P составляло 1; 1,5; 1,67 при pH реакционной смеси 5; 7; 9, соответственно. Требуемое pH смеси создавали, добавляя 10%-ный водный раствор аммиака.

Для уменьшения способности крахмальных пленок к набуханию и увеличению их стабильности было проведено химическое сшивание двухосновным глиоксалем и трехосновной лимонной кислотой.

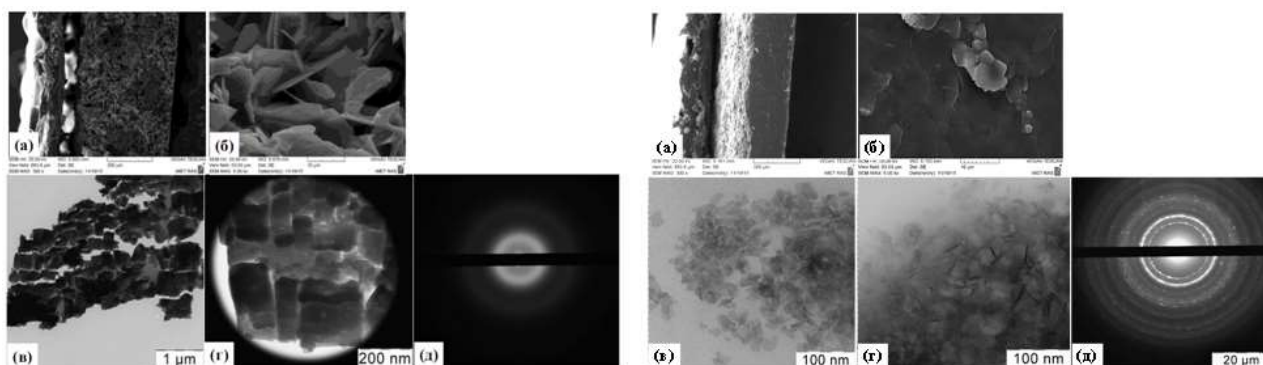
У сухой пленки сшитой ЛК модуль упругости намного выше (в 10 раз), чем у увлажненной. Модуль напряжения больше в два раза, а разрывное удлинение меньше в 6 раз.

Методом РФА установлено, что при соотношении Ca/P=1 и pH=5 в растворах крахмала концентрации 2 и 4 масс.% образуется однофазный ФК – дикальцийфосфат дигидрат ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ДКФД). В случае использования исходных реагентов в соотношении Ca/P = 1,5 и 1,67, при pH 7 и при pH 9, соответственно, происходило формирование одинаковых продуктов реакции.

Увлажненная пленка, содержащая 10% воды, более пластичная по сравнению с сухой плёнкой: разрывное удлинение увеличивается в 3 и более раз, по сравнению с сухой пленкой, но из-за увеличения пластичности снижается максимальное напряжение и модуль упругости (в 10 раз). Выполненные исследования показали перспективность сшивания крахмальных пленок лимонной кислотой и глиоксалем.

Показано, что фазовый состав продуктов реакции получения фосфатов кальция определяется соотношением Ca/P в исходных реагентах и pH среды. В качестве основных продуктов реакции были синтезированы ДКФД и АФК.

Микроструктура плёнки, содержащей ДКФД и АФК представлена на рис. 1:



Установлено, что введение фосфатов кальция в матрицу крахмала значительно снижает ее прочностные характеристики, однако композит крахмал-ДКФД обладает более высоким модулем упругости по сравнению с пленками крахмала, сшитыми глиоксалем и лимонной кислотой.

Полученные сшитые пленки из крахмала представляют интерес для использования их в качестве основы для получения полимер-минеральных биоактивных композитов.

Выражаю благодарность с.н.с. кафедры ВМС МГУ, к.х.н. Трофимчук Е.С. за проведение механических испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-03-00820

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СОРБЦИИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ПОЛИМЕРНОМ ХЕЛАТИРУЮЩЕМ ИОНООБМЕННИКЕ

Семенов А. М.

Россия, Воронежский государственный Университет, semenov@geophys.vsu.ru

Полимеры, имеющие сшитые структуры с развитой поверхностью, к которой ковалентно привиты фрагменты N-иминодиуксусной кислоты, представляют собой перспективные материалы для ионообменной хроматографии. В частности в [1] они применялись для селективного извлечения палладия из электролитов аффинажа серебра. Эти молекулы относятся к классу хелатов. Их амфотерность и комплексообразующие свойства открывают возможности использования этих материалов для разделения элементов, близких по химическим характеристикам

В монографии [2] представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия ряда двухзарядных катионов металлов с ионообменниками на основе N-метилиминодиуксусной кислоты. По экспериментальным результатам разными авторами были представлены различающиеся друг от друга ряды замещения.

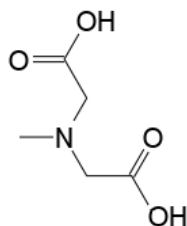


Рис. 1 Структурная формула N-метилиминодиуксусной кислоты

Целью настоящей работы явилось построение ряда замещения двухвалентных катионов по результатам квантово-химического расчета энергий связи этих катионов с молекулой N-метилиминодиуксусной кислоты в различных состояниях (катион, цвиттер-ион, одно- и двухзарядные анионы) в отсутствие воды и в присутствии одной и двух ее молекул. Расчеты проводились в программе Gaussian 09. При расчетах использовался метод B3LYP, базис для лиганда был выбран 6-31G(d,p), для металла - псевдопотенциальный базис SDD.

Энергия связи рассчитывалась по формуле:

$$-E_{адс} = E_{полн} - E_{мидук+вода} - E_{кат}$$

где $E_{\text{адс}}$ - энергия адсорбции, $E_{\text{полн}}$ — энергия системы (здесь и далее величина total energy возвращенная программой Gaussian), состоящей из N-метилиминодиуксусной кислоты, молекул воды и катиона металла, $E_{\text{мидук+вода}}$ - энергия системы, состоящей из N-МИДУК и воды, $E_{\text{кат}}$ - энергия катиона металла. Знак минус перед $E_{\text{адс}}$ в этой формуле соответствует положительной энергии адсорбции при условии, что полная энергия системы уменьшается в результате этого процесса.

Рассчитанные энергии связи ионов в вакууме привели к следующему ряду замещения: $\text{Be}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. Сопоставление этого ряда с экспериментальными показало, что полное согласие отсутствует для всех рядов, полученных разными авторами. Наиболее близкое согласие получается для ряда, показанного в работе [3]. Аналогичные расчеты энергий связи, проведенные с учетом водного окружения, не привели к изменению ряда замещения.

Научный руководитель — д. ф.-м. н, проф. Даринский Борис Михайлович.

Список литературы:

Лебедь А. Б., Маковская О. Ю., Скороходов В. И., Набойченко С. С., Мальцев С. К. // Химия в интересах устойчивого развития 2011 Т. 19 С. 535-540

Inamuddin, Luqman M. Ion Exchange Technology I. Theory and Materials. Springer Science+Business Media B.V., 2012., 550 p.

Tremillon B. // Fresenius' Zeitschrift fur analytische Chemie, 1968, vol. 236, pp. 472-498

ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ АМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Тесакова М. В.

Россия, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, mvt@isc-ras.ru

Электроактивные полипорфириновые пленки могут быть получены различными методами, в том числе и методом циклической вольтамперометрии [1]. Интерес к исследованию полипорфириновых материалов вызван в связи с большим количеством потенциальных применений в различных областях таких, как преобразование и хранение энергии [2], создание фоторезисторов и химических сенсоров [3], в электрокатализе, благодаря их электрокаталитической активности в различных реакциях, таких как восстановление O_2 [4], NO [5] или окисление спиртов [6] и тиолов [7] и т.д.

Полимерные покрытия на электроде получают либо путем нанесения предварительно полученного полимера, либо путем полимеризации мономера непосредственно на поверхности электрода. Последний подход является более привлекательным, так как можно легко контролировать толщину, проницаемость и электропроводность полученной полимерной пленки, регулированием экспериментальных условий электрохимической полимеризации [8, 9].

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства и проведена электрополимеризация медных комплексов аминокзамещенных тетрафенилпорфинов: $\text{Cu}_{5,10,15,20}$ -тетраakis(4'-аминофенил)порфина, $\text{Cu}_{5-(4'-аминофенил)-10,15,20}$ -трифенилпорфина в дихлорметане и изучены физико-химические свойства осажденной на электроде полипорфириновой пленки.

Исследование электрохимических свойств и электрополимеризацию медных комплексов аминокзамещенных тетрафенилпорфинов проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с помощью потенциостата P-30SM, фирмы Elins (г. Черноголовка). В качестве рабочих электродов использовали стержень из стеклогуглерода (Glassy Carbon, Siggradur), платиновую пластину и ИТО электрод. В качестве электрода сравнения использовали промышленный насыщенный каломельный электрод, который отделяли от основного объема раствора капилляром Луггина. Противоеlectродом служила платиновая проволока. Исследования электрохимических свойств порфиринов проводили в свежеприготовленных растворах дихлорметана с добавлением вспомогательного электролита (0.02 М тетрабутиламмония перхлората (ТВАР)). Концентрация исследуемого порфина составляла 10^{-3} моль/л. Перед проведением электрохимических измерений для удаления кислорода через раствор пропускали аргон в течении 40 минут, во время измерений аргон пропускали над раствором.

Для определения химического состава электрополимеризованных порфиринов использовали метод ИК-спектроскопии и электронные спектры поглощения. Морфологию поверхности полипорфиринов изучали методом атомно-силовой микроскопии. Полупроводниковые свойства полипорфириновых пленок оценивали методом фото-ЭДС.

На ЦВА при циклировании растворов порфиринов в дихлорметане наблюдаются пики, соответствующие окислительно-восстановительным процессам. В области отрицательных потенциалов наблюдается несколько пар пиков, соответствующие обратимым восстановительным процессам восстановления порфиринов с образованием π -анион радикалов и дианионов. В области положительных потенциалов на анодной ветви ЦВА наблюдаются пики, соответствующие необратимым окислительным процессам. В этой области потенциалов в результате электроокисления происходит электрополимеризация порфириновых метало-комплексов с образованием на электроде электропроводящей пленки.

По результатам исследований спектральными методами установлено, что электрополимеризация $\text{Cu}_5,10,15,20$ -тетракис(4'-аминофенил)порфина происходит в процессе электроокисления мономера через образование дигидрофеназиновых или феназиновых фрагментов. Для Cu_5 -(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина образование полипорфириновой пленки возможно через бета-положение пиррольного кольца одного порфирина и амино-группу другого порфирина. Электропроводность пленок, вероятно, обеспечивается за счет протекания редокс-процессов и допирования анионами фонового электролита.

На рис. 1 и 2 представлены АСМ изображения морфологии поверхности полипорфириновых пленок. Поверхность пленки *поли-CuT(4'-NH₂Ph)P* неоднородная, на поверхности отчетливо выражены игольчатые структуры размером около 20 мкм. Пленка, полученная электрополимеризацией Cu_5 -(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина, имеет на поверхности отчетливо выраженные, равномерно распределенные структуры неопределенной формы, размером 350-500 нм.

Для всех электрополимеризованных порфиринов на электроде из стеклоуглерода измерена величина фото-ЭДС, значения которой получены в 0.1 М растворе Na_2SO_4 . Положительный знак фото-ЭДС свидетельствует о полупроводниковых свойствах пленки р-типа. Отрицательный знак фото-ЭДС свидетельствует о том, что пленка на поверхности электрода обладает полупроводниковыми свойствами n-типа. Полученные полипорфириновые пленки обладают разным типом проводимости.

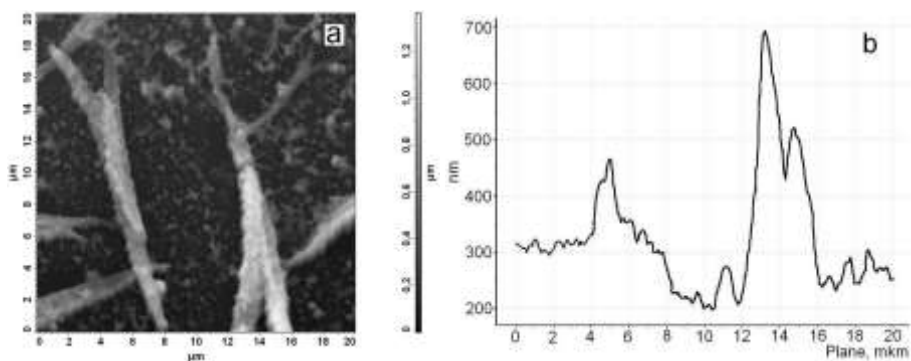


Рис. 1. АСМ-изображения *поли-CuT(4'-NH₂Ph)P* пленки, электроосажденной на ИТО электроде из раствора в дихлорметане, б – профиль поверхности пленки

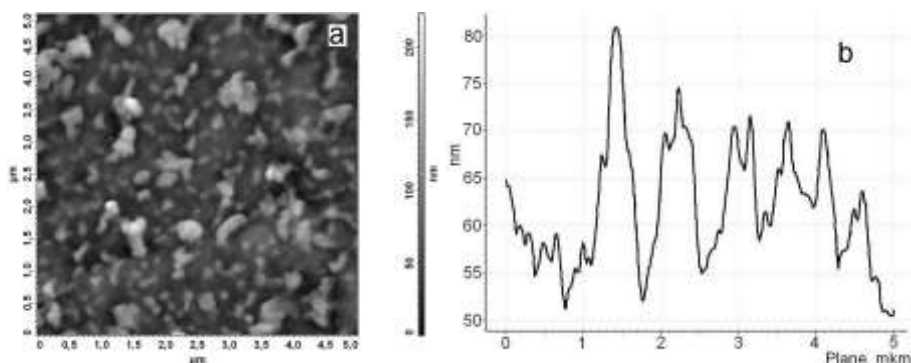


Рис. 2. АСМ-изображения *поли-Cu(4'-NH₂Ph)TPPhP* пленки, электроосажденной на ИТО электроде из раствора в дихлорметане, б – профиль поверхности пленки.

1. Ferreira L.M.C., Grasseschi D., Santos M.S.F., Martins P.R., Gutz I.G.R., Ferreira A.M.C., Araki K., Toma H.E., Angnes L. // *Langmuir*. 2015; **31**: 4351-4360.
2. Wróbel D. // *C. R. Chim.* 2003; **6**: 417-429.
3. Licht S., Myung N., Sun Y. // *Anal. Chem.* 1996; **68**: 954-959.
4. Buttry D.A., Anson F.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984; **106**: 59-64.
5. Pontie M., Lecture H., Bedioui F. // *Sens. Actuators B.* 1999; **56**: 1-5.
6. Ureta-Zañartu M.S., Berríos C., Pavez J., Zagal J., Gutiérrez C., Marco J.F. // *J. Electroanal. Chem.* 2003; **553**: 147-156.
7. Kimura M., Yamaguchi Y., Koyama T., Hanabusa K., Shirai H. // *J. Phorphyrins Phthalocyanines*. 1997; **1**: 309-313.
8. Durantini J., Morales G.M., Santo M., Funes M., Durantini E.N., Fungo F., Dittrich Th., Otero L., Gervaldo M. // *Org. Electron.* 2012; **13**: 604-614.
9. Jin G., Zhang Y., Cheng W. // *Sens. Actuators B.* 2005; **107**: 528-534.

Научный руководитель — д.х.н., проф. В. И. Парфенюк.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №15-43-03006 р_центр_а «Электрохимический синтез и характеристика тонкопленочных полупроводниковых материалов на основе производных тетрафенилпорфина»).

ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЧЕРНОГО ФОСФОРА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Загитова А.А.

Россия, ИФТТ РАН, azalzag@mail.ru

В последние годы в связи с повышенным интересом к двумерным материалам исследователи обратили внимание на фосфорен, моноатомный слой черного фосфора, который в отличие от графена имеет характерную «гофрированную» структуру [1]. Слоистый фосфор является прямозонным полупроводником р-типа, ширина запрещенной зоны которого может изменяться в пределах 0,3-2 эВ в зависимости от количества слоев. Также он проявляет анизотропные электронные, оптические, термические и механические свойства [1-4]. Одним из способов получения фосфорена является механическое отщепление от монокристалла фосфора. В данной работе рассматриваются процесс синтеза, атомная и электронная структура монокристаллов черного фосфора.

Кристаллы черного фосфора получали из красного фосфора в ячейке высокого давления. Размеры кристаллов зависели от давления и температуры синтеза, и оптимальными были подобраны условия $p=11$ ГПа и $T=860$ (880) °С. Съемку рентгенограмм качания кристаллов проводили на монокристалльном детекторе Oxford Diffraction с двухкоординатным CCD детектором. Исследование морфологии поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SUPRA 50VP, а атомной структуры методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) (OMICRON VT AFM XA) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Solver NT-MDT). Элементный состав приповерхностных слоев и электронная структура образцов исследовалась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре Kratos AXIS Ultra DLD.

Кристаллы фосфора имели орторомбическую сингонию, пространственная группа $Cmca$, параметры элементарной ячейки $a=3,313$ Å, $b=10,473$ Å и $c=4,374$ Å. Микроструктура скола образца показана на рис.1а. Гофрированная структура поверхности представлена на изображениях СТМ (рис.1б).

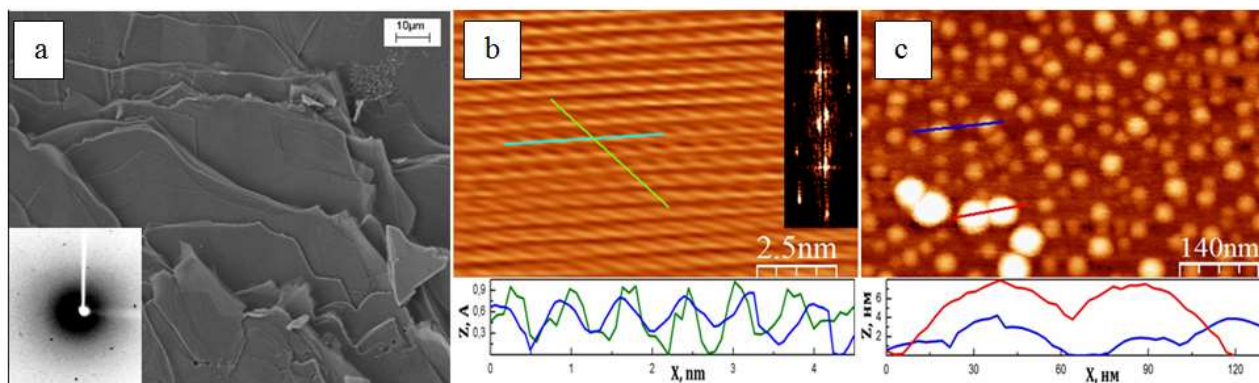


Рис. 2. а). СЭМ изображение образца (вставка: рентгенограмма качания). б) СТМ-изображение поверхности образца ($U_{bias}=0,6$ В, $I=100$ пА) (вставки: профили вдоль линий, Фурье-образ СТМ-изображения). в) АСМ-изображение окисленной поверхности Р (вставка: профили вдоль линий).

Были проведены исследования стабильности поверхности черного фосфора в атмосферных условиях. Для анализа сняты спектры РФЭС чистой поверхности, полученной травлением ионами аргона в условиях сверхвысокого вакуума, и поверхности образца, выдержанного в атмосферных условиях от нескольких часов до 100 дней. В РФЭС спектре чистого образца присутствует спин-орбитальный дублет ($P2p_{3/2}$ и $P2p_{1/2}$) с энергиями 131,1 и 130,2 эВ (рис. 2а). После выдержки образца на воздухе дублет сдвинулся в сторону более низких энергий связи на 0,25 эВ, величина спин-орбитального расщепления не изменилась, что согласуется с литературными данными [4]. Кроме того появился дополнительный пик при энергии 135 эВ, соответствующий оксидной форме фосфора P_2O_5 . На АСМ-изображении поверхности некоторых образцов, выдержанных на воздухе в течение нескольких дней, обнаружены островки высотой порядка 5 нм и шириной 50 нм (рис.1с), которые, согласно литературным данным, представляют собой окисленные участки поверхности фосфора [3].

Экспериментальное исследование электронной структуры валентной зоны проводилось методом РФЭС, на рис.2в приведены спектры валентной зоны для чистой и окисленной поверхности монокристаллов чёрного фосфора. В спектре чистого образца присутствуют особенности при энергиях 2,8, 5, 6,5, 11 и 14 эВ. Видно, что в спектре образца, выдержанного в атмосферных условиях, происходит подавление пиков (2,8, 5 и 6,5 эВ), соответствующих черному фосфору, и появляются особенности (в диапазоне от 5 до 12 эВ), относящиеся к окисленной форме фосфора с большей шириной запрещенной зоны.

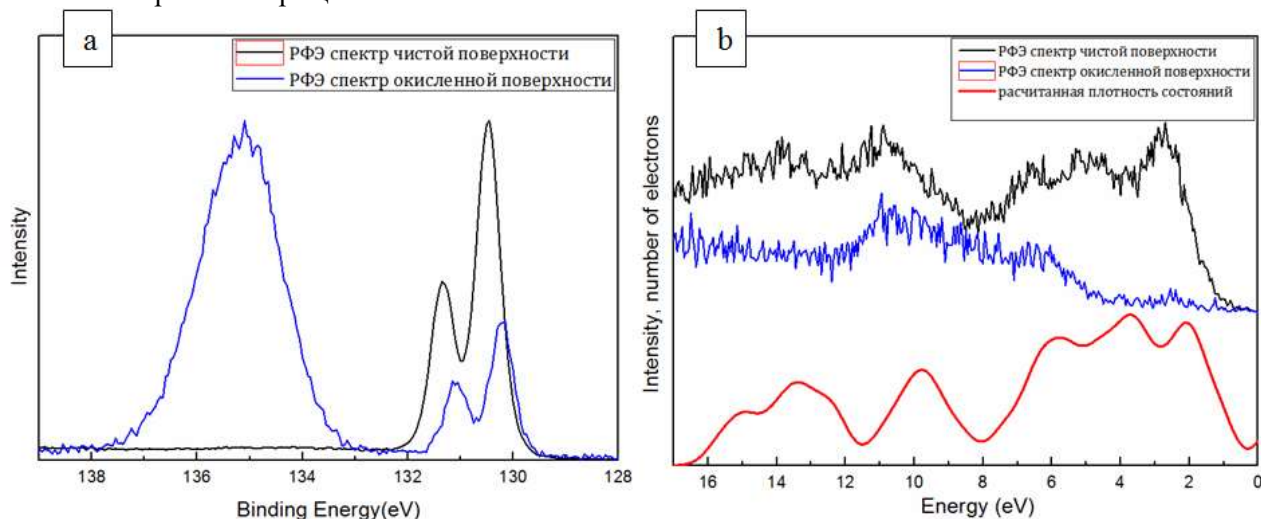


Рис. 2. а) Спектр P2p состояний фосфора после травления ионами аргона и после выдержки монокристалла при атмосферных условиях более 100 дней. б) РФЭС спектры валентной зоны чистого и окисленного фосфора и теоретический расчет плотности состояний

Представляло интерес сравнение экспериментальных данных с рассчитанной плотностью состояний для поверхности черного фосфора. Нижняя кривая на рис.2в представляет теоретический расчет методом теории функционала плотности. Согласно расчетам основной вклад в плотность состояний в диапазоне от 8 до 16 эВ дают 3s-состояния, а в диапазон от 1 до 8 эВ 3p-состояния

фосфора. Следует отметить, что качественно расчетные спектры плотности состояний хорошо согласуются с экспериментом.

В результате проведенных исследований были синтезированы монокристаллы черного фосфора и изучена электронная и атомная структура слоистой поверхности. Поверхность фосфора была устойчива к окислению в сверхвысоком вакууме (РФЭС, СТМ), на воздухе со временем (более 70-100 ч) образовывались оксидные островки (АСМ). Обнаруженные изменения в электронной структуре поверхности связаны с окислением поверхности образца. В дальнейшем планируется продолжить синтез монокристаллов, в том числе и с помощью газофазной реакции для получения более крупных монокристаллов фосфора, фосфорена и изучения их физических свойств.

Автор выражает благодарность С.И.Божко, А.М.Ионову, В.И.Кулакову, Р.Н. Можчилю, С.В. Чекмазову и А.С. Ксёнзу за выбор общего направления исследований и помощь в работе.

Список литературы:

1. H. Liu et al. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ASC Nano* 8, 4033-4041, 2014.
2. J. Qiao et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat. Commun.*, 5:4475, 2014.
3. J. Kang et al. Solvent Exfoliation of Electronic-Grade, Two-Dimensional Black Phosphorus. *ACS Nano*, 9 (4), pp 3596–3604, 2015.
4. M. T. Edmonds et.al. Creating a Stable Oxide at the Surface of Black Phosphorus. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(27):14557-62, 2015.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Просвирнин Д.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН

Проведен анализ технологий синтеза оксинитрида алюминия и получения компактов из него. При различных параметрах спекания получены образцы керамики. Представлены результаты исследований керамического композиционного материала из порошков Al_2O_3 и AlN . Проведён структурный анализ полученных материалов и дана оценка их прочностным и деформационным свойствам. Дана оценка перспективности применяемых методов получения прозрачных керамик на основе оксинитрида алюминия.

Автор выражает благодарность зав. лаб. 10 ИМЕТ РАН, д.т.н. Колмакову А.Г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 16-08-00815.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ИЗ РОССЫПЕЙ СЕВЕРО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Рахманова М.И.

*Россия, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
rakhmanova_m@mail.ru*

Объектом настоящего исследования методами фотолюминесценции (ФЛ), ИК и ЭПР спектроскопии послужили алмазы кубического габитуса с различной окраской из россыпей северо-востока Сибирской платформы. Изучено порядка 50 кристаллов. Из большинства образцов были изготовлены плоскопараллельные пластинки. Кристаллы имеют желто-зеленую, желтую и оранжевую окраску. Фотолюминесцентные исследования включали в себя регистрацию спектров при различных длинах волн возбуждения как целых образцов, так и пластинок. Как следует из ИК данных, часть изученных кристаллов алмаза содержат только А-центры (два атома азота, изоморфно замещающие углерод в соседних позициях структуры) и относятся к типу IaA по физической классификации алмазов. Помимо А-дефекта (пики 1282, 1215 cm^{-1}) в исследуемых кристаллах часто регистрируется С-дефект (одиночный атом азота, замещающий углерод в структуре) с основными линиями 1135, 1344 cm^{-1} . В большинстве кристаллов регистрируются оба эти центра. В части кристаллов присутствует спектр, пики которого не могут быть четко отнесены ни к одному из вышеупомянутых дефектов (пики 1135-1145 (Y-center), 1240, 1270, 1290-1295 and 1350-1380 cm^{-1})

[Hainschwang, 2012]. Также во всех кристаллах регистрируется линия 1332 см^{-1} , относящаяся к состоянию азота N^+ [Lawson et al. 1998] (Рис.1.). Методом ЭПР-спектроскопии во всех изученных кристаллах алмаза также было установлено присутствие одиночных атомов азота.

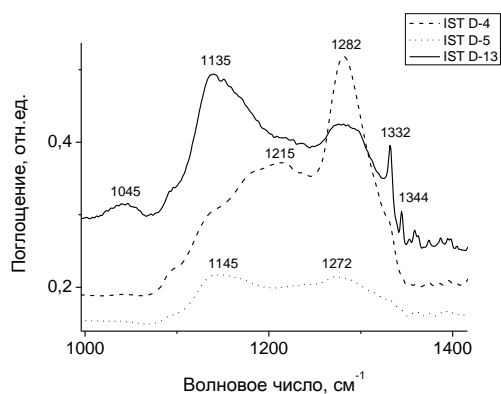


Рис.1. Спектры ИК-поглощения

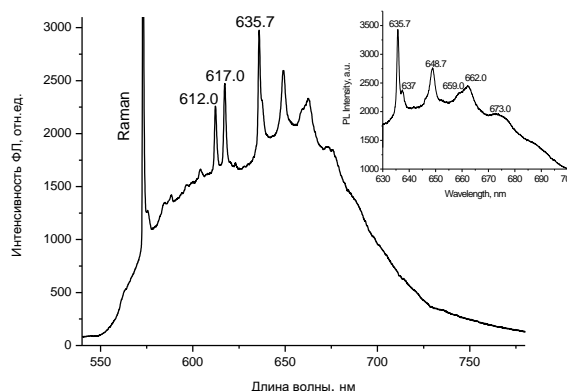


Рис.2. Спектр ФЛ кристалла алмаза кубического габитуса, $\lambda_{\text{возб}}=532\text{ нм}$

Спектры фотолуминесценции были записаны при температуре 80К с возбуждением длинами волн 313и 532 нм. Отличительной чертой спектров ФЛ всех изученных кубических кристаллов является присутствие двух интенсивных электронно-колебательных систем с близко расположенными бесфононными линиями – 635.7 и 637 нм (Рис.2).

Модель центра 637 надежно установлена и обусловлена одиночным атомом азота, изоморфно замещающим углерод и связанным с вакансией в структуре (NV^-). Центр 635.7 изучен достаточно слабо. В работе [Зудина и др, 2013] показано, что центр является классической электронно-колебательной системой, у которой спектры возбуждения и эмиссии являются зеркальными отражениями друг друга. Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что изучаемый дефект может являться центром окраски в алмазе.

В спектрах ЭПР наблюдается парамагнитный центр вблизи центральной линии сверхтонкой структуры донорного азота P1 и описывается спин-гамильтонианом с $S=1/2$ с параметрами $g_{zz} = 2.00263(5)$ ($g_{zz} \parallel [111]$), $g_{xx} = g_{yy} = 2.0090(5)$, СТС с одним атомом азота с параметрами $A_{xx} = 2.9(1)$ МГц, $A_{yy} = 2.9(1)$ МГц и $A_{zz} = 2.3(1)$ МГц и параметром квадрупольного взаимодействия $Q = 4(1)$ МГц. Константы СТС от атома азота близки к значениям для NV^- центра.

В результате проведенных исследований было установлено, что алмазы кубического габитуса с «желтой» окраской характеризуются набором оптических дефектов, которые проявляются в различной степени в зависимости от окраски кристаллов (от желтовато-зеленых до желтых и оранжевых разного тона).

Список литературы:

1. T. Hainschwang, E. Fritsch, F. Notari, B. Rondeau. A new defect center in type Ib diamond inducing one phonon infrared absorption: The Y center. *Diamond&RelatedMaterials* 21 (2012) 120–126.
2. S.C. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt, M.E. Newton. *J. Phys.:Cond. Matter* 10 (1998) 6171.
3. Я. Н. Зудина, С. В. Титков, А. М. Сергеев, Я. Г. Зудин. Особенности центров фотолуминесценции в кубических алмазах с различной окраской из россыпей северо-востока Сибирской платформы. *Записки российского минералогического сообщества ч. СXLII, М 4* 2013
4. Stoll, S, Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* 178. (2006) 42-55.

Автор благодарит д.ф.-м.н. В.А. Надолинного и О.П. Юрьеву за помощь при выполнении работы, а также Д.А. Зедгенизова за предоставление образцов. Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ №16-32-00126мол_а «Спектральные исследования примесного состава кубических и кубо-октаэдрических кристаллов алмаза из россыпей северо-востока Сибирской платформы».

Оглавление

СЕКЦИЯ 1.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 4

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАГНИТОТВЁРДОМ СПЛАВЕ 27X15K2MTC Александрова М.В.	5
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗ ZrN, СИНТЕЗИРОВАННОГО НИТРИДИЗАЦИЕЙ Zr Ашмарин А. А.	6
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ИСХОДНОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НА ДЕФЕКТНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА IN625-TiC, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ Балакирев Э.В.	7
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ КОМПОЗИТА МАНЕЛЬ + СТАЛЬ Беляков М.О.	8
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВЫХ ЛИГАТУР СОСТАВА AL-(SiC+Si₃N₄) ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Белянкина А.К.	10
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАББИТА B83, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ Быков П.А.	11
ИЗУЧЕНИЕ УСТАЛОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ Владиславская Е.Ю.	13
ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ И ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА УРОВЕНЬ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОКОБАЛЬТОВЫХ Fe-Cr-Co СПЛАВОВ Вомпе Т.А.	15
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛОВЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ Геров М.В.	16
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СПИНОВУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ ОДНОСТЕННЫХ УЛЬТРАКОРОТКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (0, 9) Глушков Г.И.	18
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ РЗМ НА ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Pd-Ru Горбунов С.В.	20
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ Гордеев И.С.	21
ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ КЛАССА IF Горкуша Д.В.	21
ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ПЫЛИ ПЛАВКИ МЕДИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ Грудинский П.И.	23
ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ ПРИМЕСЕЙ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ ЗЕРНОГРАЧНОЙ ДИФФУЗИИ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ Демидов Д. Н.	24
ЖАРОСТОЙКИЕ РЕАКЦИОННООТВЕРЖДАЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ Денисова В.С.	24

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СВАРНОГО ШВА СПЛАВА АМг6 В УСЛОВИЯХ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕГУЛЯЦИИ	25
Зарембо Д.В.	
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ШУНГИТОВЫМ УГЛЕРОДОМ ОКСИДОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ АК12М2МГН	27
Золотая П.С.	
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ	29
Киселева М.С.	
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ	31
Колчина А.С.	
ВЛИЯНИЕ ЗОЛЯ SnO₂ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ	33
Конаков А. О.	
ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СТРУКТУРАХ ТИПА ФЛЮОРИТ UO₂, UN₂, TIN₂ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	34
Корнева М.А.	
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НОВОЙ АУСТЕНИТНОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ	35
Костина В.С.	
АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ, СПОСОБНЫЕ К ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	37
Котов А.Д.	
НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДЕКОРИРОВАННЫХ ТОНКИМИ ПОКРЫТИЯМИ ОКСИДА ХРОМА, ОКСИДА ЖЕЛЕЗА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	38
Кремлев К.В.	
ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПОРЫ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН	39
Кулькова В.В.	
ВОДОРОДНОЕ УСИЛЕНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧНОСТИ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ	40
Кутепов С.Н.	
СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ ТОЛСТОЛИСТОВОГО МАТЕРИАЛА ПОЛУЧЕННОГО СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ	41
Лата А. Н.	
СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА La_{1-x}Bi_xNbO₄ И LaNb_{1-y}W_yO_{4±δ}	42
Левина А. А.	
НЕОДНОРОДНЫЕ ПО СОСТАВУ МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ СПИНОДАЛЬНОМ РАСПАДЕ	44
Ломаев С.Л.	
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 0X15АН4ФД	46
Лукин Е.И.	
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКА СТАРЕНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИСПРОЗИЙ И САМАРИЙ	48
Лукьянова Е.А.	
ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ НА ДЕФОРМАЦИЮ ПОЛЗУЧЕСТИ И РАСПУХАНИЕ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ 08X18N10T, ОБЛУЧЕННЫХ В РЕАКТОРЕ БОР-60	50
Макаров Е.И.	
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА КАЧЕСТВО ЛИТЕЙНЫХ СТАЛЕЙ	51
Маркова Е.В.	
СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КАРБИДОВ ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТА КАЛЬЦИЯ	

Милосердов П.А.	52
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОИСТОГО АЛЮМОСТЕКЛОПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЧНОГО Al-Li СПЛАВА 1441	
Нефедова Ю.Н.	53
КОНТРОЛЬ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ТРЕХФАЗНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ, КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ ПО УДЕЛЬНОМУ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЮ И МАГНИТНЫМ СВОЙСТВАМ	
Огнева М.С.	55
ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $Bi_{1.8}Ca_{0.2}Mo_{2-y}Co_yO_{9.5}$ ($y=0.1-1$)	
Посохова С.М.	57
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ И $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ ($R = Pr, Dy, Tb, x = \sim 2$) НА ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОВ ТИПА Nd-Fe-B	
Прокофьев П.А.	58
ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ПЕНОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТИТАНА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ	
Рулев М.С.	59
ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ ZrB_2-SiC И ЕЁ ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И КОНСТРУКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА	
Соколов П.С.	60
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ В МАТЕРИАЛЕ МЕТОДАМИ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ	
Солдатенков А.П.	61
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ СПЛАВА В95	
Соловьева Ю.Б.	62
СКОРОСТЬ СМЕЩЕНИЯ ЗЕРЕН, СОДЕРЯЩИЕ ПОРЫ В ТРОЙНЫХ СТЫКАХ	
Сыщиков А.А.	63
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ В ГРАФИТОВОМ ТИГЛЕ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИДОА ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ В РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ	
Табakov Я.И.	64
ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Fe-Ti-B, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ	
Теджетов В.А.	66
ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА СО-СПЛАВА.	
Умнова Н.В.	68
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ШТАМПУЕМОСТИ СПЛАВОВ АМГ2 И АМГ6	
Фадеева А.А.	70
РАСЧЁТНОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ	
Цыганкова Д.В.	72
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МЕМБРАННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА Pd – 40 мас. % Cu С УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ	
Чистова Т.В.	74
АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ	
Шихалиева Л.О.	75

СЕКЦИЯ 2.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ 78

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМ ЦИРКОНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ АЭС С ИСП. Андреева Н.А.	79
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ АУСТЕНИТНЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ X18N10T И X16N15M3B, ОБЛУЧЕННЫХ В РЕАКТОРЕ СМ-3 Г.Н. Бакшутова	80
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИЕМ В РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ, В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ Бобрева Л.А.	82
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНООСНОГО НАГРУЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ МАГНИЯ Власова А.М.	84
ТОЧНАЯ СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ С ЗАМОРОЖЕННЫМ БЕСПОРЯДКОМ Вомпе Ф.А.	85
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТЕРМОУЛУЧШЕННОЙ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ОБРАТНО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ Воркачев К.Г.	86
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В СОЕДИНЕНИЯХ $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln=La, Pr, Sm, Tb$) ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ «ФЛЮОРИТ-ПИРОХЛОР». Гайнанов Б.Р.	88
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МАРГАНЦА Годунов Е.Б.	90
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (EBSD) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА КМ СИСТЕМЫ Nb-Si-Ti. Дворецков Р.М.	92
ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРУБНОЙ СТАЛИ Демина Ю.А.	93
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ НИХРОМА X20N80 Дин Кай Цзянь	95
ВЛИЯНИЕ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ОРИЕНТИРОВОК НА КОНТУР ТЕКУЧЕСТИ ЛИСТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ Ерисов Я.А.	97
3D МОДЕЛИРОВАНИЕ ШАТУНА С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММОЙ AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2015 Жумадилова Ж.О.	99
ИНТЕГРАЦИЯ ПРЕДМЕТНОЙ И МЕТОДИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ, ПРИ ИЗУЧЕНИИ ДИСЦИПЛИНЫ «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ» Зайцев И.Д.	101
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОЧНОСТНЫХ ИСПЫТАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И ОБЪЕДИНЕННЫХ КРИТЕРИЕВ ИХ ПРОЧНОСТИ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ Зеньков Е.В.	102

КРИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ БИС-АДДУКТ ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ И ЛИЗИНА (C₆₀(C₆H₁₃N₂O₂)₂) – H₂O ПРИ 0°С	
Калачева С.С.	103
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ СТЕКЛОВАНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	
Кирова Е.М.	104
СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕНОСА ИОНОВ КИСЛОРОДА В НЕКОТОРЫХ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ	
Климашин А.А.	106
ВЫСОКОАПЕРТУРНЫЕ АХРОМАТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ СТРУКТУР: ПОДЛОЖКА/ AL₂O₃/AL/ AL₂O₃	
Ковалёв В. В.	106
АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ И СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЛАВЕ U-Mo ПРИ ОБЛУЧЕНИИ БЫСТРЫМИ ИОНАМИ	
Колотова Л.Н.	108
АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАРГАНЦА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОГРАНУЛ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	
Максимова А.В.	109
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НОВОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ АУСТЕНИТНОЙ АЗОТИСТОЙ СТАЛИ	
Мурадян С.О.	110
СИММЕТРИЙНЫЕ ОСНОВЫ ПОЛИМЕРНОЙ МОДЕЛИ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ И СТЕКОЛ	
Новиков А.Л.	111
ВЫЯВЛЕНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПРИ НАХОЖДЕНИИ КОНТУРОВ НА ИЗОБРАЖЕНИИ	
Прихач И.В.	112
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Fe-Y.	
Саенко И.С.	114
ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ В МНОГОФАЗНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ СИСТЕМЫ Bi-Sr-Ca-Cu-O В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА	
Сергеев А.В.	116
АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ В МОЛИБДЕНЕ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКЕ	
Серенко Н.С.	118
ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ АТОМИСТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ Zr-Nb	
Смирнова Д.Е.	118
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОДГОТОВКЕ УЧИТЕЛЯ ТЕХНОЛОГИИ В СВЕТЕ СОВРЕМЕННОЙ ДЕЙТЕЛЬНОСТИ	
Старикова К.Н.	118
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EBSD ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ	
В.В. Судьин	119
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С НЕСПЛОШНОСТЯМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ	
Титова К.О.	120
МОДЕЛИРОВАНИЕ МИГРАЦИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ЦИРКОНИИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	
Ухлинова Е.Л.	121
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ As-S МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	
Фадеева Д.А.	122

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ В РЕАКТИВЕ ФЕНТОНА Шишкова Д.К.	123
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЙ АНИЗОТРОПИИ В НАНОВОЛОКНАХ ГЦК И ГПУ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ Яшин О.В.	124
КЕРАМИКА ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ОБЖИГА В СВС-РЕАКТОРЕ Лысенков А.С.	126
УЛУЧШЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИРКОНИИ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ АЭС С ИСП Паунов А.К.	128
ОБЖИГ ИЗДЕЛИЙ ИЗ SiC, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ Фролова М.Г.	129

СЕКЦИЯ 3.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ 131

СВЧ – ПОГЛОЩЕНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{BiFeO}_3/\text{PЗЭ}$ (Dy, Ho, Tb) С МОРФОТРОПНЫМИ ФАЗОВЫМИ ГРАНИЦАМИ Абубакаров А.Г.	132
ЛЁГКИЕ И ПРОЧНЫЕ АЛЮМОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ: ОСНОВНЫЕ КОНЦЕПЦИИ СОЗДАНИЯ Агуреев Л.Е.	134
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Zr} - \text{O} - \text{C} - \text{H} - \text{N}$ Алексеева Т.И.	135
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЦТС Андрюшина И.Н.	137
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И АТТЕСТАЦИЯ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОСИММЕТРИЧНОГО МОЛИБДАТА ВИСМУТА Аришина К.В.	139
СИЛИЦИРОВАНИЕ ТИТАНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ SiO Беляев И.М.	140
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{CdTiO}_3$ Болдырев Н.А.	141
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СБОРКИ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СТЕКЛОПРИПОЯ Галиуллин Р.Р.	143
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОЛУЧАЕМОГО НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОБРАЗЦЕ УСТАНОВКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ Григоренко А.В.	145
МЕЗОПОРИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ Загайнов И.В.	147
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО КОНДЕНСАТА ПРИ РАФИНИРОВАНИИ В ВИП Зубарев К.А.	147

ЛЁГКИЕ И ПРОЧНЫЕ АЛЮМОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ: ТЕХНОЛОГИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Al-Mg-Me_xO_{y(нано)}, Al-Ni-Me_xO_{y(нано)}	
Иванов Б.С.	148
ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Истомин А.В.	149
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ БИОКЕРАМИКИ	
Казакова Г.К.	151
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НИТИНОЛА С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ИЗ БИОСОВМЕСТИМОГО И БЕОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОЛИЛАКТИДА	
Каплан М.А.	152
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЕЙКОСАФИРА	
Козерожец И.В.	154
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА	
Коломиец Т.Ю.	154
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CuAlO₂ и CuCrO₂	
Кондратьева Д.Ю.	156
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ CaMo(W)O₄-V₂O₅	
Котенёва Е.А.	156
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИОДА ШОТТКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ (SiC)	
Краюшкина Е.Ю.	158
СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ La_{1-2x}Sr_xBi_xMn_{1-y}Ni_yO_{3±δ}	
Кружков Д.А.	160
СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ.	
Крылов А.И.	161
КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ ТИТАНА	
Кузнецов К.Б.	162
РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИОННО-ТРАНСПОРТНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО И ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОСОБО ЧИСТОГО КИСЛОРОДА ИЗ ВОЗДУХА	
Кульбакин И.В.	164
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ ФОРМОВАНИЕМ ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ	
Мухин Е.А.	166
МЕЗОПОРИСТЫЙ TiO₂ В КАЧЕСТВЕ КОНТЕЙНЕРА ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ	
Оводок Е.А.	167
ЭФФЕКТ ОБЛУЧЕНИЯ НИТРИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА	
Огарков А.И.	169
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃-PbGeO₃: ЭВОЛЮЦИЯ ОТКЛИКА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ РЕЛАКСОРНОГО К КЛАССИЧЕСКОМУ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМУ СОСТОЯНИЮ	
Павелко А.А.	171
ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИЙ NiO – 30 МАС.% Ag – 40 МАС. % Bi₂O₃ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРМЕТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ИХ ОСНОВЕ	
Петров П.Г.	172

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗУЮЩЕЙ ФАЗОЙ	173
Синолиц А.В.	
КЕРАМИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	174
Смирнов С.В.	
АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ ФОСФАТОВ И СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ	175
Солоненко А.П.	
ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РУТИЛЬНОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУТИРОВАНИЯ, В ФАЗЫ АНАТАЗА И БРУКИТА ДЛЯ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ	177
Тарасов А.Б.	
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $MoSi_2$-WSi_2-Si_3N_4	178
Титов Д.Д.	
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АРМИРУЮЩЕЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА	179
Ушакова И. Н.	
МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ ДОБАВКАМИ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ	181
Чайникова А.С.	
МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ Н-БУТИЛАТАТА ТИТАНА.	182
Челпанов В.И.	
КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ КВАЗИПЛАСТИЧНЫХ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	184
Шестаков А.М.	
АНИЗАТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА ТИПА КС25	184
Дормидонтов Н.А.	
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ДЛЯ НАНОПОРОШКОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	186
Синайский М. А.	
СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1 500 И 2 400 °С, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ	188
Шевцов С.В.	
СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АДАПТИРОВАННЫХ К ТЕХНОЛОГИИ ПРОТОТИПИРОВАНИЯ, ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОСТНО-ХРЯЩЕВЫХ ДЕФЕКТОВ	189
Тетерина А.Ю.	
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ С ПЕРОВСКИТОВОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ АКТИВИРОВАНИИ	190
Адршина Е.А.	
КИНЕТИКА НАСЫЩЕНИЯ ЦИРКОНИЯ АЗОТОМ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ	191
Ковалев И.А.	
БИОСОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СЕРЕБРА НА НИКЕЛИДЕ ТИТАНА	192
Серегин А.В.	

СЕКЦИЯ 4.

БИМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

194

СИНТЕЗ КАТИОН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Антонова О.С. 195

СИНТЕЗ АВ-СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА: МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Бабуркин П.О. 195

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ «НИКЕЛИД ТИТАНА – ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВ»

Баикин А.С. 196

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИИ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ

Газизова К.Д. 198

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ В МАТОЧНОМ РАСТВОРЕ НА ПОРОШКИ СИСТЕМЫ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ – ФОСФАТЫ МАГНИЯ С СООТНОШЕНИЕМ (Ca+Mg)/P=2.

Гольдберг М.А. 200

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ КЕРАМИК TZP

Губарева В.Е. 201

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ $Fe_3O_4@SiO_2@Au$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ПРЕПАРАТОМ ДОКСОРУБИЦИНОМ

Ефанова О.О. 202

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ ГИДРОЛИЗА И ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Карпихин А.Е. 204

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИРОВКИ НА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВА НИТИНОВОЙ ПРОВОЛОКИ

Конушкин С.В. 206

ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ СПЛОШНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Коробкова А.А. 207

ОСТЕОКОНДУКТИВНАЯ БИОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Курбатова С.А. 208

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕЛЬ-СЕТКИ В ЦИСТЕИН СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СОЛИ ИНИЦИАТОРА

Мальшев М.Д. 209

РАСКРЫТИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ОКСОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА, ПРОТЕКАЮЩЕЕ ПРИ УЧАСТИИ С-НУКЛЕОФИЛОВ

Матвеев Е.Ю. 210

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Оболкина Т.О. 211

СТРУКТУРА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ $TiCaPSON-B$

Пономарев В.А. 212

БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ А-ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Рыжов А.П. 213

ИЗУЧЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ СВЕТОВОГО МИКРОСКОПА

Сергиенко К.В. 215

ВЫРАЩИВАНИЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ ЭВТЕКТИК МЕТОДОМ СТЕПАНОВА (EFG)

Стрюков Д.О.	216
МАКРОПОРИСТАЯ РЕЗОРБИРУЕМАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА СЛОИСТЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ	
Тихонов А.А.	217
СИСТЕМА ДОСТАВКИ АНТИБИОТИКОВ НА ОСНОВЕ БРУШИТОВОГО ЦЕМЕНТА	
Фомин А.С.	219
КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА И СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ	
Хайрутдинова Д.Р.	220
ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА ZN[5.15-(ДОДЕЦИЛОКСИФЕНИЛ)] ПОРФИРИНА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ЕСТЕСТВЕННЫХ ОРБИТАЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ.	
Ходова В.С.	221
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА В РЕЗУЛЬТАТЕ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ	
Широкова Л.Н.	222
ГЕННО-ИНЖЕНЕРНЫЕ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНЫХ ТАКАНЕЙ	
Федотов А.Ю.	224
РАЗРАБОТКА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ, АРМИРОВАННЫХ ГРАНУЛАМИ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, СШИТЫХ ИОНАМИ БИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ	
Баранов О.В.	224
РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ЭФФЕКТОМ	
Егоров А.А.	225
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И РЕЗОРБИРУЕМЫХ БИОПОЛИМЕРОВ, АДАПТИРОВАННЫХ К ТЕХНОЛОГИИ 3D ПЕЧАТИ	
Зобков Ю.В.	226
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ БРУШИТО-АПАТИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Перелома И.С.	227
ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНОЙ ТКАНИ.	
Смирнов И.В.	228

СЕКЦИЯ 5.

РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИЙ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ **230**

ОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА АЛЬФА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ КУСКОВОГО АЛЮМИНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ И КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА	
Амбарян Г.Н.	231
ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ ПРИ НАЛИЧИИ ПЕРИФЕРИЙНОГО ВИХРЕВОГО ПОТОКА	
Асташов А. Г.	232
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГРАНУЛИРУЕМОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ	
Жукова Т.Г.	234
СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ FeO_x-ZrO₂-TiO₂	
Илюшин Д.О.	235

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ПРЯМОМ ЛАЗЕРНОМ ВЫРАЩИВАНИИ Климова-Корсмик О.Г.	237
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ (Eu, Sm, Pr, Y; x=0-0.5) Кузьмова Т.Г.	238
МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НИКЕЛЯ В МАТРИЦЕ ИЗ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА Литвин В.А.	239
ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ WC-Ti С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ Тупицин М.А.	240
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА ИСПАРЕНИЕ ХРОМА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА FE-CR-SO ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА Устюхин А.С.	242
СФЕРОИДИЗАЦИЯ ПОРОШКА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА Фадеев А.А.	243
РАЗРАБОТКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ФАЙНШТЕЙНА ОСНОВАННОЙ НА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ, С ПОСЛЕДУЮЩИМ СЕРНОКИСЛОТНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ МАТЕРИАЛА В ОБЪЕМЕ ПУЛЬПЫ. Больших А.О.	245
 СЕКЦИЯ 6.	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	248
ФОРМИРОВАНИЕ ПОР В КРЕМНИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ К ПАТОЛОГИЧЕСКИМ ЗОНАМ ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА Абрамова Е.Н.	249
ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ Г-СПЛАВОВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb-Mo Акопян Т.К.	249
ВЫСОКОЧИСТЫЙ ИЗОТОПНООБОГАЩЕННЫЙ ГЕРМАНИЙ-76: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЁМКОСТИ Андрющенко И.А.	251
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕТЕКТОРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ $AgGaS_2$, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА И ПАРОВОЙ ФАЗЫ Асадов С.М.	253
КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ T-X-Y ДИАГРАММ СИСТЕМ $Li WO_4,SO_4,Cl$, $Li WO_4,VO_2,Cl$ И $Li WO_4,SO_4,VO_2$ Бимбаев Э.С.	254
СИНТЕЗ $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ ИЗ ЦИТРАТНОГО ПРЕКУРСОРА Бочарова И.В.	256
ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ Li-Mn-O Бузанов Г.А.	258
ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА И АЗОТА НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $Sm_2Fe_{17-x}Al_x$ ($0 < x < 6$) Веселова С.В.	259
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С N-ЛИГАНДАМИ Воронина А. А.	260

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ЕВРОПИЯ НА СТРУКТУРУ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ $MgAl_2O_4: Eu^{3+}$	261
Гольева Е.В.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛА ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ КЕРАМИЧЕСКОЙ НАПЛАВКИ	263
Горбатко С.В.	
ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНА В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ИОНОВ И ПЛАЗМЫ	264
Демин А.С.	
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И УДАЛЕНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ПОКРЫТИЙ	266
Добрынин Д.А.	
КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА – НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ I-VIII ГРУПП С ТРИАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ	268
Зиновьева Е.Г.	
МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СМЕСИ $5Ti + 3Si$: ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	269
Ковалев И.Д.	
ОСОБЕННОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ДИСИЛИЦИДЕ ТИТАНА	271
Комар О.М.	
МЕХАНИЗМ САМООКИСЛЕНИЯ ВАНАДИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	273
Комекова Н.М.	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ ПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ	274
Корзун К.А.	
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МАГНИТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПРИ СОЗДАНИИ РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	276
Краев И.Д.	
ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ	277
Крашенинников М.А.	
СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ	279
Кузьмина В.О.	
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ИЗ СПЛАВА $Cu(68.4\%)Ni(30\%)Fe(1.6\%)$	280
Маклаков А.С.	
СИНТЕЗ НАНОНИТЕЙ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ	281
Маркова Н.П.	
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$	283
Мельникова А.А.	
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ БОРА В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТАДИИ СМЕШИВАНИЯ ПОРОШКОВ	284
Модин С.Ю.	
РАВНОВЕСНОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СУПЕРИОННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Ag_3SBr_{1-x}Cl_x$ В КОНЦЕНТРАЦИОННОМ $0 \leq x \leq 0.4$ И ТЕМПЕРАТУРНОМ 370–395 К ИНТЕРВАЛАХ	286
Мороз Н.В.	
ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ ВОЛЬФРАМА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ЭНЕРГИИ	288
Морозов Е.В.	
АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА “КЕРН-ДП” АНАЛИЗА АНИЗОТРОПИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ СКОРОСТЕЙ УПРУГИХ ВОЛН	

Онанко Ю.А.	290
3D КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ Т-х-у ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Au-Ge-Sn КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БЕССВИНЦОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Парфенова М.Д.	292
СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Ti_{0.25} (T = Al, Fe)	
Политова Г.А.	294
ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА NI-СОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА	
Попов М.В.	295
ГРАДАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ СПЕКАНИИ СИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ	
Савинкова Е.С.	296
ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА И РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА	
Сокурова З.А.	297
ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА И РЕГЕНЕРАЦИИ МОЛИБДАТА СВИНЦА	
Сокурова З.А.	299
ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ СВИНЦА	
Сокурова З.А.	301
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ИСХОДНЫХ ПОДЛОЖЕК НА ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И ТРАНСФОРМАЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЙ	
Строгова А.С.	303
НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ВОДОРАСТВОРИМОГО КЛАСТЕРНОГО АНИОНА БОРА 1,2-[B₁₂H₁₀(OH)₂]²⁻	
Сухоруков Г.А.	305
ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ МАГНИТНЫЕ АКТИВАТОРЫ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ	
Федотов М.А.	307
ГИДРАТАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО ЦЕМЕНТНОГО ВЯЖУЩЕГО	
Федюк Р.С.	308
КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ СЕЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДИСПЕРГАЦИЕЙ	
Фолманис Ю.Г.	310
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГАДОЛИНИЯ В РАЗЛИЧНОМ СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ: ОТ МОНО- ДО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО	
Чжан В.Б.	312
ЛЕГИРОВАНИЕ СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ ПО КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ	
Чиркова Д.В.	313
ВЛИЯНИЕ БАРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ Al-Si	
Деяева Е.В.	314
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО КОНДЕНСАТА ПРИ РАФИНИРОВАНИИ В ВИП	
Зубарев К.А.	316
МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ В ИСПАРИТЕЛЬНО-КОНДЕНСАЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ	
Шапошников В.А.	317

СЕКЦИЯ 7.

ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

319

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni-Co, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ Александров А.А.	320
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА И ПОИСК НАПРАВЛЕНИЙ ЕЁ УТИЛИЗАЦИИ Алпатов А.А.	322
ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПАВ ПРИМЕСЯМИ В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ Анучкин С.Н.	323
ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТИТАНА ВТ1-0 ПОСЛЕ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ВАКУУМНОГО СПЕКАНИЯ Быков Р.П.	325
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ БЕМИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫМ СПОСОБОМ Валеев Д.В.	327
ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ Гончаров К.В.	328
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ЗЁРЕН ЖЕЛЕЗА ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ КАРБОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ КРАСНОГО ШЛАМА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ Грудинский П.И.	328
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ШЛАКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРАСНОГО ШЛАМА ПРИ РАЗНОЙ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ Зиновеев Д.В.	329
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ В ВАКУУМАТОРЕ Комолова О.А.	329
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА НА ОБРАЗОВАНИЕ АНОСОВИТА Копьёв Д.Ю.	331
ПРОИЗВОДСТВО В АО «ГИРЕДМЕТ» СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НЕОДИМА ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ Репин С.А.	332
ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩЕЙ ВСТАВКИ НА ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ ВОЗДУШНОЙ ФУРМЫ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ Тарасов Ю.С.	333
К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЕТИТАНОВЫХ РУД ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ БОГАТОГО ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА Анисонян К.Г.	334
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ Алпатов А.В.	335
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫПЛАВКИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ В ПЕЧАХ ПОСТОЯННОГО ТОКА Румянцев Б.А.	337

СЕКЦИЯ 8.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ 338

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ХРОМА И КОБАЛЬТА ДО И ПОСЛЕ ТЕПЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ 673 К Бин С.В.	339
ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С РАЗЛИЧНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ПРИ АРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ Егоров С. В.	341
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПЛАЗМЕННО-НАПЫЛЕННОГО Fe-6W-5Mo-4Cr-2V-C ПОКРЫТИЯ Иванников А. Ю.	341
ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОПОРОШКА НИКЕЛАТА ЛАНТАНА С ЦЕЛЬЮ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ТОТЭ Калинина Е.Г.	343
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ НАПЛАВЛЕННОЙ КОРОНКИ РЫХЛИТЕЛЯ БУЛЬДОЗЕРА KOMATSU D375A Лебедев Д.И.	345
МЕТОДЫ ФОРМОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ Леонов А.В.	347
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК NbN ДЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ ОДНОФОТОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ С ВЫСОКОЙ КВАНТОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ Маряевская А.В.	348
СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА Морозов А.Н.	350
БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ СЕРЕБРА Насакина Е.О.	352
КОМПОЗИЦИОННЫЕ БИОАКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВНУТРИКОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ. Радюк А.А.	353
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕДУРЫ КОНТРОЛЯ ТОЛЩИНЫ И РАВНОМЕРНОСТИ МНОГОСЛОЙНОГО ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ Спрыгин Г.С.	355
ДВУХМОДАЛЬНАЯ СТОХАСТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ Fe_{100-x}Zr_x Харин Е.В.	355
РАСТВОРНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК La₂Zr₂O₇ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ СПЛАВА Cu(68.4%)Ni(30.0%)Fe(1.6%) Харченко А.В.	357
СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Хорошко Л.С.	358
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО Al₂O₃ С УЛУЧШЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ И ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ Шиманович Д.Л.	360

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ γ - Al_2O_3 И CeO_2 - γ - Al_2O_3 ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В
ТЕХНОЛОГИИ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ**
Дробаха Г.С.

362

СЕКЦИЯ 9.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ
ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И
НАНОМАТЕРИАЛОВ** 364

ПРОКАТКА В ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ ВАЛКАХ

Акопян К.Э.

365

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ КОРУНДОВЫХ ФОРМ НА
ОСНОВЕ АЛЮМОИТТРИЕВОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ЛИТЬЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

Варфоломеев М.С.

366

**ОБОСНОВАНИЕ РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДАВЛЕНИЕМ В
ПРОЦЕССЕ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Денисов М.С.

367

**РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГОРЯЧЕГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО
СПЛАВА 1424**

Дорогов Р.П.

369

**РОЛЬ ВЫБОРА МАТЕРИАЛА И ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ В СОПРОТИВЛЕНИИ РАЗРУШЕНИЮ
ДЕТАЛЕЙ АВТОМОБИЛЕЙ С УЧЕТОМ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Кузнецов А.Е.

371

**ВЛИЯНИЕ МУЛЬТИОСЕВОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И
КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА Mg-0,8%Ca**

Мартыненко Н.С.

373

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА*

Ряшенцев В.В.

375

**ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕДНЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ Ag, Hf и Cr ПОД
ДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Страумал П.Б.

376

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА НА ПРОЦЕСС ОБТЯЖКИ

Сурудин С.В.

379

**ТЕКСТУРА ПРОКАТАННЫХ ЛИСТОВ МАГНИЕВОГО СПЛАВА MA2-1ПЧ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО
ПОДВЕРГНУТЫХ РАВНОКАНАЛЬНОМУ УГЛОВОМУ ПРЕССОВАНИЮ**

Харькова М.А.

380

**О ЗАВИСИМОСТИ СОПРОТИВЛЕНИЯ КОРРОЗИОННО-УСТАЛОСТНОМУ РАЗРУШЕНИЮ ОТ
СТЕПЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АВТОМОБИЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Чекмарева А.В.

382

**ВЛИЯНИЕ СДВИГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СПЛАВА Cu-Cr-Zr**

Шаньгина Д.В.

384

СЕКЦИЯ 10.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ 387

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ АРМИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Валуева М.И.	388
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ Васильев А.П.	390
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГАЗОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ Григорьева Е. А.	392
ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СУЛЬФИДАМИ МЕТАЛЛОВ И ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III) Исаева А.А.	393
ОБЪЕМНЫЕ ТЕКСТИЛЬНЫЕ ПРЕФОРМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Караваев Р.Ю.	395
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДЕФОРМАТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МОТОГОНДОЛАХ ДВИГАТЕЛЕЙ Курносов А.О.	398
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА НАНОЧАСТИЦАХ АЛЮМИНИЯ Литвин В.С.	399
СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ РЕНИЯ $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ Литвинова Ю.М.	400
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА Молоков М.В.	401
ПЛЁНКИ ИЗ ЧАСТИЧНО СШИТОГО КРАХМАЛА С ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ Рогаткина Е.В.	403
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СОРБЦИИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ПОЛИМЕРНОМ ХЕЛАТИРУЮЩЕМ ИОНООБМЕННИКЕ Семенов А. М.	404
ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ АМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ Тесакова М. В.	405
ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЧЕРНОГО ФОСФОРА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ Загитова А.А.	407
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ Просвирнин Д.В.	409
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ИЗ РОССЫПЕЙ СЕВЕРО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ Рахманова М.И.	409