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

СБОРНИК ТРУДОВ
конференции

16-19 октября 2018 г.

ИМЕТ РАН
Москва 2018

УДК 539.3/.6+ 544+ 546.03
ББК 24,1+ 24.5
Р76

Р76 XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 16-19 октября 2018 г. / Сборник трудов. – М:ИМЕТ РАН, 2018, 556.
ISBN 978-5-4465-1999-6

В сборнике материалов опубликованы доклады XV 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 18-38-10050 мол_г).

Организаторы конференции:

Министерство науки и высшего образования,
Российская академия наук,
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

Организационный комитет конференции:

Председатель – академик Ю.В. Цветков (ИМЕТ РАН, Москва);

Члены оргкомитета:

В.С. Комлев (ИМЕТ РАН, Москва) – зам. председателя
А.Г. Колмаков (ИМЕТ РАН, Москва) – зам. председателя
С.В. Симаков (ИМЕТ РАН, Москва) – зам. председателя
Н.Д. Бахтеева (ИМЕТ РАН, Москва) – ученый секретарь
М.И. Алымов (ИСМАН РАН, Черноголовка МО)
В.Ф. Балакирев (Институт Металлургии УРО РАН, Екатеринбург)
О.А. Банных (ИМЕТ РАН, Москва)
В.Г. Бамбуров (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург)
С.М. Баринов (ИМЕТ РАН, Москва)
К.Е. Борисов (Департамент науки и технологий Минобрнауки России)
В.М. Бузник (ГНЦ ВИАМ, Москва)
В.А. Чантурия (ИПКОН 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, Владивосток)
Ю.Г. Горбунова (ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, Москва)
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, Воронеж, МГУ, Москва)
А.Д. Изотов (ИОНХ РАН, Москва)
А.Ф. Ильющенко (ГНПО порошковой металлургии, Минск, Беларусь)
Е.Н. Каблов (ГНЦ ВИАМ, Москва)
С.А. Клименко (Ин-т сверхтвердых материалов НАНУ, Украина)
А.В. Кнотько (МГУ, Москва)
В.П. Колотов ГЕОХИ РАН, Москва)
А.П. Ласковнев (НАНБ, Беларусь)
Е.А. Левашов (МИСиС, Москва)
Л.И. Леонтьев (ИМЕТ РАН, Москва)
А.В. Лукашин (МГУ, Москва)
А.Н. Луценко (ГНЦ РФ ВИАМ, Москва)
Г.М. Луковкин (МГУ, Москва)
В.И. Лысак (ВолгГТУ, Волгоград)
Н.З. Ляхов (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)
L. Matlakhova (State University of the North Fluminense Darcy Ribeiro, Бразилия)
В.П. Мешалкин (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
А.И. Николаев (ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты)
В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН, Москва)
А.Г. Падалко (ИМЕТ РАН, Москва)

А.В. Панин (ИФПМ СО РАН, Томск)
А.А. Парфенов (ОАО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, Москва)
В.К. Попов (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва)
Р.Н. Ризаханов (ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва)
С.Е. Сакипова (Каргандинский ГУ им. Е.А. Букетова, Казахстан)
К.К. Сейтказинова (Южно-Казахстанский ГУ им. М. Ауезова, Казахстан)
А.К. Скуратов (ФГБНУ "Дирекция НТП", Москва)
A. Shoshenskiy (Air Liquide Welding, Франция)
А.О. Терентьев (ИОХ РАН, Москва)
О.Н. Фомина (ИМЕТ РАН, Москва)
T. Hailing (General Research Institute for Non-ferrous Metals, КНР)
М.Л. Хейфец (НАНБ, Беларусь)
А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва)
A. Čiuplys (Kaunas University of Technology, Литва)
Б.Б. Чайванов (НИЦ "Курчатовский институт", Москва)
В.А. Чантурия (ИПКОН РАН, Москва)
С.А. Чижик (Президиум НАНБ, Беларусь)
М.Ф. Чурбанов (ИХВВ РАН, Нижний Новгород)
Е.В. Юртов (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
В.С. Юсупов (ИМЕТ РАН, Москва)
А.А. Ярославов (МГУ, Москва)
А.Б. Ярославцев (ИОНХ РАН, Москва)

Программный комитет конференции:
А.Г. Колмаков – председатель
С.В. Симаков –зам. председателя
Н.Д. Бахтеева – ответственный секретарь
И.Ж. Бунин (ИПКОН РАН, Москва)
Е.Д. Ковалева (ИМЕТ РАН, Москва)
И.Г. Куликова (ИМЕТ РАН, Москва)
А. С. Лысенков (ИМЕТ РАН, Москва)
Е.В. Тодорова (ИМЕТ РАН, Москва)
Д.В. Просвирнин (ИМЕТ РАН, Москва)
М.Е. Пруцков (ИМЕТ РАН, Москва)
М.А. Севостьянов (ИМЕТ РАН, Москва)
Н.С. Сергеева (МНИОИ им. П.А. Герцена, Москва)
Ю.Б. Тютькова (ИМЕТ РАН, Москва)

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 23

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ
Григорович К.В. *24*

ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ
Банных И.О. *25*

НОВЫЕ ИДЕИ, МАТЕРИАЛЫ, НАУЧНЫЕ РАЗРАБОТКИ И ФАКТЫ В МЕТАЛЛОВЕДЕНИИ СПЛАВОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ
Бурханов Г.С. *27*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ В СВЕРХТВЕРДЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ AL
[1,2]Васильев А.Л., [1]Пресняков М.Ю., [1]Колобылина Н.Н., [2]Иванова А.Г., [3]Бахтеева Н.Д., [3]Тодорова Е.В. *28*

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Севостьянов М.А.[1], Насакина Е.О.[1], Шатова Л.А.[2] *29*

МАГНИТОМЯГКИЕ ПЛЁНОЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ FE - ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНАЯ ФАЗА ВНЕДРЕНИЯ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ
Шефтель Е. Н. *31*

ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ
Юсупов В.С. *31*

СЕКЦИЯ 1 «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ» 34

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ (1-*X*)LAFEO$_3$:*X*BA^{2+}
Бережная М.В. *35*

ВЫБОР СПЛАВОВ ДЛЯ ДИСКОВ И ЛОПАТОК ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ
Булахтина М.А. *36*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ИЗ МАРТЕНСИТНОСТАРЕЮЩЕЙ СТАЛИ 03Н18К9М5Т, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ
Владиславская Е.Ю. *38*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАГНИТОТВЁРДОГО FE-30%CR-8%CO СПЛАВА
Вомпе Т.А. *40*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА НАДРЕЗА НА РАССЕЯНИЕ ЗНАЧЕНИЙ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА УДАРНЫЙ ИЗГИБ В КРИТИЧЕСКОМ ИНТЕРВАЛЕ ХЛАДНОЛОМКОСТИ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ
Воркачев К.Г. *41*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ALSI10MG, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО НАНЕСЕНИЯ
Геров М.В. *43*

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ФОЛЬГЕ PD-Y
Горбунов С.В. *45*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЗАЩИТНОГО ГАЗА НА МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРУ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА БАЗЕ СПЛАВОВ БАББИТА, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМЕННО – ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКОЙ
Гуркин С.В. *46*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ СВОБОДНОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОСАДКИ
Дёмин Д.О. *47*

РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ В УСЛОВИЯХ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ
Захарьев И.Ю. *49*

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ FE НА НАНОСТРУКТУРУ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЧС-139
Искандаров Н.А. *51*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРШНЕВОГО СПЛАВА АК12М2МГН, СФОРМИРОВАННЫЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ УНТ И МЕДИ
Искандарова Д.О. *53*

МЕТОД СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИЗДЕЛИЙ СО СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ
Калайда Т.А. *55*
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ
Канушкин А.И. *56*
СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ «АЛЮМИНИЙ-ОКСИД АЛЮМИНИЯ» И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Квашничев А. Г. *57*
ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ АТОМИЗАЦИИ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА
Кирсанкин А.А. *58*
ВЫБОР СВАРОЧНОЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ АУСТЕНИТНОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ
Костина В.С. *59*
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОРРОЗИОННО-СТОЙКОЙ МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ЛЕГИРОВАННОЙ АЗОТОМ
Кудряшов А.Э. *61*
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВС МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ ME^{IV}-ME^{VI}-B-SI
Лемешева М.В. *62*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НОВОЙ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ 03Х17АН2
Лукин Е.И. *64*
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ СВЕРХУПРУГИМИ ТВЕРДЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ
Лукина И.Н. *65*
ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ ГОРЯЧЕКАТАНОЙ ЛЕНТЫ ПРИ ПРОЦЕССЕ ДРЕССИРОВКИ
Медведева Е.М. *67*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАФЕНА НА ТОНКУЮ СТРУКТУРУ АЛЮМИНИЙ-ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ
Мурадымов Р.В. *69*
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПДП
Мурадян С.О. *69*
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА АК7, ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЕМ КАРБИД КРЕМНИЯ-КОРУНД ВВОДИМОГО СОВМЕСТНО С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ
Орда Д.В. *71*
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕДЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ
Половинкина Ю.Н. *73*
РАДИОЗАЩИТНЫЙ ПЕНОСТЕКОЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ С ИЛЬМЕНИТОМ
Примаков А.С. *75*
СВС БОР-СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИХ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ.
Санин В.В. *77*
СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА 82К3ХСР ПОДВЕРГНУТОГО ТЕРМИЧЕСКОЙ И ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ
Симонов Ю.В. *78*
ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ МЕХАНИЗМОВ ДЕФОРМАЦИИ В СВЕРХПЛАСТИЧНОМ СПЛАВЕ
Ситкина М.Н. *80*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИРУЮЩИХ ДОБАВОК TAC И CR3C2 НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ ТВЁРДЫХ СПАВОВ WC-10CO.
Терентьев. А.В. *81*
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТВЕРДОСТЬ И СТРУКТУРУ СТАЛИ 45Х2ГН3КВФД
Тищенко А.Г. *82*
ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АУСТЕНИТНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 08Х18Н10Т
Токарь А.А. *84*

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ
Токмачева-Колобова А.Ю. *86*
ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СТАЛИ Х20АГ12Н4
Федоряк С.Д. *87*
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЛИГАТУР AL-ZR В РАСТВОРЕ NACL
Филатов А.А. *89*
АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ МИКРО И НАНОПОРОШКОВ ДЛЯ СИНТЕЗА СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОЙ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ
Царевская О.О. *91*
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕМБРАННОГО СПЛАВА PD-40МАС.% CU В ПРОДУКТАХ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА
Чистова Т.В. *92*
ВЛИЯНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ TI3NI4 В СПЛАВЕ TINI С РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ НА ФРАКТОГРАФИЮ ПОВЕРХНОСТИ ИЗЛОМА
Чуракова А.А. *93*
МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ СТАЛЕЙ С БЕЙНИТНОЙ И МАРТЕНСИТНОЙ СТРУКТУРАМИ
Аксёнова К.В. *95*
ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ ДЛЯ НАПРАВЛЯЮЩИХ ВТУЛОК КЛАПАНОВ ГАЗОРАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОГО МЕХАНИЗМА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФОРСИРОВАННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ
Владимирова Ю.О. *97*
ДИНАМИКА ИОНОВ В ИОНОПРОВОДЯЩИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ AGGEASS3XSE3(1-X)
Игнатова К.И. *99*
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ БИМЕТАЛЛА СТАЛЬ 60 + СТАЛЬ 15 + СТАЛЬ 60
Клементьев Д.С. *101*
СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВАРНОГО ШВА СПЛАВА АА5083, ПОЛУЧЕННОГО СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ
Малофеев С.С. *103*
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ ЭК-181, ЧС-139 И ЭП-823-Ш В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -196 °С ДО 720 °С
Полехина Н.А. *105*
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА III РОДА С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ СИСТЕМЫ AGAU
Сюткина Е.А. *107*
АНОМАЛИИ УПРУГИХ И НЕУПРУГИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ COX(PZT)100-X
Тарасов Д.П. *108*
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ У8
Трушникова Е. О. *110*
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ
Лукьянова О.А. *113*
СЕКЦИЯ 2 «РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» 116
ПРИМЕНЕНЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Аверина А.Е. *117*
КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ LINBO3:Y(0.24):MG:(0.63 МАС.%) И LINBO3:Y(0.46 МАС.%)
Бобрева Л.А. *117*
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ
Бобырева Т.В. *120*
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПОЗИТА PETN – NI
Газенаур Н.В. *121*

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ОКСИДА МЕДИ
Галкина В.В. *123*
РАСЧЕТ КОНСТАНТ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ ОКСИДОВ МАРГАНЦА ПО ДАННЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ
Годунов Е.Б. *125*
РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКИ «ВИХРЬ» НА ОСНОВЕ Z-ПИНЧ ЭФФЕКТА
Демин А.С. *127*
РАСПРОСТРАНЕНИЕ СПИНОВЫХ ВОЛН В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GE:MN С ПЕРКОЛЯЦИОННЫМ МАГНИТНЫМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ
Зиборов Г.Г. *129*
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕЛЕНА ПУТЕМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ
Зозуля А.П. *131*
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
Иванников А. Ю. *133*
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ PBTE
Извин А.В. *135*
РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ НИТЕЙ
Клеусов Б.С. *136*
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ
Климашин А.А. *138*
РАСЧЕТ ФУНКЦИИ ВЗАИМНЫХ РАЗВОРОТОВ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ
Колянова А.С. *138*
ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПЛЕНКАХ FEPT
Костюченко С.А. *140*
РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ АТОМНО-ЗОНДОВОЙ ТОМОГРАФИИ В ИТЭФ
Лукьянчук А.А. *141*
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ ИНТРОСКОПИИ
Мурашев М.М. *143*
СБОРКА 3D КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ T-X-Y ДИАГРАММ AL-SN-ZN И ЛЕЙЦИТ (KALSI2O6) - АНОРТИТ (CAAL2SI2O8) - КРЕМНЕЗЕМ (SIO2)
Парфенова М.Д. *144*
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ УДЕРЖИВАНИЯ В ВЭЖХ
Пономарев Ф.В. *146*
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ZR_3FE, $ZRFE_2$ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ZR-FE
Саенко И.С. *148*
СТАДИЙНОСТЬ МНОЖЕСТВЕННОГО РАЗРУШЕНИЯ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ
Синев И.О. *149*
АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКИХ КРИВЫХ РАЗРУШЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ
Судьин В.В. *151*
ШИРИНА ПИКОВ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ
Сыщиков А.А. *152*
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ПОНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ В СИЛИКАТАХ
Флягина И.С. *153*
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРУЕМОГО ОБЪЕМА МЕТАЛЛА ПРИ ИСПЫТАНИИ ЦАРАПАНИЕМ ИНДЕНТОРОМ
Абусаиф Н. *155*
ТЕРМОЭДС ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $EU_XYB_{1-X}B_6$
Анисимов М.А. *157*
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА КОНЕЧНО-РАЗНОСТНЫМ МЕТОДОМ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ С УЧАСТИЕМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
Асадов С.М. *159*
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОСБОРКИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ
Бабуркин П.О. *160*
DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕРИИ ЦИКЛОПЕНТЕНОФУЛЛЕРЕНОВ
Биглова Ю.Н. *161*
К ИССЛЕДОВАНИЮ ТЕРМОУПРУГОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК
Зуев С.М. *162*

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИАНИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ КАТИОНОМ
Корабельников Д.В. *164*
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМОГРАФИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВОЙ СОЛИ
Мавлонов Б.А. *165*
МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЗРЕВАНИЯ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА
Малышев М.Д. *167*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ С ВАКАНСИЯМИ, ИНИЦИИРОВАННОГО УДАРНЫМИ ПОСЛЕКАСКАДНЫМИ ВОЛНАМИ
Маркидонов А.В. *168*
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-СКОРОСТНЫХ РЕЖИМОВ НА КИНЕТИКУ ДИФФУЗИОННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВЫСОКОХРОМИСТОЙ СТАЛИ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА
Маркова Ю.М. *169*
РАСЧЕТНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА ПОВЫШЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА РАБОЧИХ ЛОПАТОК ТУРБИН РЕМОНТОМ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ
Новиков А.И. *171*
ФУНКЦИЯ ВЗАИМНЫХ РАЗВОРОТОВ ЗЕРЕН ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КУБИЧЕСКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ
Поречный С.В. *173*
АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В КОРРЕЛЯЦИОННОМ АНАЛИЗЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТОПОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Сазанова Т.С. *175*
ПРИРОДА ОРИЕНТАЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ АУСТЕНИТА И ЦЕМЕНТИТА
Симич-Лафицкий Н.Д. *177*
МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОКРЫТИЯМИ ПРИ НАЛИЧИИ ПЛОСКИХ ЖЕСТКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ
Телятников И.С. *178*
МЕТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ СТАЛИ 10ХСНД
Челноков А.В. *179*
АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ТЕПЛОВОЙ ДЕГРАДАЦИИ СИСТЕМ МЕТАЛЛИЗАЦИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ И СТРУКТУР
Швецов А.С. *182*
ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ АНС/ПС/АНС
Макарова Е.А. *183*
ИЕРАРХИЯ УСТАЛОСТНЫХ МИКРОТРЕЩИН
Болотников А.И. *184*
МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТЕПЕНИ ПОВРЕЖДЕННОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ
Левина А. В. *186*
МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ ТИПА 08Ю
Пазюк А.Н. *188*
СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ» **190**
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА
Адршина Е.А. *191*
СВС ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ
Акопджанян Т.Г. *192*
СЛОЖНЫЕ ФОСФАТЫ КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ ВИДА $M^{2+}_{0.5(1+X)}FE_XA^{4+}_{2-X}(PO_4)_3$ (M – CO, NI, CU; A – TI, ZR) КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА
Глухова И.О. *193*
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ - ОКСИД АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА
Гольдберг М. А. *195*
ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ
Григоренко Р.И. *196*

КИСЛОРОДОТРАНСПОРТНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННОГО δ-BI_2O_3 И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $IN_{2-X}ZR_XO_{3+D}$
Дергачева П.Е. *198*
СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКИ-СТРУКТУРИРОВАННОЙ ГРАФЕН-НАНОАЛМАЗНОЙ ПЛЕНКИ В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
Елшина В.А. *198*
НАНОМАТЕРИАЛЫ $GD_XBI_{0.2-X}CE_{0.8}O_2$ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ И КАТАЛИЗА
Загайнов И.В. *199*
ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРО- И МАССОПЕРЕНОСА В КЕРМЕТАХ (BI2O3)0,8(ER2O3)0,2 – AG – IN.
Ковалева В.С. *200*
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
Конопацкий А.С. *201*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭДН СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ TIB-TI
Константинов А.С. *202*
ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОННОЙ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ ND^{3+}:YAG ИЗ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ
Косьянов Д.Ю. *204*
СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАСПЛАВНО-ОКСИДНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $CU_2V_2O_7$ – 20 МАС.% CUV_2O_6 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО КИСЛОРОДА
Кульбакин И.В. *205*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО НАГРЕВА И СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА НА КИНЕТИКУ УПЛОТНЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА
Ланцев Е.А. *206*
ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ ИНЕРТНОГО ГАЗА АЗОТА НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ В КЕРАМИКЕ
Ларионов М.Д. *207*
ИЗМЕРЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ ВБЛИЗИ ПОРОГА ПРОТЕКАНИЯ
Лелюк Д.П. *208*
МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ДОПИРОВАННОГО ОКСИДА ЦЕРИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОКСЛАТНОГО ПРЕКУРСОРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГАЗОПЛОТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ В МТ ТОТЭ
Масленников Д.В. *210*
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ BI5FE(TI,NB)3O15 СО СТРУКТУРОЙ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА
Митрофанова А.В. *212*
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
Навроцкая А. Г. *213*
СПЕКАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ РЗЭ (Y, SC, LU)
Новикова А.В. *214*
СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ОКСИД АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОКСИД НИКЕЛЯ
Оболкина Т.О. *215*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ОКСИДОВ МАГНИЯ, ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ НА КИНЕТИКУ СПЕКАНИЯ И СТРУКТУРУ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Попов А.А. *217*
ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА BI2O3-B2O3/GDC
Седов М.С. *218*
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $LA_{0.5}SR_{1.5}CU_{0.25}TI_{0.75}O_4$
Сивков И.С. *218*
СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ДОБАВКИ, ОБРАЗУЮЩИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАСПЛАВЫ
Смирнов С.В. *220*
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВНО-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ NIV2O6 – 20, 25 МАС.% V2O5 СО СМЕШАННОЙ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ
Соловьева А.А. *221*

РАДИОЗАЩИТНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С АРСЕНИДОМ ГАЛЛИЯ
Стебенева В.И. *222*
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ FE-TI-B, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
Теджетов В.А. *224*
ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ N_BS_I2
Титов Д.Д. *226*
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ МИКРОСФЕР ИЗ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ Н-БУТИЛАТА ТИТАНА ПОСЛЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ
Челпанов В.И. *227*
РЕНТГЕНО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА EU^{2+}- И CE^{3+}-ДОПИРОВАННЫХ ALON'ОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР
Ахмадуллина Н.С. *228*
ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЗОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССОМ В РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ ТЕМПЛАТАМИ
Герасимова Т.В. *230*
ПРЯМОЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ КОМПОЗИТАХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР
Григорьев Е.С. *231*
НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ AL_2O_3 И ZRO_2
Забродина Г.С. *233*
ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ СПЛАВА АМГ6 КЕРАМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГРАФЕНОПОДОБНЫМ УГЛЕРОДОМ
Золотая П.С. *233*
СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ YFEO3-CAZRO3 ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ
Копейченко Е.И. *235*
ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $LI_{7-X}LA_3ZR_{2-X}NB_XO_{12}$
Лялин Е.Д. *237*
МЕЗОПОРИСТЫЙ ДИОКСИД ТИТАНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
Оводок Е.А. *238*
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЗАПАСАНИЯ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В $LU_2SIO_5:CE^{3+}$ МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
Подкопаев А.В. *239*
ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ КВАНТОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ НА УФ-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LU_2SIO_5:CE^{3+}$
Сысоев А.А. *241*
СИНТЕЗ $ZN_{1-X}MN_XO$ ($0 \leq X \leq 0.3$) ИЗ ФОРМИАТА $ZN_{1-X}MN_X(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$
Сычева Н.С. *243*
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ТУГОПЛАВКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ БАРОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ
Ткачук В.С. *244*
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $NA_{1+X}V_3O_8$
Щелканова М.С. *246*
ДВУХСТАДИЙНОЕ СПЕКАНИЕ ДИОКСИДЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ
Антонова О.С. *247*
КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ ФОСФАТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕМЕНТЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ
Ибрагимбеков М. К. *248*
ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ
Ткачук В.С. *249*
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОДНОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ
Огарков А.И. *251*
СЕКЦИЯ 4 «БИОМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ»..... 253
ЛИЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИСАХАРИДОВ НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
Багаева А.Н *254*

ВЫСОКОТЕПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ БАРИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА
Баранов О.В. *255*
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВА СИСТЕМЫ TI-NB-TA-ZR МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Баскакова М.И. *256*
РАЗРАБОТКА ПОРИСТЫХ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ
Егоров А.А. *257*
АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО МИКРОФЛЮИДНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ
Зобков Ю.В. *258*
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГАФНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЛУЧЕВОЙ ТЕРАПИИ
Киселев Г.О. *259*
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОВОЛОКИ ИЗ СПЛАВА TI-20NB-10TA
Конушкин С.В. *260*
СОЗДАНИЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ БИОАКТИВНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ БИОКЕРАМИКИ
Котяков А.А. *262*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА TI-ZR-NB МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Кудряшова А.А. *263*
ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗМЕРА ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ НАНОЧАСТИЦ FE_XO_Y-AU ДЛЯ МРТ-ДИАГНОСТИКИ И МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ
Наленч Ю.А. *264*
ПОЛИМЕРНЫЕ ГУБЧАТЫЕ БИОМАТРИКСЫ В КАЧЕСТВЕ ЭКВИВАЛЕНТА КОЖИ ДЛЯ ТЕРАПИИ КОЖНЫХ РАН И ОЖОГОВ
Немированая А.С. *265*
МЕДЬ-ЗАМЕЩННЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
Никитина Ю.О. *266*
БЛОЧНЫЕ И ГРАНУЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННЫХ РЕЦЕПТОРОВ ХОЛЕСТЕРИНА
Осипенко А.А. *268*
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ, СОЛЕЙ СЕРЕБРА И ПРОЦЕССЫ ИХ САМООРГАНИЗАЦИИ
Перевозова Т.В *269*
КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНЫЕ КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИКАЛЬЦИЙ ФОСФАТА ДИГИДРАТА И АПАТИТА, ЗАМЕЩЕННЫЕ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ SR, MG, ZN
Перелома И.С. *271*
РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ TICAPCON
Пономарев В. А. *272*
РАЗРАБОТКА БИОПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТВЁРДОЙ МОЗГОВОЙ ОБОЛОЧКИ
Радькова Е.А. *273*
СОЗДАНИЕ МНОГОФАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОСТИ И БИОАКТИВНОСТИ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТОВ
Смирнов И.В. *274*
БИОИНЕРТНЫЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ TI-NB ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ
Соснин К. В. *276*
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МИНИРАЛ – ПОЛИМЕРНЫЕ КОНСТРУКЦИИ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ИНФИЛЬТРАЦИИ ОСТЕОГЕННЫХ ФАКТОРОВ
Тетерина А.Ю. *278*
ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДИГИДРАТА И ОКТАКАЛЬЦИЙФОСФАТА
Федотов А.Ю. *278*
КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ ЦЕМЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ
Хайрутдинова Д.Р. *280*
РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ПЕКТИН - ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ
Якушечкин В. П. *281*

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫПЛАВКИ БИОСОВМЕСТИМОГО СПЛАВА С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ TINB20TA10ZR5
Борисов Н.И. *281*
SYNTHESIS AND FORMATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE STRUCTURES OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED DIAZOCROWN ETHERS CONTAINING NANOPARTICLES
Vezirova L.Z. *282*
ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ БИОСЕНСОРА
Ганичкина К.А. *284*
ВЛИЯНИЕ ОБОЛОЧКИ НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»
Гребенников И.С. *286*
СПАЗЕРЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АГЕНТЫ ТЕРАНОСТИКИ
Пархоменко Р.Г. *287*
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИМОТРИПСИНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
Плющенко А.В. *288*
IN VITRO ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АПАТИТА НА КЕРАМИКЕ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА
Солоненко А.П. *290*
ПОРОШКИ МЕДЬ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ
Петракова Н.В. *292*
ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ СТРОНЦИЯ
Лужина Е.Ю. *294*
СЕКЦИЯ 5 «РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» 296
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TI-AL-C В РЕАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПРОВЕДЕНИЯ СВС-ЭКСТРУЗИИ
Аверичев О.А *297*
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ TI-NB-TA
Алпатов А.В. *297*
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ AL-B В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОГО СИНТЕЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ С БОРОМ И ДИБОРАНОМ
Асташов А. Г. *298*
ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОСКООБРАЗНОЙ МОДЕЛЬНОЙ МАССЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА МУНДШТУЧНОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ
Богданова Н.А. *299*
АКТИВНЫЕ СВЕТОВОДЫ С СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ БЕСКОНТЕЙНЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ
Ерин Д. Ю. *300*
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ УРАН-ГАДОЛИНИЕВОГО ТОПЛИВА
Карпеева А.Е. *301*
ПОЛУЧЕНИЕ И ИСЛЕДОВАНИЕ СФЕРИЧНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИНДУКЦИОННОГО РАЗРЯДА
Лисафин А.Б. *303*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ W:C НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
Малофеева П.А. *304*
МАГНИТНЫЕ АКТИВАТОРЫ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ
Пантюхина А.В. *306*
ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ПОРОШКОВ ТИТАНА И СМЕСЕЙ «TI-2B» В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ
Рязанцева А.А. *307*
СТРУКТУРА, ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ-ИСПАРЕНИЯ НАНОПОРОШКА МЕТАЛЛА С ПОРООБРАЗОВАТЕМ
Устюхин А.С. *308*

СФЕРОИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-NI-FE В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА
Фадеев А.А. *311*
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ ДВУХФАЗНЫХ ЛАТУНЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РАВНОКАНАЛЬНЫМ УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ
Шаньгина Д.В. *313*
СВЧ РАЗРЯД В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТВЕРДОЙ, ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗ.
Аверин К.А. *315*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПАРМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ
Бакшеев Е.О. *317*
ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО СИНТЕЗА ПОРОШКА IN_2O_3
Бойкова А.В. *319*
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗНАЧЕНИЯ PH ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ГИДРОКСОНИТРАТОВ ИТТРИЯ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
Буйначев С.В. *320*
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИДРОКСОНИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Гордеев Е.В. *321*
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА SR(II) И BA(II) МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЕЙ ИХ СОЛЕЙ
Горшков А.И. *322*
ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ZRO2 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО СИНТЕЗА
Громенко А.А. *325*
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА
Жиренкина Н.В. *326*
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ СВЕРХБЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ РАСПЛАВА
Мальчев А.Г. *327*
ФОРМИРОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» СОСТАВА YFEO3-CATIO3 ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ
Салманов И.В. *329*
ОСОБЕННОСТИ ГЕЛИРОВАНИЯ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ
Теплоногова М.А. *331*
ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО СИНТЕЗА ПОРОШКА Y_2O_3
Усова А.В. *332*
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ FE-30CR-(X)CO, СПЕЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ, ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ
Устюхин А.С. *333*
ВЛИЯНИЕ ПОДВОДИМОЙ ЭНЕРГИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ДИСПЕРСНОСТЬ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧАЕМОГО ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
Циммерман А.И. *335*
СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ» 338
ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА САМПЛЕИТА NACACU5(PO4)4CL·5H2O
Антонов А. А. *339*
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА ZNAL2O4/ZNO ДЛЯ КАТАЛИЗА ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА
Богданова А.А. *340*
ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СПЛАВОВ ТИПА (SM, ZR)(CO,CU,FE)Z ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКОВ
Дормидонтов Н.А. *341*
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИИ НЕОДИМА ИЗ КИСЛЫХ СРЕД ОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ
Дошарова Д.Т. *343*
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛА NICL2·6H2O
Зайнуллин О. Б. *345*
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТА CEO2-CEFEO3 В УСЛОВИЯХ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО СИНТЕЗА
Зверева В.В. *347*

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНОПОРОШКОВ НА СВОЙСТВА ТВЕРДОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ВАКУУМНОГО СПЕКАНИЯ
Исаева Н.В. *348*
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ CAO – AL2O3 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА SI3N4/SIC
Ким К.А. *350*
ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ-СУПЕРПРОТОНИКОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
Коморников В.А. *352*
КИНЕТИКА КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $NA_2O–B_2O_3–SIO_2–FE_2O_3$
Конон М. Ю. *353*
ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ ДОБАВКИ АРГОНА НА КИНЕТИКУ И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЕ
Коняев И.В. *355*
ВЛИЯНИЕ ТИПА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
Кутузова В.Е. *356*
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕКСТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ БОРА
Лебедева И.И. *357*
ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НОВОЙ АУСТЕНИТНОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СТАЛИ В ЛИТОМ СОСТОЯНИИ
Липанов М.А. *358*
ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ CAO-TIO2 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ
Лысенков А.С. *359*
ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТА ZSM-10
Мамедова Г.А. *361*
ВОЗДЕЙСТВИЕ ИНТЕНСИВНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ И ИОННЫХ ПОТОКОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ НА УСТАНОВКЕ ПФ-«ВИХРЬ»
Морозов Е.В. *363*
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИОННЫХ РАСПЛАВОВ ПОЛИИОДИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ
Петров А.А. *365*
ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ TB-CO-CU В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ TB
Прокофьев П.А. *365*
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ РЯДА ШЕЕЛИТА ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Рядун А.А. *367*
ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ
Семке А.П *369*
ИЗВЛЕЧЕНИЕ КСЕНОНА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТОДОМ ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
Сергеева М.С. *371*
ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ РЯДА K3H(SO4)2-RB3H(SO4)2
Тимаков И.С. *371*
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ИЗ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ: РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ
Фатеев С.А. *373*
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СЕЛЕНА ДИСПЕРГАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ
Федотов М.А. *375*
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, АРМИРОВАННАЯ ВОЛОКНАМИ ВОЛОКОНАМИ SIC, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ
Фролова М.Г. *376*
НОВЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД
Хасанов М.Ш. *377*

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛЫХ СТЕРЖНЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ, ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
Чижиков А.П. *378*
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $LACOO_3$ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ
Чумакова В.Т. *379*
ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ СОСТАВА 1-МЕТИЛ-3-ЭТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИД, СОДЕРЖАЩЕГО СОЛЬ ТРИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ, РАЗБАВЛЕННОЙ ФТОРИРОВАННЫМ АМИДНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ
Эльтерман В. А. *381*
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОБЛАСТИ АВТОМОБИЛЬНОГО КАТАЛИЗА
Берескина П.А. *383*
СИНТЕЗ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА LI7LA3ZR2O12 ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
Бочарова И.В. *385*
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫХ СТЁКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ КРЕМНИЯ
Галиев Р.Р. *386*
РАЗРАБОТКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, ИМЕЮЩИХ СТРУКТУРУ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА
Галкина Д. П. *388*
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОИДНОГО СЫРЬЯ
Гапанькова Е.И. *389*
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ
Денисова А.Г. *391*
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ, РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, ИМЕЮЩИХ СТРУКТУРУ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА
Зайцева О. В. *393*
СИНТЕЗ ФЕРРИТА ВИСМУТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
Иванова О.В. *395*
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ
Калашнова А.В. *396*
СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КИСЛЫХ ФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)
Котцов С.Ю. *398*
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
Кремлев К.В. *399*
СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ $ZNO-CO_3O_4$ ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ЭКСИМЕРНЫМ KRF-ЛАЗЕРОМ
Кузьмина А.С. *400*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ И УРОВНЯ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ
Кутепов С.Н. *401*
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ 30ХГСА С ЗАЩИТНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ
Кутепов С.Н. *403*
СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК $YFEO_3$, СФОРМИРОВАННЫХ ЗОЛЬ ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕМ
Миляева И.А. *404*
ПРОЦЕССЫ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ
Мухамедбаев Аг.А. *406*
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЕТВЕЙ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ BI2TE3-BI2SE3 И BI2TE3-SB2TE3
Сериков Д.В. *408*
ВЛИЯНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ БОРА НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ КОНГРУЭНТНОГО СОСТАВА
Титов Р.А. *409*
ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ
Ткачук В.С. *410*

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ЛЕГИРОВАННЫХ ТЕРБИЕМ АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТАХ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ НА ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ
Хорошко Л.С. *412*
ОБРАБОТКА АГЛОМЕРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПОТОКЕ ИОНИЗИРОВАННОГО ГАЗА
Шеховцов В.В. *414*
ВЕЛИЧИНЫ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА
Шувалова А.М. *416*
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА TIO_2:SI ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ
Баглов А.В. *418*
СЕКЦИЯ 7 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ» 420
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОТГОНКИ НЕФТИ НА ПРОЦЕСС ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОБОГАЩЕНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОВОЙ РУДЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА
Анисонян К.Г. *421*
ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ ZRO_2 С ОЛОВОМ В ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ
Анучкин С.Н. *422*
ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХА-ВЫРМЕС С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА И ГРАНУЛИРОВАННОГО МЕТАЛЛА
Атмаджиди А. С. *424*
ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ГЛИНОЗЕМА
Валеев Д.В. *425*
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЦВЕТНЫМИ И БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ
Гетман В.В. *425*
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ШЛАМОВ ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА
Гончаров К.В. *427*
ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СВЕРХНИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ АВТОМОБИЛЬНОЙМАРКИ СТАЛИ
Горкуша Д.В. *428*
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕРРИТА ЦИНКА ПРИ ПРОКАЛКЕ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА СОВМЕСТНО С ИЗВЕСТЬЮ
Грудинский П.И. *429*
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ ШЛАКА И МЕТАЛЛА
Комолова О.А. *430*
ФОРМИРОВАНИЕ ВНЕОСЕВОЙ ЛИКВАЦИИ В КРУПНЫХ СТАЛЬНЫХ КУЗНЕЧНЫХ СЛИТКАХ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ
Коновалов С.С. *431*
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РУТИЛА В АНОСОВИТ И КВАРЦА В КРИСТОБАЛИТ
Копьёв Д.Ю. *433*
«ЗЕЛЁНЫЙ» ФОТОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКТОВ ЛИСТЬЕВ MURRAYA PANICULATA
Кошкина О.А. *434*
АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 08Х18Н10 ДЛЯ УСЛОВИЙ ПРЕДПРИЯТИЯ ПАО «РУСПОЛИМЕТ»
Лукин А.С. *436*
СИНТЕЗ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ МАГНИЯ
Савченков С.А. *438*
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ
Самусев А.Л. *439*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ ФТОРИДА ДИСПРОЗИЯ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ ФТОРИРОВАНИИ
Силюк Н.П. *440*
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ЗАРАСТАНИЯ ПОГРУЖНЫХ СТАКАНОВ ПРИ РАЗЛИВКЕ МАРОК СТАЛИ, РАСКИСЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ, ДЛЯ УСЛОВИЙ АО «ЕВРАЗ НТМК» И ОБОСНОВАНИЕ КОРРЕКТИРУЮЩИХ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ПОВЫШЕНИЮ РАЗЛИВАЕМОСТИ
Смирнов Л.П. *441*
ИЗВЛЕЧЕНИЕ FE ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ
Соколов А.Ю. *442*
ОТРАБОТКА УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛИТКОВ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА N- И P- ТИПА ПРОВОДИМОСТИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ
Устинова Ю.Н. *444*
СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ
Шурлова А.А. *445*
ВЛИЯНИЕ УПАКОВКИ КОМПОНЕНТОВ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКИ С ТЕРМИТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ НА СВОЙСТВА НАПЛАВОЧНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛА
Абашкин Е. Е. *446*
ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ NI-CO, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН
Александров А.А. *447*
ПОЛУЧЕНИЕ СИЛУМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ КРЕМНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА
Кузьмин М.П. *449*
ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ АЛЮМИНИЙ СОДЕРЖАЩИХ ПОРОД
Талыблы И.А. *451*
ПРОМЫВКА КЕКА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СКАНДИЯ ИЗ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ
Тарганов И.Е. *453*
ИЗУЧЕНИЕ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СВЕТОПОЛГЛОЩАЮЩЕГО СЛОЯ $CH_3NH_3PBI_3$ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРИВОДЯЩЕЙ К УЛУЧШЕНИЮ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
Финкельберг Я.М. *453*
STRUCTURAL AND MECHANICAL BEHAVIOR OF A TINI SHAPE MEMORY ALLOY, RICH IN TI, ANNEALED AT TEMPERATURES BETWEEN 350–650 ºC AND QUENCHED IN WATER
Andrey Escala Alves *454*
СЕКЦИЯ 8 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ» **457**
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ И ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ TA-SI-C-(N) МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
Антонюк М.Н. *458*
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИГЛИКОЛИДЛАКТИДА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Баикин А.С. *459*
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОМЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА $TINB_{20}TA_{10}ZR_5$
Беспамятнова А. *460*
ТЕРМОСТОЙКИЕ УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОГО ВЛАЖНОГО КЛИМАТА
Валевин Е.О. *461*
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ 180 КДА
Данилова Е.А. *463*
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖАРОСТОЙКИХ РЕАКЦИОННООТВЕРЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ
Денисова В.С. *464*
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕКСТУРА ПЛЕНОК $LINBO_3$, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ВЧМР И ТО
Дыбов В.А. *465*
ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА-ЛИТИЯ $LIFEPO_4$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО РАСПЫЛЕНИЯ
Капарова Б.Т. *466*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 316L ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА
Каплан М.А. *468*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ 45 КДА
Колмакова А.А. *469*
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «КАРБИД КРЕМНИЯ-НИТРИД ТИТАНА»
Леонов А.В. *471*
ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СИЛИКАТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ДЕРЕВА
Мальцева Е.М. *472*
СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЭЛЕКТРОЭРОЗИОНОСТОЙКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ SNO2-AG
Московский С. В. *473*
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НИОБИЯ ДЛЯ РОТОРА КРИОГЕННОГО ГИРОСКОПА
Окунев М.А. *474*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДИОКСИД ЦИРКОНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ С ДОБАВЛЕНИЕМ СУБМИКРОННОГО ПОРОШКА ОКСИДА ИТТРИЯ
Панасова Г.В. *476*
3-D УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С ПИРЕНОВЫМИ И КУМАРИНОВЫМИ ЛИНКЕРАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА
Поляков М.С. *478*
ПОЛУЧЕНИЕ МАКРОСЛОЙНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗЫ СОСТАВА TI-AL-C НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ
Прокопец А.Д. *478*
СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА
Радюк А.А. *479*
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ШТАМПОВЫХ СТАЛЕЙ ГОРЯЧЕГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ Х12МФ И 5ХНМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ МЕТОДОМ
Романов Д. А. *482*
УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА С ПОМОЩЬЮ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
Ромашевский С.А. *483*
ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ
Семилетов А.М. *484*
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ *IN VITRO* СПЛАВА $TINB_{20}TA_{10}ZR_5$
Сергиенко К.В. *484*
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ
Смирнов М.А. *485*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОЙ СИСТЕМЫ НАПЫЛЕНИЯ И ИХ ОПТИМИЗАЦИЯ НА ПРИМЕРЕ НАНЕСЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ИЗ ТИТАНА
Сударчикова М.А. *486*
ДЕГРАДАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ГАЛЛИЯ В СИСТЕМЕ GA–MOO3
Суровая В.Э. *487*
АЗОТИРОВАНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ КАК МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ У НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Федюк И. М. *489*
ДВУХМОДАЛЬНАЯ СТОХАСТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА В МАГНИТНО-МЯГКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ
Харин Е.В. *491*
ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА "КАРБИД КРЕМНИЯ И НИТРИД ТИТАНА"
Царева А.М. *493*
ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ ПЛЕНКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА ГРАФЕНА WO3/GO: ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ
Щегольков А.В. *494*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА МИКРОСТРУКТУРУ ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ 90 КДА
Якубов А.Д. *496*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ
Евдокимова О.Л. *496*
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНТРЕЛ
Лебедев Д.И. *497*
ВЛИЯНИЕ BI(III) И PB(II) ИОНОВ НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TIO_2 / $F:SNO_2$ ПЛЕНОК ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СВЕТОМ В ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ
Маслов Д. А. *499*
МЕМРИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР $AU/TIO_2/TI$
Петухов Д.И. *500*
ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРО-ДЕФОРМАЦИОННОГО ПЛАКИРОВАНИЯ ГИБКИМ ИНСТРУМЕНТОМ
Пилипчук Е. В. *501*
ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ПОДЛОЖЕК С КОМПОЗИЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОСАЖДЕННЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПЛЕНКАМИ
Шиманович Д.Л. *503*
СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ И НИОБИЕМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ
Шиманский В.И. *506*
ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИПРИГАРНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ПРЕСС-ФОРМ МАШИН ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДЕФОРМАЦИОННОГО ПЛАКИРОВАНИЯ
Юруть Е.Л. *508*
СЕКЦИЯ 9 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» 511
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУФАБРИКАТОВ СПФ ТН-1 С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ КОМБИНИРОВАНИЕМ МЕТОДОВ РКУП И ТЁПЛОЙ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ
Карелин Р.Д. *512*
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕДИЦИНСКИХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ
Мартыненко Н.С. *512*
ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Севостьянов М.А. *514*
К ЗАДАЧЕ АВТОФРЕТИРОВАНИЯ С УЧЁТОМ ЛИНЕЙНОГО УПРОЧНЕНИЯ
Резин П.М. *516*
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА МАГНИЕВОГО СПЛАВА С КЕРАМИКОЙ, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Страумал П.Б. *517*
ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ
Войнова Е.В. *519*
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ С ОДНОВРЕМЕННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА
Кузьмин Е. В. *522*
СЕКЦИЯ 10 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ» 524
ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ШПАЛ
ВАН Чжуан *525*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
Васильев А.П. *526*
О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТА FE_3O_4/ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ
Годаев Б.С. *528*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕРМОАКТИВАЦОИННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Дудкевич И.А. *529*
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МАНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
Ильина М.А. *531*
ИССЛЕДОВАНИЕ СОХРАНЯЕМОСТИ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА ФЛОРИДЫ И АРИЗОНЫ
Колпачков Е.Д. *531*
SMART-МАТЕРИАЛЫ, ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ И РАБОТЫ, ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТАХ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
Масюков М.В. *532*
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА
Насакина Е.О. *533*
РЕЗИНЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ
Наумов И.С. *535*
ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДОВ НА ОСНОВЕ СКЛЕРОПРОТЕИНОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
Парамонова А.П. *537*
ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕННЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И ПОЛИАНИЛИНА
Воронцова А.С. *538*
ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ
Горбунов Ф.К. *540*
БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОРОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ДОБАВКОЙ ПРИРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
Григорьева Е. А. *541*
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
Костев А.И. *543*
ПОКРЫТИЯ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
Краев И.Д. *545*
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА ОТВЕРДИТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ КАНИФОЛЕТЕРПЕНОМАЛЕИНОВОГО АДДУКТА
Латышевич И.А. *546*
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОЖИ НАПОЛНЕННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ
Ниёзов А.К. *548*
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
Ниёзов А.К. *550*
ИЗУЧЕНИЕ ГИГИЕНИЧЕСКИХ И БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ КОЖИ ОБРАБОТАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ
Ниёзов А.К. *552*
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
Пугачева Т.А. *554*
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ СОЗДАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Титкова Ю.М. *555*

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Григорович К.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, grigorov@imet.ac.ru

Технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов во многом зависят от содержания в них газообразующих примесей (ГП), которые попадают в металл из окружающей нас среды. Легкие элементы в силу своего расположения в Периодической системе элементов, валентности и размеров атомов образуют в металлах растворы внедрения, обладают значительной растворимостью в металлических расплавах, иногда на несколько порядков превышающей их растворимость в твердом металле. В процессах кристаллизации водород, азот, углерод, кислород и сера выделяются в виде соединений – гидридов, карбидов, нитридов, оксидов и сульфидов, которые неравномерно распределяются в объеме металла и существенно влияют на свойства. Содержание и распределение форм присутствия газообразующих примесей в порошках, особенно наноразмерных, может оказывать определяющее влияние на свойства изделий, что связано с существенной удельной поверхностью порошков, достигающей величин 100 $м^2$/г. Содержание кислорода в металлических нанопорошках на порядок превышает содержание всех остальных примесей и определяет общую чистоту материала.

Для определения ГП в металлах и сплавах применяются различные инструментальные методы: методы высокотемпературной экстракции в несущем газе, атомно -эмиссионная и массспектрометрия с различными источниками возбуждения, ИК- спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный анализ, активационный анализ заряженных частиц, оже- электронная спектрометрия. В докладе рассмотрены преимущества и недостатки методов, приведена оценка пределов достоверного определения для металлов и сплавов на железной основе по данным литературы и результатам собственных исследований.

Бурное развитие микроэлектроники и вычислительной техники открыло новые возможности для обработки аналитических данных и привело к радикальным изменениям метрологических характеристик методов определения. Это привело к появлению новых методов определения газообразующих примесей – оптической эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда по Гриму, оптической эмиссионной PDA спектрометрии, спектрометрии лазерного пробоя (LIBS), методов определения диффузионно-подвижного и связанного водорода и фракционного газового анализа.

В докладе рассмотрены основные направления развития методов определения газообразующих примесей в металлах и сплавах. Обсуждаются возможности методов определения вещественного состава включений, образуемых легкими элементами.

Рассмотрены основные физико-химические закономерности метода фракционного определения кислорода и азота. Показано, что применение разработанного метода и оригинального программного обеспечения для обработки результатов позволяют определять количественно содержание кислорода и азота связанных с поверхностью образца, растворенных в матрице и связанных в различные типы соединений -неметаллических включений. Это проиллюстрировано на примерах анализа образцов модельных сплавов, различных марок сталей, металлических порошков. В докладе представлено развитие современных методов термической экстракции в несущем газе для избирательного определения форм присутствия легких элементов (C, O, N, H) в порошках, в том числе наноразмерных порошках. Обсуждается проблемы анализа, методик определения, метрологии и стандартных образцов. Показано, что особое внимание должно быть уделено разработке способов пробоотбора, пробоподготовки и хранения образцов, с учетом природы и состояния поверхности порошков.

Обсуждаются оригинальные методики анализа наноразмерных порошков тугоплавких металлов, карбидов. Показано, что разработанные методики позволяют определить, как общее содержание кислорода в нанопорошках так и содержание кислорода в форме оксидов, в форме воды, хемосорбированный на поверхности частиц кислород. В работе показано, что содержание кислорода в форме, сорбированной на поверхности наноразмерных порошков H_2O, может достигать 50 % от общего содержания кислорода. Правильность идентификации форм присутствия кислорода в исследуемых материалах подтверждена термодинамическими расчетами и методом рентгенофазового анализа.

Показаны возможности применения метода (ФГА) при экспресс определении содержаний кислорода и азота, связанного во включения (объемной доли включений) и растворенных в матрице. Продемонстрированы особенности и проведено сравнение метрологических характеристик различных методов определения неметаллических включений в сталях и сплавах. Разработана методика оценки чистоты стали по неметаллическим включениям основанная на сочетании методов фракционного газового анализа и количественной металлографии. Разработанные методики показали свою высокую эффективность при оптимизации технологий производства сталей на Российских и зарубежных металлургических заводах. Приведены примеры анализа и оптимизации технологий внепечной обработки и модифицирования трубных, кордовых, рельсовых, колесных и нержавеющих сталей в условиях действующего производства.

Продемонстрированы преимущества применения комплексных подходов – комбинации методов спектрометрии тлеющего разряда, газового анализа, количественного металлографического, Оже и микрорентгеноспектрального анализа при исследованиях материалов и аттестации поверхностных слоев и тонких пленок.

ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

Банных И.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Сплавы на основе железа с ГЦК решеткой – аустенитные стали – являются одним из важнейших конструкционных материалов, сочетающих высокие прочностные и пластические свойства со специальными физико-химическими свойствами, такими как коррозионная стойкость и способность работать при криогенных температурах. Так, широкоизвестный тип коррозионностойких сталей Х18Н10, уже более 100 лет широко используется как конструкционный и функциональный материал.

Особенностью легирования таких сталей является с одной стороны введение аустенитообразующих элементов, в первую очередь никеля, для получения стабильной ГЦК структуры твердого раствора замещения на основе железа, с другой стороны минимизация содержания элементов внедрения углерода и азота с целью исключить образование карбидных (карбонитридных) фаз, отрицательно влияющих на пластичность и вязкость свойства аустенитных сталей.

В то же время существует обширный класс аустенитных сталей, ГЦК решетка которых получается с помощью элемента внедрения – азота. В отличие от углерода, легко образующего различные карбиды при комнатной температуре и образующий твердый ГЦК раствор внедрения в железе только при высоких температурах, такой раствор азота может существовать и быть стабильным вплоть до криогенных температур в зависимости от состава азотсодержащей аустенитной стали.

Растворимость азота в железе существенно зависит от двух факторов: состав легирующих элементов в стали и парциального давления азота P_{N_2} над расплавом. В общем, ферритообразующие элементы повышают растворимость азота в железе, а аустенитообразующие, за исключением марганца, снижают её. Повышение P_{N_2} над расплавом позволяет пропорционально повышать концентрацию азота в жидком металле [1]. Таким образом, выбор состава и количества легирующих элементов, входящих в состав азотсодержащей аустенитной стали, должен обеспечить концентрацию азота, достаточную для формирования стабильной ГЦК структуры твердого раствора азота при температурах эксплуатации данной стали. Выплавка при повышенном P_{N_2} позволяет получить сверхравновесную для выбранного состава концентрацию азота.

Практически азотсодержащие аустенитные стали представлены *Fe-Cr*, *Fe-Cr-Ni*, *Fe-Cr-Mn*, *Fe-Cr-Mn-Ni* системами легирования. Наличие хрома и марганца позволяет повысить растворимость азота в железе. Никель, хотя и снижает растворимость азота, дополнительно стабилизирует аустенитное состояние и снижает температуру вязко-хрупкого перехода. Введение других элементов: молибдена, ванадия ниобия может использоваться для повышения коррозионной стойкости (молибден) либо получения избыточных нитридных (карбонитридных) фаз, дисперсионно

упрочняющих аустенитную матрицу, либо тормозящих рост зерна аустенита при термической и термопластической обработке.

Важной особенностью азотсодержащих аустенитных сталей является наличие у них вязко-хрупкого перехода. Причём его температура пропорционально зависит от концентрации азота. Известна эмпирическая формула $t_x - 300[\%N] + 100[\%C] - 303$, где t_x – температура вязко-хрупкого перехода. Таким образом, безникелевые азотсодержащие стали имеют приемлемый уровень ударной вязкости при содержании азота не более 0,7% [2].

Легирование марганцем позволяет существенно повысить растворимость азота в стали. С другой стороны, превышение содержание марганца более 8-12% может привести к снижению стабильности аустенита азотсодержащих сталей при деформации [3] и вызвать образование δ – феррита в области температур 1350-1450ºС.

Хром, как основной легирующий элемент азотсодержащих аустенитных сталей, наряду с азотом и молибденом обеспечивает их высокую коррозионную стойкость. Однако, превышение содержания хрома более 20-22% приводит к образованию σ-фазы при температурах 700ºС и ниже в количествах, существенно влияющих на снижение пластичности и вязкости разрушения азотсодержащих аустенитных сталей. Другой особенностью наличия в составе стали азота и хрома является прерывистый распад твердого раствора с образованием перлитоподобных колоний нитридов хрома, значительно охрупчивающих азотсодеращие аустенитные стали. Наиболее интенсивно прерывистый распад протекает при температурах 800-900ºС, что ограничивает снизу температуру термической и термопластической обработки данных сталей. Подавить процесс прерывистого распада возможно введением в состав азотсодержащей аустенитной стали ванадия [3].

Твердый раствор внедрения обуславливает высокую деформационную упрочняемость азотсодержащих сталей. Имеющие высокую подвижность и малый радиус атомы азота эффективно тормозят перемещение дислокаций как при холодной, так и горячей деформации. В то же время, азот снижает энергию дефектов упаковки ЭДУ, что может приводить к образованию α и ε – мартенсита при деформации азотсодержащих аустенитных сталей.

Азотсодержащие аустенитные стали являются перспективным классом сталей для различных областей применения в качестве конструкционных и функциональных материалов. Обладая существенным преимуществами по сравнению с традиционными аустенитными сталями, такими как в два-три раза более высокая прочность, более высокая пластичность, вязкость разрушения, коррозионная стойкость, в то же время обнаруживают свойства, ограничивающими возможность их применения: наличие температуры вязко – хрупкого перехода, образование избыточных азотосодержащих фаз, отрицательно влияющих на пластичность и, особенно, - на уровень вязкости разрушения, затруднение свариваемости.

Знание особенностей формирования их структурно-фазового состояния в зависимости от легирования, термической и пластической обработки позволяет наиболее полно использовать возможности азотсодержащих аустенитных сталей.

Литература:

1. Рашев Ц. Производство легированной стали. -М.: Металлургия, 1981. - 246 с.

2. Банных И.О., Банных О.А. Современное состояние исследований и применения высокоазотистых аустенитных сталей. Наука и технологии, М., 2017, 61 с.

3. Lu S., Hu Q-M., Johansson B., Vitos L., Stacking fault energies of Mn, Co and Nb alloyed austenitic stainless steels, Acta Materialia, Volume 59, Issue 14, August 2011, Pages 5728-5734, http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.05.049.

4. Bannykh O.A., Blinov V.M. On the structure and properties of high nitrogen low-carbon non austenitic steels. Steel Research. vol. 65, 1994 №5, pp. 178–183.

НОВЫЕ ИДЕИ, МАТЕРИАЛЫ, НАУЧНЫЕ РАЗРАБОТКИ И ФАКТЫ В МЕТАЛЛОВЕДЕНИИ СПЛАВОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Бурханов Г.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

1. Тугоплавкие металлы и сплавы с монокристаллической структурой

Монокристаллическая структура создает дополнительные «рычаги» управления свойствами материалов и, благодаря анизотропии и влиянию элементов тонкой структуры, повышает температурно-временную стабильность.

2. Направленная кристаллизация тугоплавких эвтектик и развитие представлений об их природе.

Эвтектика из W и W_2C с текстурой кристаллизации отличается высоким сопротивлением деформации и трещинообразованию и демонстрирует рекордные значения прочности. Всем эвтектикам свойственна хорошая жидкотекучесть.

3. Монокарбиды и дибориды переходных металлов отличаются тугоплавкостью, эрозионной и химической стойкостью, высоким уровнем металлических свойств тепло- и электропроводимости, хорошей адгезией на арсениде галлия, ситалах, стёклах, металлах, керамике. Они также могут быть хорошими наполнителями углерод-углеродных и керамоматричных композитов. Монокарбиды и дибориды - перспективные компоненты конструкционных и функциональных материалов для работы в экстремальных условиях.

4. Магнитные сверхпроводники совмещают магнитные и сверхпроводящие системы.

Сверхпроводимость возникает на фоне ферримагнетизма, а при переходе в антиферромагнетиное состояние наблюдается рост верхнего критического поля с отклонением от параболической зависимости.

Анализ данной ситуации с использованием функции Гиббса подтверждает повышение термодинамической стабильности и критической температуры при переходе ферримагнетика в антиферромагнетик. Таким образом, исключающее по теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) состояние оказалось возможным использовать как один из подходов повышения критической температуры сверхпроводимости. Этот результат коррелирует с получением большого значения $2\Delta(0)/K_вT_к$ для триплетного сверхпроводника $Dy_{0.8}Y_{0.2}Rh_4B_4$ по сравнению со значением этого отношения для их триплетных сверхпроводников по теории БКШ (4 против 3.52). Нельзя исключать возможность появления других механизмов прочной межэлектронной связи.

Исследование аномальных эффектов в магнитных сверхпроводниках проводится не только с целью более глубоко познания природы сверхпроводимости, но и для поиска путей повышения их стабильности и критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

5. У некоторых сверхпроводников 2-го рода обнаружен парамагнитный момент эффекта Мейснера.

6. Интеркалирование химических соединений со сложной структурой.

На примере FeSe, AsSe, MoS_2 показана эффективность воздействия на их электрофизические свойства допированием электронами и протонами перед традиционным допированием химическими элементами.

Приведённые выше некоторые направления исследований при подробном ознакомлении потребуют для ознакомления не одного цикла лекций. Моя задача в пределах одной лекции ознакомить молодых специалистов в тезисной форме с перспективными в прикладном и фундаментальном значении направлениями исследований, что позволит выбрать одно из них для своей будущей работы или откорректировать программу существующего исследования.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ В СВЕРХТВЕРДЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Al

[1,2]Васильев А.Л., [1]Пресняков М.Ю., [1]Колобылина Н.Н., [2]Иванова А.Г., [3]Бахтеева Н.Д., [3]Тодорова Е.В.

[1] Россия, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

[2] Россия, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, a.vasiliev56@gmail.com

[3] Россия, Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Введение

За последние несколько лет техника, а, соответственно, и методы электронной микроскопии существенно изменились. Появились корректоры сферической аберрации электромагнитных линз, монохроматоры пучка, новые высокоэффективные детекторы рентгеновского излучения. Электронно-оптические системы дают возможность сфокусировать пучок до диаметра менее 1 Å, а сверхчистый вакуум – получать картины нанодифракции от частиц субнанометрового размера. Формирование с помощью корректора осветительной системы субангстремной пробы дает возможность в режиме регистрации электронов, рассеянных на большие углы, получать изображения с Z-контрастом с разрешением лучше 0.1 нм и получать изображения кристаллической решетки с информацией о расположении тяжелых и легких атомов. Возросла эффективность регистрации рентгеновского излучения – появились пленочные дрейфовые детекторы большой площади и существенно повысилось их быстродействие. Стало возможно регистрировать до 10^5импульсов/с, что выше, приблизительно, в 20 раз оптимальной скорости счета у традиционных монокристальных Si(Li) детекторов при одинаковом энергетическом разрешении. Эффективность регистрации настолько велика, что при обычной скорости сканирования в просвечивающем растровом электронном микроскопе за время меньше минуты возможно получать карты распределения элементов с атомным разрешением. Кроме этого, современные вычислительные мощности позволяют не только моделировать изображения кристаллических структур, электронограмм, полученных в просвечивающих электронных микроскопах на атомном уровне, но и рассчитывать структуры *ab-initio.* Именно такие методы и оборудование применялись при исследовании ряда алюминиевых сплавов Al-РМ-ПМ, где РМ и ПМ - редкоземельный и переходный металлы, которые начинают все больше использоваться в аэрокосмической индустрии для изготовления узлов корпуса и холодной части двигателя летательных аппаратов. Эти сплавы были открыты в 1988 и известны необыкновенной способностью к формированию металлических стекол и наноразмерных композитов в широком диапазоне состава [1-3]. При низких значениях плотности такие сплавы обладают уникальными механическими свойствами, в частности твердостью выше 1 ГПа. и, как это присуще алюминиевым сплавам, коррозионной стойкостью. Структура конечного нанокомпозита зависит от условий технологической обработки - прецизионного отжига или интенсивной пластической деформации, которые определяют микроструктуру, в частности, размер зерна и фазовый состав материала. Во многом механические свойства сплавов зависят от типа и морфологии интерметаллидов - включений с высокой твердостью и особой формы, которые могут способствовать созданию армирующей сетки [4].

Использование методов приготовления образцов для просвечивающей микроскопии с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) в двухлучевых электронно-ионных микроскопах дает возможность приготовить образец для исследований из выбранного с помощью РЭМ места с точностью в несколько нм, что часто необходимо при исследовании многофазных материалов.

Методика совместного использования ФИП-РЭМ позволяет восстанавливать трехмерную микроструктуру материалов и, при подключении спектрометров энергодисперсионного рентгеновского микроанализа или детектора регистрации обратно отраженных электронов, работающих в режиме дифракции, реконструировать и фазовый состав или получать распределение элементов в объеме.

Следующая группа новых методов – использование криогенного оборудования в микроскопии, начиная от методов приготовления образцов быстрой заморозкой в аморфном льду до температуры жидкого азота, до использования Крио-ФИП.
Примеры таких исследований также будут представлены в докладе.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций в части "изготовление образцов и исследования методами рентгеновской дифракции и ДСК" по государственному заданию №007-00129-18-00 и в части «исследования образцов методами электронной микроскопии» соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26.

1. Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P., Masumoto T. // Jap J Appl Phys. 1988. V. 27. P. 280.
2. Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P., Masumoto T. // Jap J Appl Phys 1988. V.27. P.479.
3. He Y., Poons J., Shiflet G.J. Science 1988. V.241.P.1640.
4. Vasiliev A.L., Aindow M., Blackburn M.J., Watson T.J.// Intermetallics. 2004.V.12(4) P.349.

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Севостьянов М.А.[1], Насакина Е.О.[1], Шатова Л.А.[2]
1 Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, nacakina@mail.ru
2 Россия, Воронежский Государственный Технический Университет

В настоящий момент существует широкий ряд социально значимых заболеваний, в т.ч. онкологических, связанных с сужением или полной закупоркой полостей организма, по которым осуществляется передвижение физиологических потоков. При этом есть возможность справляться с этими проблемами без полостного хирургического вмешательства. Для улавливания тромбов, несомых током крови, при свободном пропускании самой крови используют имплантируемые медицинские изделия типа Кава-фильтр [1]. Для раздвижения и поддержания в заданном положении стенок протоков (т.е. восстановления нормального (исходного) диаметра просвета) применяются медицинские изделия типа «стент» [1-8]. Поскольку доставка и установка в необходимом участке организма этих имплантатов производится с помощью катетера, они подвергаются значительному сжатию до и расширению после установки, и к ним предъявляются особо высокие требования стойкости к переменным динамическим нагрузкам. Также, с одной стороны, эти материалы должны обеспечивать функционирование изделия без разрушения под нагрузкой тканей, а с другой – и без повреждения самих тканей инородным материалом.

Группа сплавов на основе титана обладает рядом специфических механических характеристик: сверхэластичность, соблюдение закона запаздывания, эффект памяти формы (ЭПФ) [9 - 13]. Материалы с памятью формы находят обширное применение в современном мире в разнообразных областях. Наиболее известным из них является TiNi. Однако данный сплав обладает спорным уровнем коррозионной стойкости и биосовместимости из-за содержания токсичного никеля, трудно обрабатывается и т.д., что ограничивает его применение [14-18]. Пока уступая в механических характеристиках, по уровню биосовместимости никелид титана обходят безникелевые титановые сплавы памяти, например Ti-Nb-Ta-Zr.

Целью работы было получение и комплексные исследования структуры титановых сплавов памяти формы, предназначенных для медицинского применения, в виде образцов различной конфигурации от слитков до проволоки диаметром 280 мкм, полученной методом интенсивной пластической деформации, способствующей созданию наноструктур.

Плавка навесок проводилась в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом LK8 фирмы LEYBOLD-HERAEUS (Германия). Прокатка происходила на реверсивном стане ДУО-300. Нагрев осуществлялся непосредственно перед деформацией в печи KYLS 20.18.40/10 фирмы HANS BEIMLER с максимальной температурой 1350°C. Отжиг прутков осуществлялся в проходной трубчатой электропечи ПТС-2000-40-1200 фирмы ООО "Лори-Термо". Ротационная ковка заготовок последовательно проводилась на радиальных ковочных машинах В2129.02, В2127.01, В2123.01 (Россия) с последовательной сменой бойков. Подогрев заготовок на воздухе непосредственно перед деформацией осуществлялся в печи ПТС-2000-40-1200 до 600-750°C. С диаметра проволоки 2 мм до диаметра 0,4 мм волочение производилось на машине C7328/ZF фирмы «THE NORTHWEST MACHIBE CO.LTD» (Китай). Проволоку с диаметра 0,4 мм до диаметра 0,28 мм волочили на станке UDZWGW 100/8 (Германия).

Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч. с использованием поперечных шлифов) исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, на котором также проводили фрактографические исследования образцов, и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30о. Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку" в CuKα - излучении.Исследования микроструктуры после предварительного травления в смеси кислот проводили на оптическом металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT с цифровой обработкой изображения.

Отмечена высокая однородность распределения компонентов по объему образцов, дендритное строение слитков и мелкозернистная структура заготовок после многократного деформирования. Морфология проволок любого состава после волочения проявляет высокую неоднородность, в т.ч. перемежаются 2 типа поверхности различного состава – наблюдаются участки с высоким содержанием углерода, предположительно оставшегося после волочения, и с высоким содержанием кислорода. После шлифовки поверхности возрастает ее однородность.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов чл.-корр. РАН А.Г. Колмакову.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Литература:

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. Интеграл, 2013, № 4, с. 42-45.

2. Marjan Bahrami Nasab, Mohd Roshdi Hassan. Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review. Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 2010, vol. 24(1), p. 69 – 82.

3. Bose A., Hartmann M., Henkes H. A Novel, Self–Expanding Nitinol Stent in Medically Refractory Intracranial Atherosclerotic Stenosis: Wingspan Study. Stroke, 2007, vol. 38, p. 1531–1537.

4. Horowitz M.B., Purdy P.D. The use of stents in the management of neurovascular disease: a historical and present status review. Progress in Neurological Surgery, 2005, vol. 17, p. 18.

5. Balazic M., Kopac J. Improvements of medical implants based on modern materials and new technologies. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007, vol. 25, issue 2, p. 31-34.

6. Meier B. Use and Abuse of Coronary Stenting. Hospital Chronicles, 2006, Suppl., p. 99–103.

7. Dong Gwon, Hyung Jin Shim, Byung Kook Kwak. Retrievable Biliary Stent-Graft in the Treatment of Benign Biliary Strictures. J Vasc Interv Radiol, 2008, vol. 19, p. 1328–1335.

8. Рабкин И.Х. Начало эпохи стентов (задумка, намерения, осуществление нитинолового стентирования). Диагностическая и интервенционная радиология, 2008, т. 2, № 2, с. 5-15.

9. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд–во МИЦ, 2006, 296 с.

10. Petrini L., Migliavacca F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. Journal of Metallurgy, 2011, vol. 2011, pp. 1-15

11. Duerig T.W., Melton K.N., Wayman C.M., Stockel D. Engineering aspects of shape–memory alloys. Oxford: Butterworth Heinemann Ltd, 1990, 491 p.

12. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992, 742 с.

13. 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.

14. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. 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.

15. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования коррозионной стойкости медицинского сплава нитинол с эффектом памяти формы. Способы изменения коррозионной стойкости. Перспективные материалы, 2014, № 9, с. 19-33.

16. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии. Материаловедение, 2014, № 8, с. 40-45.

17. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов. Материалове-дение, 2014, №9, с.30-37.

18. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it. Theor. Found. Chem. Eng., 2014, v.48, №.4, p.477–486.

МАГНИТОМЯГКИЕ ПЛЁНОЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ Fe - ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНАЯ ФАЗА ВНЕДРЕНИЯ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Шефтель Е. Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Класс нанокристаллических плёнок квазибинарных сплавов Fe- MeX (Me - один из металлов IIIA или IVA групп Периодической Системы Элементов; X- один элемент из ряда: B, C, N, O) способен обеспечить комплекс магнитных, механических и технологических свойств, превышающий таковой современных магнитомягких материалов, предназначенных для применения в современной магнитной микроэлектронике. На примере плёнок FeZrN, относящихся к указанному классу материалов, полученных методом магнетронного напыления, в лекции рассматривается широкий круг проблем, включающий научно обоснованный подход к выбору состава плёночного материала, условия формирования его фазово-структурного состояния и магнитной структуры, обеспечивающих требуемый уровень магнитных и механических свойств. Результаты обсуждаются с позиций термодинамического, кинетического и структурного подходов, с учётом современных физических представлений об особенностях нанокристаллического состояния магнитомягких материалов.

ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

Юсупов В.С

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Yusupov@aport2000.ru

Обработка металлов давлением (ОМД) является одним из самых древнейших направлений техники и производства. Начавшись с медного века и, перекочевав в век железный, обработка давлением включала в себя один процесс – ковку, которая тысячелетия заменяла все известные ныне процессы ОМД. И только в средние века мы обнаруживаем первые упоминания о волочении. Изобретение первых прокатных вальцов связывают с именем Леонардо да Винчи. Глубокое научное осмысление обработки металлов давлением началось во второй половине 19 века с открытия условия текучести, которое и спровоцировало бурное развитие теории пластичности и технологии обработки металлов давлением в основном завершившееся во второй половине двадцатого века. В мире была создана могучая отрасль промышленности - современная металлургия, включающая массовое производство методами ОМД полуфабрикатов в виде листа, сорта и труб и не менее могучая отрасль – машиностроение, в котором не последнее место по значимости занимала обработка давлением упомянутых металлургических полуфабрикатов в металлические изделия и детали машин. Таким образом, можно утверждать, что, несмотря на глубокие исторические корни, ОМД является весьма молодой отраслью науки и техники.

Основными процессами ОМД, как указано практически во всех учебниках, являются всего 6 процессов: ковка, прокатка, волочение, прессование, объемная штамповка и листовая штамповка. Они характеризуются существенными различиями в механике нагружения заготовки и течении металла, а также сортаменте готового изделия.

При ковке деформация металла осуществляется между двумя бойками плоской или закругленной формы. Как правило, нижний боек неподвижный, а верхний совершает возвратно поступательное движение. Нагружение осуществляется динамически под действием веса падающих частей молота. В результате многократного воздействия бойков заготовка приобретает необходимую форму.

При прокатке заготовка захватывается вращающимися навстречу друг другу валками и обжимается в уменьшающемся просвете между ними. Захват заготовки валками осуществляется при условии, что угол захвата не превышает угол трения. Прокатка обеспечивает получение длинномерных полуфабрикатов в виде листа, полосы, сортовых и фасонных профилей, труб.

При волочении заготовку постоянного поперечного сечения протягивают через волоку или неприводные ролики с отверстием меньшего сечения, прикладывая внешнюю нагрузку к тонкому концу. Деформация происходит за счет сжимающих контактных напряжений, возникающих на поверхности металл-волока. Усилие волочения, приложенное к переднему концу проволоки, преодолевает трение и работу пластической деформации. Основным сортаментом волочения являются прутки и проволока.

Прессование – это процесс вытеснения, выдавливания металла заготовки из контейнера через отверстие в матрице под действием перемещаемого пуансона. Основным сортаментом являются длинномерные профили различной формы поперечного сечения.

Объемную горячую штамповку называют ковкой в штампах. Штамповка – осадка заготовки между верхней и нижней частью штампа с затеканием металла во все закоулки штампа для обеспечения точной формы и размеров изделия в виде детали достаточно сложной формы.

При холодной листовой штамповке деталь изготавливается из листа путем вытяжки и изгиба в результате взаимодействия (перемещения друг относительно друга) матрицы и пуансона. Основной сортамент – полые изделия из листа самой разнообразной формы.

Каждый из рассмотренных основных процессов ОМД к настоящему времени глубоко изучен и разработан в теоретическом плане и имеет многочисленные разновидности в технологическом плане. Существует значительное количество разновидностей основных процессов ОМД. Классификация процессов ОМД имеет самостоятельное научное значение для установления закономерностей их развития как технических систем. Несмотря на многообразие новых видов процессов ОМД, развитие и создание новых процессов продолжается и, по-видимому, будет продолжаться и в будущем. Основными причинами создания новых процессов являются потребности человечества в новых изделиях и полуфабрикатах в различных отраслях промышленности, строительстве, из новых материалов с новыми механическими и функциональными свойствами. В данной работе представлены некоторые закономерности создания новых (инновационных) процессов ОМД на основе существующих основных процессов. Некоторые тенденции в создании новых процессов ОМД можно сформулировать следующим образом: 1. Совмещение основных процессов; 2. Комбинирование основных процессов; 3. Наложение дополнительных воздействий на деформируемый металл электромагнитным полем, ультразвуком, электричеством и др.; 4. Применение мягкого инструмента (твердого, жидкого, газообразного); 5. Создание заданного напряженного или деформированного состояния; 6. Поддержание заданного параметра (изотермические процессы, изобарические); 7. Масштабирование геометрических размеров продукции и оборудования. В работе каждая из тенденций рассмотрена на конкретных примерах инновационных процессов ОМД, появившихся в последние годы. Важно отметить, что рассматривая инновационные процессы ОМД, мы не имеем ввиду технологию производства конкретной продукции, состоящую из множества технологических операций, включающую термические, отделочные, механические операции, вспомогательные и т.п. В качестве процесса ОМД мы рассматриваем единичную операцию пластической деформации, осуществляемую в единице оборудования. Например, технология производства тонкого стального листа включает в себя многопроходную горячую прокатку стального сляба до толщины около 2 мм, последующее травление, холодную прокатку за несколько проходов до заданной толщины, отжиг в защитной атмосфере, дрессировку, правку и резку, при этом каждая операция проводится на специальном оборудовании. Технологии производства металлургической продукции методами ОМД имеют свои тенденции развития не связанные напрямую с тенденциями развития инновационных процессов ОМД. Создание новых процессов ОМД и создание технологий производства металлопродукции являются задачами изобретательскими, но будучи решенными, они открывают поле научных задач по изучению новых процессов теоретически и экспериментально, конструкторских - по разработке

новых видов оборудования. Примером таких новых процессов ОМД могут выступать, например, процессы, направленные на создание специальных схем деформированного состояния в виде простого сдвига, называемые сейчас процессами интенсивной пластической деформации, такие как равноканальное угловое прессование (РКУП). После разработки (изобретения) процесса РКУП открылось широкое поле для исследования механики течения металла, напряженно-деформированного состояния (НДС), а также воздействия пластической деформации в новом процессе на свойства и структуру деформируемого материала. Новый процесс РКУП породил невероятный интерес к нему со стороны исследователей, главным образом в области физики металлов, наноструктурных материалов и металловедения. Другим примером нового процесса ОМД, возникшим в последние тридцать лет, является поперечно-винтовая прокатка сплошных прутков. В этом процессе также реализуется интенсивная сдвиговая деформация. Сначала использовалась двухвалковая схема деформирования заготовки с применением определенных углов подачи и других технологических параметров, обеспечивающих отсутствие разрыхления осевой зоны. Затем была разработана трехвалковая схема деформирования, позволившая существенно расширить условия деформирования без осевой рыхлости. В настоящее время ведутся работы по созданию четырехвалковой поперечно-винтовой прокатке. Предполагается, что новая схема процесса позволит существенно увеличить накопленную сдвиговую деформацию в процессе прокатки и вместе с тем уменьшить частные обжатия. Возможно, такая схема поперечно-винтовой прокатки позволит деформировать непрерывно-литую заготовку. Здесь открывается поле для конструирования нового оборудования, теоретических и экспериментальных исследований НДС, а также изменения структуры и свойств деформируемого металла в предложенном процессе ОМД. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для разработки новых технологий производства металлопродукции с использованием 4-хвалковой поперечно-винтовой прокатки.

В докладе также подробно рассмотрены инновационные процессы ОМД, разработанные с использованием основных процессов ОМД в соответствии с вышеизложенными тенденциями. Показаны перспективные и возможные схемы новых процессов ОМД или способы их разработки. Проанализированы вероятные преимущества и возможные ограничения новых процессов ОМД.

СЕКЦИЯ 1 «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ (1-*x*)$LaFeO_3$:*x*Ba^{2+}

Бережная М.В.

Россия, Воронежский государственный университет, cnurova2010@yandex.ru

Наноматериалы на основе ортоферрита лантана со структурой перовскита обладают уникальными физико-химическими свойствами, что делает их перспективными материалами в развивающейся наноиндустрии. $LaFeO_3$ сочетает ферромагнитное и ферроэлектрическое упорядочение, а также обладает фотокаталитическими свойствами. Введение в структуру ортоферритов РЗЭ допантов даже в незначительных количествах приводит к появлению качественно новых характеристик. Одним из способов формирования таких материалов является метод совместного осаждения катионов с последующим термическим отжигом в муфельной печи. Эта технология не требует сложного и дорогостоящего оборудования, что позволяет использовать ее в крупных масштабах.

Цель работы: разработка методики синтеза нанопорошков феррита лантана, допированного барием, и исследование влияния допанта на состав, структуру и магнитные свойства образцов.

В качестве способа получения наночастиц выбрана технология совместного осаждения в водном растворе с последующей термообработкой соосажденных гидроксидов.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали, что образцы с номинальной степенью допирования x = 0; 0.05; 0.075; 0.1 представляют собой однофазные продукты со структурой ортоферрита лантана $LaFeO_3$. Увеличение содержания допанта до x = 0.15; 0.2; 0.25 приводит к выделению примесных фаз La_2O_3, Fe_2O_3, $BaFe_2O_4$. Расчет области когерентного рассеяния однофазных образцов показал увеличение среднего размера частиц от 25±4 для x = 0 до 42±4 нм для x = 0.1. Исследование элементного состава порошков методом локального рентгеноспектрального микроанализа подтвердило наличие катионов Ba^{2+} в составе образцов, что свидетельствует о встраивании допанта в решетку ортоферрита лантана.

По данным измерения температурной зависимости намагниченности образца номинального состава $LaFeO_3$ установлен фазовый переход, связанный с изменением магнитной подрешетки, т.к. по данным РФА состав и симметрия кристалла не изменяется (рис.). В целом, для образцов, содержащих катионы бария, наблюдается увеличение намагниченности и немонотонное уменьшение коэрцитивной силы при увеличении степени допирования от J = 0.265 А·м^2/кг и H_c = 300 кА/м для x = 0 до J = 1.290 А·м^2/кг и H_c = 90 кА/м для x = 0.1 в поле 1250 кА/м. Форма петли гистерезиса свидетельствует о формировании магнитожестких ферромагнетиков. Присутствие в пробах примесных фаз вызывает усиление магнитных свойств материала, что делает синтезированные нанопорошки перспективными для создания устройств хранения информации.

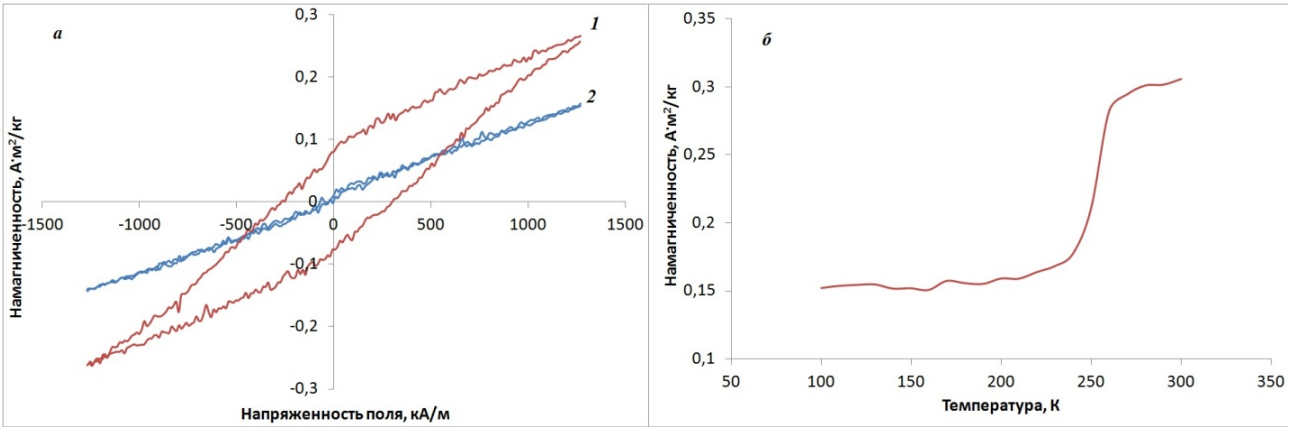


Рис. Полевая зависимость (а) и температурный ход (б) намагниченности образца номинального состава $LaFeO_3$ (измерения при Т 300К (1) и 100К (2))

Таким образом, введение катиона бария в решетку ортоферрита лантана приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, среднего размера кристаллитов и изменению магнитного упорядочения материала, что расширяет области применения наночастиц.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работ и обсуждении полученных результатов научному руководителю д.х.н., проф. КМИНС ВГУ Миттовой И.Я., и д.ф.-м.н., проф., зав. кафедрой магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова Перову Н.С.

Проведенные исследования выполнены на приборах ЦКП ВГУ.

ВЫБОР СПЛАВОВ ДЛЯ ДИСКОВ И ЛОПАТОК ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Булахтина М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, m_sm@inbox.ru

Диски газотурбинных двигателей (ГТД)- наиболее ответственные детали, которые работают в сложных условиях при воздействии растягивающих, изгибных, термических напряжениях (статических, повторно-статических, усталостных и др.). Рабочие температуры дисков составляют 650-700ºС, в перспективе до 850ºС.

Эффективность ГТД, реактивных и гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных и жидкостных ракетных двигателей (ГПВРД и ЖРД) нового поколения и энергетических установок (ЭУ) определяются температурой рабочего газа и соответственно горячих деталей двигателей. Создание жаропрочных суперсплавов на основе Ni позволяют поднять рабочие температуры ($T_{раб}$) лопаток современных ГТД до 1000-1100°С. Повышение уровня $T_{раб}$ может быть достигнуто за счет использования в качестве основы для гетерофазных сплавов и композитов таких материалов, как алюминиды никеля Ni_3Al и NiAl, более тугоплавких ($T_{пл}$ =1395-1630°С) и легких (5,96-7,3 г/см^3), чем никелевые суперсплавы.

Анализ литературных данных по сплавам для дисков и лопаток показал, что требуются не только исследования в направлении создания новых более жаропрочных и легких сплавов, но и необходимы реализации новых конструкторско-технологических решений, обеспечивающих повышение температурно-силовых параметров работы дисков, а также создание на их основе новых высокоработоспособных узлов, исключение тяжелых и недостаточно надежных замковых соединений, снижение массы узлов при одновременном повышении надежности и уменьшении трудозатрат. Перспективным направлением является получение дисков с лопатками («блисков» - blades and disks).

В связи с этим была поставлена задача: - выбор новых высокопрочных легких интерметаллидных сплавов для монокристаллических лопаток и деформируемого жаропрочного никелевого сплава (ЖНС) для дисков и разработка способа их соединения в детали типа блиск.

Целью первого этапа работы был анализ литературных данных о свойствах дисковых и лопаточных сплавов и выбор композиций для исследования возможности их соединения в блиск.

Сплав для дисков. В настоящее время активно ведутся работы по созданию дисковых $\gamma + \gamma'$ сплавов для работы при температурах 800°С и выше. В качестве дискового ЖНС выбран сплав ЭП 975, разработанный в ФГУП ВИАМ, и модельный сплав ЭК61 (ХН58МБЮД). Сплав ЭК61 характеризуется повышенной технологической пластичностью, возможна изотермическая ковка, прокатка для получения ультрамелкозернистого (УМЗ) и даже нанокристаллического структурного состояния, и удовлетворительной свариваемостью различными видами сварки. Составы исследованных дисковых сплавов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав никелевых дисковых сплавов ЭП975 и ЭК61 (среднее содержание основных элементов, масс. %).

Сплав	Al	Cr	Co/Fe	W/V	Mo	Ti	Nb
ЭП975	4,8	8,2	15,1 Co	10,2W	1,2	2,4	1,5
ЭК61	1,0	16,6	15,0 Fe	0,5V	3,9	0,8	5,0

Сплав для лопаток. В современных энергетических и теплотехнических устройствах, авиационных и стационарных газовых турбинах наиболее ответственные высокотемпературные детали изготавливают из высоколегированных многокомпонентных ЖНС, типа ЖС6, ЖС-26, ЖС-32, ЖС-40 и др. В настоящее время практически достигнуты предельные характеристики жаропрочности этих сплавов за счет интенсивного легирования тугоплавкими (Re, W, Mo, Nb, Ta) и благородными металлами (Ru, Ir), что привело к повышению их плотности до 8,6-9,2 г/см3.

Утяжеление двигателя неизбежно ведет к уменьшению отношения тяги к весу, увеличению нагрузки на ротор (на диски и лопатки) и, следовательно, снижению срока службы и другим неблагоприятным последствиям. В качестве лопаточных сплавов с монокристаллической структурой были выбраны жаропрочные и жаростойкие материалы нового поколения на основе интерметаллида Ni_3Al с высокой температурой плавления (1365-1395°C), высокой жаростойкостью и более низкой плотностью, чем никелевые суперсплавы. В таблице 2 приведены составы наиболее продвинутых литейных сплавов на основе γ'- Ni_3Al фазы типа ВКНА, разработанные Всероссийским институтом авиационных материалов при участии Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №18-19-00685).

Таблица2. Составы сплавов на основе γ'- Ni_3Al фазы типа ВКНА (масс.%)

Сплав	Al	Cr	W	Mo	Ti	Co	C	Re	La	Ni
ВКНА-1В	8,5	5,5	3,0	3,5	1,5	-	0,05	-	0,008	осн.
ВКНА-4У	8,5	5	2,15	5	0,9	4	0,02	-	-	осн.
ВКНА-25	8,35	5,8	3,0	5	0,5	4,5	0,035	1,4	0,002	осн.

В настоящей работе выбран развиваемый в ИПСМ РАН способ получения неразъемных твердофазных соединений (ТФС) монокристаллов интерметаллидных сплавов на основе Ni_3Al с жаропрочным деформируемым сплавом ЭП975 путем сварки давлением в условиях традиционной (высокотемпературной, 1100-1130°C) или низкотемпературной (900-1000°C) сверхпластичности (СП) сплава ЭП975.

Монокристаллические заготовки из сплавов типа ВКНА выплавляли в вакуумной индукционной печи (ВИП) с основной футеровкой. Монокристаллы выращивали с кристаллографической ориентацией (КГО) <001> и <111>. Микроструктуру сплавов и ТФС анализировали на оптическом микроскопе «Olimpus GX51» и сканирующем электронном микроскопе LEO 1420. Исследуемые сплавы представляют собой естественные эвтектические композиты с соотношением основных фаз γ'-Ni_3Al + (10-15) об.% γ-Ni, с некоторым избытком первичных выделений γ'-Ni_3Al.

Монокристаллы интерметаллидного сплава имеют дендритно-ячеистую структуру, которая представлена первичными выделениями γ´- фазы на основе Ni_3Al, окруженными дендритами эвтектики. Дендриты имеют двухфазное строение: выделения γ- фазы (твердый раствор на основе Ni) равномерно распределены в γ′-матрице и образуют сетку прерывистых прослоек (рис.1).

Для получения ТФС дискового никелевого сплава и монокристаллического интерметаллидного сплава была применена методика получения ТФС жаропрочных никелевых сплавов путём сварки давлением в вакууме на основе использования СП. Для получения ТФС эффект СП должен реализовывался, по крайней мере, в одном из соединяемых материалов.

В сварном шве пары «ЭП975//ВКНА-моно» сформировалась термодиффузионная зона шириной ~ 8-18 мкм. Она шире со стороны никелевого дискового сплава, в ней практически исчезают включения γ´- фазы и формируются поры. Сформировавшиеся диффузионным путем изолированные поры являются округлыми. Со стороны монокристаллического сплава термодиффузионная зона более плотная, без пор и посторонних включений. Она плавно переходит в прослойки γ фазы в двухфазной (γ´+γ) области ВКНА-моно и имеет четкую границу с γ´- Ni_3Al первичными выделениями. В средней части шва эта зона уже, с краев - шире.

При формировании ТФС в условиях высокотемпературной сверхпластичности вблизи зоны шва наблюдается резкое утолщение γ прослоек в двухфазных дендритах сплава ВКНА-моно, дробление их на округлые частицы линейным размером 0,2-0,6 мкм. В центральной части ТФС в крупных первичных γ´ Ni_3Al выделениях при температуре 1125ºC также формируются наноразмерные частицы округлой формы, обедненные легкими элементами (алюминием).

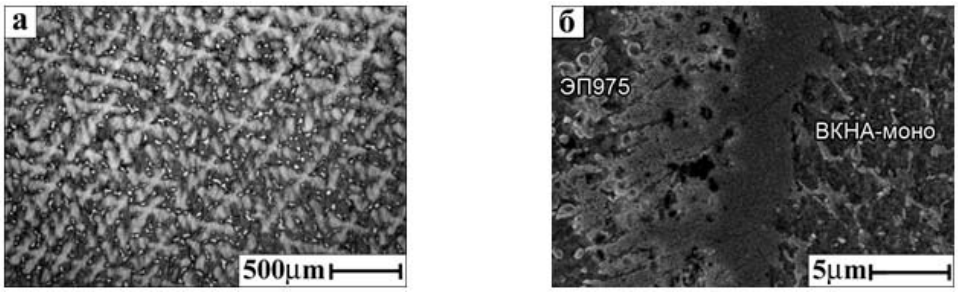


Рис. 1. Микроструктура сплава ВКНА-1В с КГО <111> (а) и микроструктура сварного соединения ЭП975//ВКНА-моно. Сварка давлением в режиме высокотемпературной СП.

Выводы:

1. Обоснован выбор материалов для дисков с лопатками или «блисков», предназначенных для ГТД. В качестве материала лопаток предложены монокристаллы легких гетерофазных (γ´+γ) сплавов типа ВКНА на основе интерметаллида γ´Ni_3Al с упорядоченной ГЦК кристаллической структурой

2. Обоснован выбор в качестве материала дисков новых жаропрочных деформируемых никелевых сплавов типа ЭП975, предназначенных для работы при температурах 800-850ºС.

Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Поваровой К.Б. и к.т.н. Дроздову А.А. за руководство при проведении работы и помощь в обсуждении результатов исследования.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ИЗ МАРТЕНСИТНОСТАРЕЮЩЕЙ СТАЛИ 03Н18К9М5Т, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Владиславская Е.Ю.

Россия, Акционерное общество «Корпорация «Московский институт теплотехники», vinco696@gmail.com

Введение.

В настоящее время все большее внимание исследователей обращено на развитие аддитивных технологий, в частности метода получения готовых деталей из металлических материалов путем селективного лазерного сплавления (СЛС). Механические свойства и особенности структуры материалов, полученных этим методом, наиболее детально изучены на примере титановых и алюминиевых сплавов [1,2]. Особый интерес представляет возможность использования метода селективного лазерного сплавления для изготовления деталей из высокопрочных сталей. Использование аддитивных технологий открывает широкие перспективы для создания уникальных изделий в автомобилестроении, машиностроении, а также в аэрокосмической отрасли.

Цель настоящей работы состояла в оценке прочностных свойств образцов материала, синтезированных методом СЛС из порошка мартенситностареющей стали 03Н18К9М5Т в зависимости от термообработки.

Методика экспериментов и материалы.

В данной работе исследованы прочностные характеристики образцов из порошка стали 03Н18К9М5Т, синтезированные методом СЛС в АО «Корпорация «МИТ». Образцы были выращены под углами 90° и 180° к платформе построения. Заготовки образцов подвергались термической обработке: старение при температуре 540°С с выдержкой 6 часов, охлаждение с печью.

Результаты и обсуждение экспериментов.

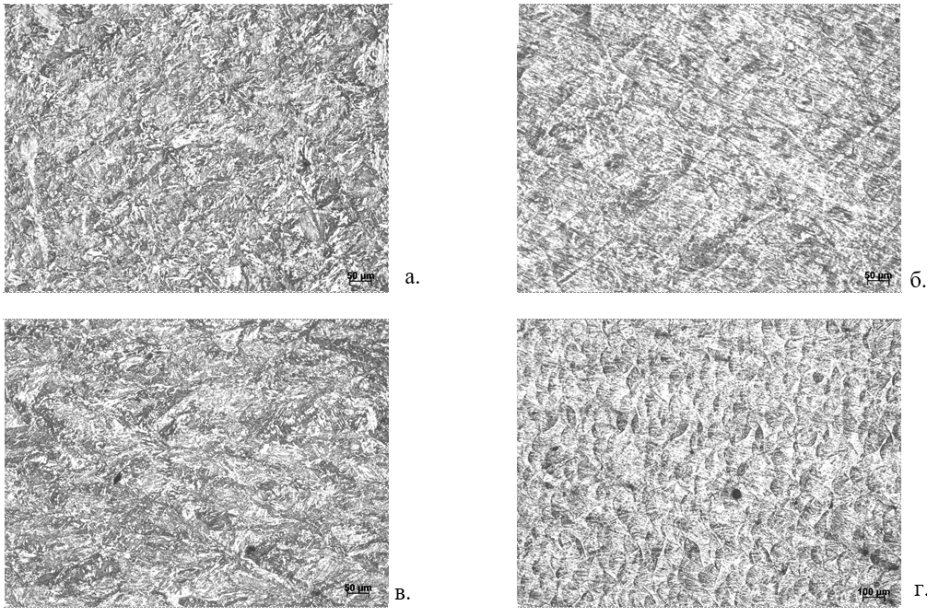


Рис. 1. Микроструктура образцов из стали 03Н18К9М5Т после т/о по режиму старение 540°С, 6 ч

На рис. 1 представлены типичные микроструктуры (а, б – в поперечном сечении, в, г – в продольном сечении) исследованных образцов из порошка стали 03Н18К9М5Т, синтезированных под углами 90° и 180° методом СЛС. В таблице 1 представлены данные по механическим свойствам образцов, синтезированных в двух направлениях, непосредственно после процесса СЛС и образцов после термической обработки – старение при температуре 540°С с выдержкой 6 часов, охлаждение с печью.

Структура образцов металла в поперечном сечении (рис. 1а) является типичной [3] для безуглеродистой стали мартенситностареющего класса и представляет собой безуглеродистый массивный мартенсит. На некоторых участках образцов в данном сечении (рис. 1б) можно наблюдать границы лазерных треков, которые являются особенностью технологии синтезирования методом СЛС. На структуре в продольном сечении (рис. 1в, рис. 1г) наблюдаются границы послойно сплавленного порошка, а также отдельные единичные поры, размер которых не превышает 10 мкм.

Полученные механические характеристики в образцах непосредственно после синтезирования методом СЛС (табл. 1) были на высоком уровне и сопоставимы с закаленным состоянием аналогичного материала, изготовленного классическим путем (прокат) [4]. Однородная структура и высокий уровень механических свойств соответствовали закаленному состоянию для данного типа стали, что позволяет упрочняющую термическую обработку проводить по режиму: старение при температуре 540°С с выдержкой 6 часов, охлаждение с печью, исключив операцию закалки. Механические свойства образцов из порошка стали 03Н18К9М5Т после термической обработки были аналогичны свойствам классического полуфабриката (пруток). При высоких прочностных показателях (предел прочности $\sigma_в$ и условный предел текучести $\sigma_{0,2}$) были получены весьма высокие пластические характеристики (относительное удлинение δ_5 и относительное сужение ψ), а также хорошая стойкость к ударным нагрузкам. Особенно важно то, что не зависимо от угла синтезирования образцов, разброс экспериментальных данных практически не наблюдался.

Таблица 1. Механические свойства образцов из порошка стали 03Н18К9М5Т синтезированных методом СЛС

№ образца	Угол построения	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, кгс/мм^2	Предел прочности, $\sigma_в$, кгс/мм^2	Отн. удлинение, δ_5, %	Отн. Сужение, ψ, %	Ударная вязкость, $a_к$, кгс·м/см^2
Образцы без термической обработки						
1	90	99,8	107,6	11,9	67,9	7,7
2	180	110,3	123,0	14,1	65,5	11,8
Образцы после термической обработки (старение 540°С, 6 ч.)						
1	90	171,5	178,9	6,6	28,4	5,8
2	90	177,0	183,1	5,6	35,5	3,4
3	90	177,9	183,3	7,4	26,7	4,8
4	180	177,6	186,4	7,8	34,8	3,0
5	180	178,2	185,6	8,9	32,0	3,2
6	180	184,2	190,0	7,1	43,0	3,6

Выводы.

Подтверждена возможность изготовления образцов методом селективного лазерного сплавления из порошка стали 03Н18К9М5Т, обладающих высокими прочностными свойствами ($\sigma_в$ ≥175 кгс/мм^2), практически изотропными и характеризующимися отсутствием внутренних дефектов.

Образцы из порошка стали 03Н18К9М5Т, синтезированные методом СЛС, возможно подвергать упрочняющей термической обработке по режиму, исключающему операцию «закалка» – старение при температуре 540°С с выдержкой 6 часов.

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

Список использованной литературы:

1. Gu H., Gong H., Dilip J.J.S. et al. Effects of powder variation on the microstructure and tensile strength of Ti-6Al-4V parts fabricated by selective laser Melting // Int. J. Powder Metall. 2015. V. 51. N 1. P. 35-42.

2. Kempen K., Thijs L., Van Humbeeck J., Kruth J.-P. Mechanical properties of AlSi10Mg produced by Selective Laser Melting // Physics Procedia. 2012. Vol. 39. P. 439-446.

3. Паспорт № 46-2011. Высокопрочная мартенситностареющая (МС) сталь марки 03Н18К9М5ТЮ-ИД (ЧС4-ИД) // АО «ЦНИИМ». 2011. С. 7-8.

4. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Войткун Ф. Материаловедение. Учебник для вузов // МИСИС. 1999. С. 280-281.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАГНИТОТВЁРДОГО Fe-30%Cr-8%Co СПЛАВА

Вомпе Т.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, tvompe@imetran.ru

Магнитотвёрдые материалы имеют широкое применение в материаловедении, в основном их используют в производстве постоянных магнитов, а также для гистерезисных электродвигателей и носителей магнитной записи. Материалы на основе системы Fe-Cr-Co отличаются от других материалов такого класса высокими значениям механических свойств (σв ≈ 800 – 1000 МПа), а значения магнитных свойств Fe-Cr-Co сплавов не уступают значениям магнитных свойств литых сплавов Fe-Ni-Al-Co-Cu с большим содержанием кобальта. Низкокобальтовые (менее 15 масс. % кобальта) Fe-Cr-Co сплавы изучены недостаточно хорошо и еще не освоены промышленностью. Исследование сплавов с более низким содержанием кобальта является актуальной научной задачей [1]. Поэтому, целью данной работы является исследование структуры и свойств магнитотвёрдых сплавов Fe-30%Cr-8%Co-1%Mo-0,5%Si и Fe-30%Cr-8%Co-3%Mo-0,5%Si. Образцы получали методом порошковой металлургии.

Исследования фазовых и структурных превращений проводили методами: дилатометрии, рентгеновской и нейтронной дифракции (при нагреве 25-640 °С), электронной микроскопии и металлографическим анализом. Магнитные гистерезисные свойства (B_r, H_c, $(BH)_{max}$) измеряли на

гистерезисграфе Permagraph L EP-3 после термической обработки. Исследование механических свойств образцов на сжатие проводили на установке Instron 3382 и методом инструментального индентирования.

Образцы исследовали в анизотропном состоянии, т.е. после термомагнитной обработки в магнитном поле более 240 кА/м. Оценку магнитных гистерезисных свойств изучаемых сплавов и оптимизацию режимов термической обработки проводили методом планирования эксперимента.

Высокотемпературные (до 640 °С) исследования показали, что до температуры 600 °С выпадение нежелательной σ-фазы не наблюдалось. Дальнейшее повышение температуры привело к выпадению σ-фазы, что плохо влияет на магнитные и механические свойства сплава.

Экспериментально было обнаружено, что процесс формирования высококоэрцитивного состояния в исследуемых сплавах продолжается при температуре 420 °С, в то время как для сплавов с 15 масс. % кобальта он завершается при 500 °С. Микроструктура сплавов полностью соответствовала структуре ВКС. На сплавах были получены значения магнитных свойств сравнимые с значениями магнитных свойств для сплавов с большим содержанием кобальта. На сплаве Fe-30%Cr-8%Co-1%Mo-0,5%Si: H_c = 44,4 кА/м, B_r = 1,18 Тл, и $(BH)_{max}$ = 31,8 кДж/м^3, а на сплаве Fe-30%Cr-8%Co-3%Mo-0,5%Si – H_c = 48,0 кА/м, B_r = 1,13 Тл и $(BH)_{max}$ = 34,1 кДж/м^3. Уровень механических свойств сплавов соответствует уровню промышленных Fe-Cr-Co сплавов – предел текучести более 800 МПа.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Миляеву И.М., зав. лаб. № 15 ИМЕТ РАН д.т.н. Юсупову В.С., к.ф.-м.н. Борисовой П.А. за нейтронные исследования.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

Литература:

1. Вомпе Т.А., Миляев И.М. Магнитные свойства магнитотвёрдых сплавов Fe-Cr-(7-13 масс.%) Co // V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 6 - 10 октября 2014 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 15-16.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА НАДРЕЗА НА РАССЕЯНИЕ ЗНАЧЕНИЙ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА УДАРНЫЙ ИЗГИБ В КРИТИЧЕСКОМ ИНТЕРВАЛЕ ХЛАДНОЛОМКОСТИ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ

Воркачев К.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, KGV@imet.ac.ru

При приемно-сдаточных испытаниях металлопроката для оценки величины ударной вязкости допускается использование стандартных образцов как с U-образным, так и с V-образным надрезами. В связи с тем, что V-образный надрез является более острым концентратором напряжений, в последнее время наметилась тенденция к применению стандартных образцов только этого типа. В то же время в критическом интервале хладноломкости наблюдается значительное рассеяние значений ударной вязкости [1, 2]. Целью настоящей работы является изучение влияния типа надреза на рассеяние значений ударной вязкости при испытаниях на ударный изгиб в критическом интервале хладноломкости в низколегированных низкоуглеродистых сталях.

В качестве материалов для исследования были выбраны низкоуглеродистые низколегированные марганцовистокремнистые стали 09Г2С и 17 Г1С-У. Химический состав приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав, весовые %.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	As
09Г2С	0,102	0,58	1,51	0,012	0,002	0,041	0,058	0,111	0,027	0,006	<0.005
17Г1С-У	0,178	0,44	1,47	0,022	0,015	0,047	0,046	0,167	0,042	<0,005	<0,005

Испытания на ударный изгиб проводились на маятниковом копре Roell Amsler RKP-450 (Zwick/Roell) при температурах от +20°С до -80°С с шагом в 20°С. Для стали 09Г2С при каждой температуре было испытано по 30 образцов. Для стали 17Г1С-У было испытано при температурах -20°С и -40°С по 34 образца, при остальных температурах 3-17 образцов.

На рис. 1. Приведены сериальные кривые ударной вязкости образцов стали 09Г2С.

а) б)

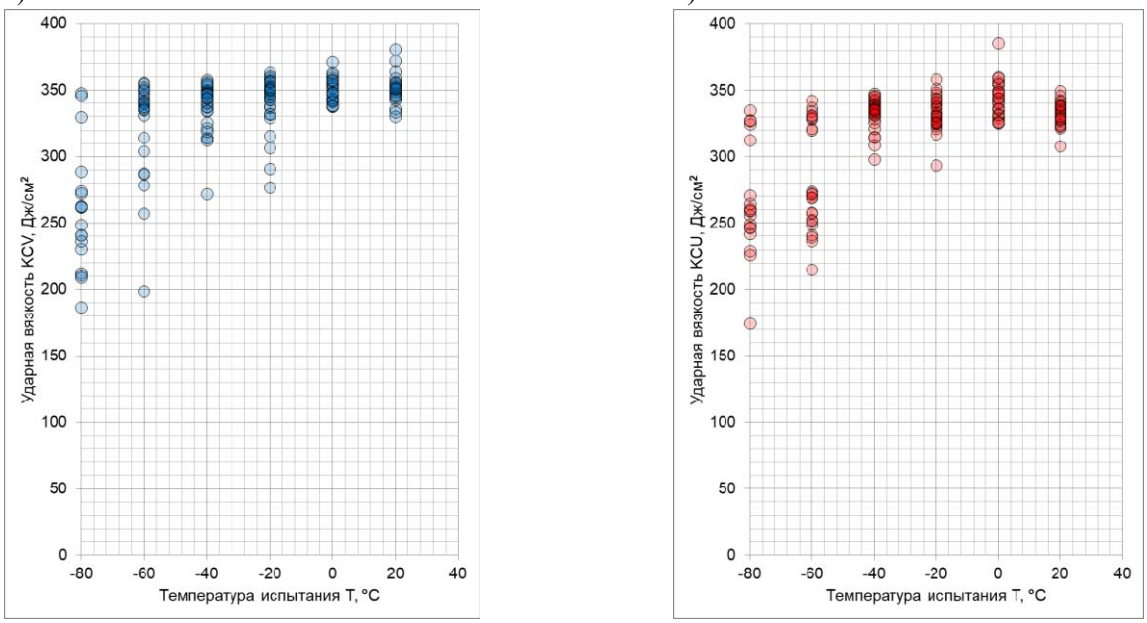


Рис. 1. Сериальные кривые ударной вязкости для стали 09Г2С: (а) KCV; (б) KCU.

Характер сериальных кривых KCV и KCU аналогичен, хотя абсолютные значения ударной вязкости образцов с острым надрезом на 30-70 Дж/см^2 ниже.

Рассеяние значений ударной вязкости при комнатной и 0 температуре в 1,5 раза больше для образцов с U-образным надрезом. При температурах от -20°С до -80°С размах значений ударной вязкости становится практически одинаковым. Данный факт обусловлен тем, что при снижении температуры обнаруживаются отдельные выбивающиеся из общей массы образцы с минимальными определяющими надежность материала значениями KCV. При температуре -80°С в обоих случаях наблюдается существенный разброс значений ударной вязкости.

На рис. 2. Приведены сериальные кривые ударной вязкости образцов стали 17Г1С.

а) б)

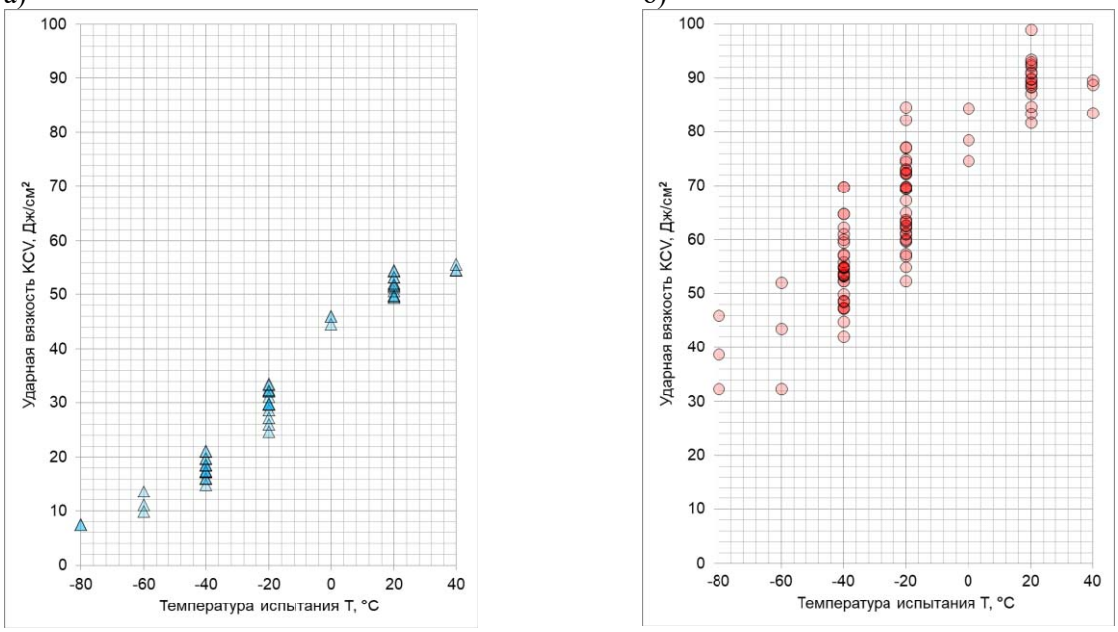


Рис. 2. Сериальные кривые ударной вязкости для стали 17Г1С-У: (а) KCV; (б) KCU.

В случае стали 17Г1С-У формы сериальных кривых KCV и KCU схожи, но абсолютные значения ударной вязкости образцов с острым надрезом приблизительно на 30 Дж/см^2 ниже.

Размах значений ударной вязкости образцов с U-образным надрезом при комнатной температуре приблизительно в два раза выше, чем аналогичная характеристика образцов с острым надрезом. Размах значений ударной вязкости образцов с U-образным надрезом при температурах -20°С и -40°С приблизительно в четыре раза выше, чем аналогичная характеристика образцов с острым надрезом.

Сравнение сериальных кривых для стали 09Г2С и 17Г1С-У показывает различный характер рассеяния в зависимости от типа надреза. В стали 09Г2С, содержащей меньшее количество углерода, с понижением температуры испытаний ниже 0 степень рассеяния значений ударной вязкости практически одинакова для образцов с U и V-образными надрезами. В стали 17Г1С-У, содержащей большее количество углерода, с понижением температуры испытаний наблюдается эффект увеличения степени рассеяния значений ударной вязкости при испытании образцов с U-образным надрезом. Аналогичный эффект при испытаниях образцов с V-образным надрезом выражен слабо.

Заключение.

Рассеяние значений ударной вязкости наблюдается в низкоуглеродистых низколегированных сталей вне зависимости от типа надреза. Абсолютные величины ударной вязкости выше для образцов с U-образным надрезом при всех температурах испытаний. С увеличением количества углерода снижается рассеяние значений ударной вязкости при температурах критического интервала хладноломкости для образцов с V-образным надрезом.

Литература:

1. Давиденков Н. Н. Проблема удара в металловедении. Избранные труды. Киев: Наукова думка, 1981. Т. 1. С. 103-213

2. Кантор М. М., Боженов В. А. Рассеяние значений ударной вязкости низколегированной стали в критическом интервале хладноломкости//Материаловедение. 2013. №11. С. 3-14.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlSi10Mg, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО НАНЕСЕНИЯ

Геров М.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, zodom@mail.ru

Введение.

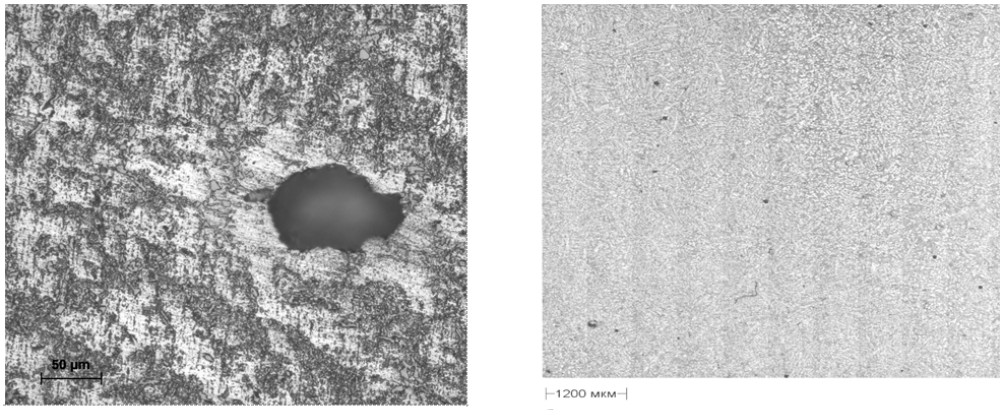
В настоящее время все большее внимание исследователей обращено на развитие методик получения готовых деталей из металлических материалов с использованием аддитивных технологий, в частности селективного лазерного сплавления (СЛС). Так, в частности, свойства и особенности структуры, полученных этим методом материалов, наиболее детально изучены на примере титановых и алюминиевых сплавов [1,2]. Особый интерес представляет возможность использования метода прямого лазерного нанесения (ПЛН) порошка для изготовления деталей из алюминиевых сплавов. Данный метод благодаря высокой производительности и отсутствию ограничений по габаритам синтезируемых деталей по сравнению с селективным лазерным сплавлением открывает широкие перспективы для создания уникальных изделий в автомобилестроении, машиностроении, а также в аэрокосмической отрасли.

Цель настоящей работы состояла в оценке прочностных свойств материала образцов при изготовлении методом прямого лазерного нанесения из порошков алюминиевого сплава AlSi10Mg.

Методика экспериментов и материалы. В данной работе исследованы прочность и механизмы разрушения образцов из порошка сплава AlSi10Mg, синтезированных методом прямого лазерного нанесения в АО «Корпорация «МИТ» и НТО «ИРЭ-полюс». Образцы были выращены под углом 90° к платформе построения. Заготовки образцов подвергались термообработке: отжиг при температуре 280°С с выдержкой 6 часов, охлаждение с печью.

Результаты и обсуждение экспериментов.

На рис. 1 представлены микроструктуры исследованных образцов из сплава AlSi10Mg, синтезированных методом ПЛН, а в таблице 1 данные по механическим свойствам образцов, синтезированных под углом 90°.



а. б.

Рис. 1. Микро- (а) и макроструктуры (б) образцов из сплава AlSi10Mg.

Такая структура является типичной для алюминиевых сплавов, полученных по аддитивной технологии [2, 3,4]. В процессе кристаллизации сплава формируется ультрамелкая структура, которая не характерна для классических силуминов. На структуре (рис. 1) можно наблюдать границы лазерных треков, а также отдельные поры. Наличие такой однородной ультрамелкой структуры способствует получению заметно более высоких показателей пластичности по сравнению с обычными силуминами [4] (таблица 1). Стоит отметить заметно более высокие свойства, получаемые для этого же сплава при синтезировании образцов методом СЛС [5].

На рис.2 представлены характерные изломы образцов при испытании на растяжение и удар. В Изломы носят смешанный характер с преобладанием вязкой составляющей. Наблюдаются отдельные поры на изломах.

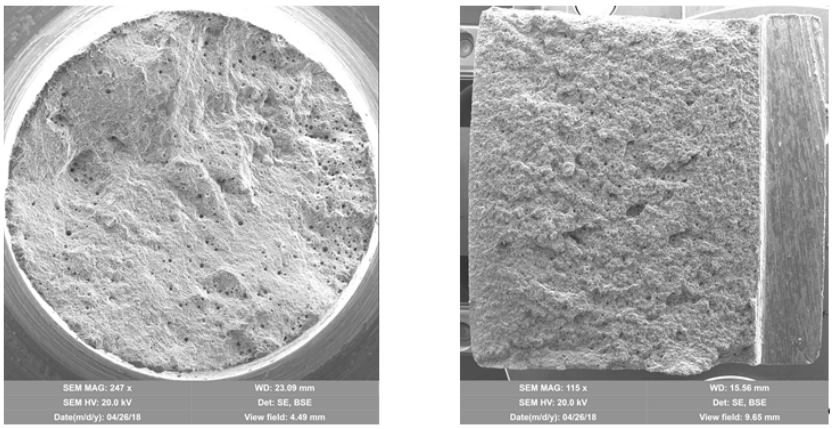


Рис. 2. Изломы образцов из сплава AlSi10Mg при испытании на растяжение (а) и удар (б).

Таблица 1. Механические свойства образцов из сплава AlSi10Mg, синтезированных методом прямого лазерного нанесения в сравнении с другими технологиями.

Наименование образцов	Механические свойства				
	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм^2	$\sigma_в$, кгс/мм^2	δ, %	ψ, %	$a_к$, кгсм/см^2
ПЛН AlSi10Mg	7,3	15,3	12,4	26,8	0,9
СЛС AlSi10Mg	24,8	36,6	7,63	10,9	0,67
Литье AlSi10Mg	-	16.0	3,0	-	-

Выводы.

1. Подтверждена возможность изготовления деталей и образцов методом прямого лазерного нанесения из алюминиевого сплава AlSi10Mg, обладающих высокими прочностными свойствами ($\sigma_в$, ≥25 кгс/мм^2) и характеризующимися незначительным количеством внутренних дефектов.

2. Механические характеристики образцов, синтезированных методом СЛС заметно более высокие по сравнению с образцами, синтезированными методом ПЛН.

Автор выражает огромную благодарность д.т.н. Колмакову А.Г., д.т.н. Терентьеву В.Ф. (ИМЕТ РАН), Тельновой М.А., Владиславской Е.Ю., Баграмян А.А. (АО «Корпорация «МИТ») за помощь в проведении работы.

Список использованной литературы:

1. Gu H., Gong H., Dilip J.J.S. et al. Effects of powder variation on the microstructure and tensile strength of Ti-6Al-4V parts fabricated by selective laser Melting // Int. J. Powder Metall. 2015. V. 51. N 1. P. 35-42.

2. Kempen K., Thijs L., Van Humbeeck J., Kruth J.-P. Mechanical properties of AlSi10Mg produced by Selective Laser Melting // Physics Procedia. 2012. Vol. 39. P. 439-446.

3. Рябов Д.К., Морозова Л.В., Королев В.А. Иванова А.О. Изменение структуры сплава АК9ч., полученного селективным лазерным спеканием, в процессе термической обработки // Труды ВИАМ. 2016. Том 45. № 9. С. 20 – 25.

4. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные.

5. Геров М.В. Исследование влияния режима термообработки на механические характеристики образцов из алюминиевого сплава системы Al-Si-Mg, полученных методом селективного лазерного плавления // XIV российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов». Москва. 17-20 октября 2017 г. /Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2017, с. 530. С 24-25.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ФОЛЬГЕ Pd-Y

Горбунов С.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Merciles@mail.ru

Основными характеристиками палладиевых мембран, используемых для выделения высокочистого водорода из газовых смесей, являются скорость проникновения водорода через мембрану, ее прочность и стойкость при эксплуатации. Наличие гидридных фаз и их взаимное превращение разрушает диффузионные мембраны из чистого (нелегированного) палладия после нескольких циклов «нагрев охлаждение» в атмосфере водорода. Введение редкоземельных добавок в палладий способствовало существенному повышению скорости переноса водорода, значительному увеличению прочностных характеристик при сохранении хорошей пластичности [1].

Наиболее высокая удельная проницаемость по водороду была обнаружена у сплава палладия с иттрием при концентрации легирующей добавки 5-10 мас.% (оптимальный состав 7 мас.% Y).

Ранее был изучен комплекс мембранных характеристик этого сплава и показано, что проницаемость по водороду в зависимости от температуры в 2-3 раза превышает проницаемость по водороду широко используемого зарубежного сплава Pd – 23 мас.%Ag [2].

В данной работе исследовались сорбционные свойства Pd – 7 мас.% Y.

С использованием электродуговой плавки в защитной атмосфере и холодной прокатки с промежуточными отжигами получена фольга Pd – 7 мас.% Y толщиной 30 мкм.

Для изучения сорбции водорода на фольге палладий-иттрий использовали метод натекания через капилляр по Кавтарадзе. Газ в ячейку с сорбентом из баллона большого объема пропускали через капилляр с малым диаметром 0,1 мм. В этих условиях для скорости натекания газа справедливо уравнение Кнудсена. Десорбционные опыты проводили в изотермическом режиме в статистических условиях, без предварительного обезгаживания поверхности фольги Pd-Y после адсорбционных опытов.

Перед началом опытов фольга Pd-Y подвергалась предварительной термообработке в вакууме при 400 °С в течении 1 часа. Давление перед капилляром составляло 0,37 мм. рт. ст. Количество сорбированного H_2, в каждый момент времени, определяли как разность между числом впущенных в ячейку молекул и числом оставшихся в газовой фазе молекул, рассчитанных по измеренному значению давления в сорбционной ячейке. Между опытами производилась только откачка образца при 20 °С.

Энергию активации десорбции рассчитывали по методу наименьших квадратов (МНК) с помощью уравнения Поляни-Вигнера из аррениусовских зависимостей в координатах $\ln(Wdes/\theta^2)$ – (1/T).

Согласно полученным данным, водород, адсорбированный при 20 °С, слабо связан с поверхностью фольги, энергия активации десорбции составила 24 кДж/моль. Относительная ошибка определения энергии активации десорбции не превышала 5%.

Хочу выразить благодарность в постановке и проведении работы заведующему лабораторией №12, член-корреспонденту РАН Бурханову Г.С. и старшим научным сотрудникам лаборатории 12 Рошан Н.Р. и Чистову Е.М., сотрудникам Российского университета дружбы народов Михаленко И.В. и Братчиковой И.Г.

Работа выполнена в рамках государственного задания №007-00129-18-00 и в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН 1.37П АААА-А18-118041990046-3

Литература:

1. Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.В. Кольчугина, Н.Л. Кореновский, Н.Р. Рошан, Д.И. Словецкий, Е.М. Чистов / Сплавы палладия с редкоземельными металлами - перспективные материалы для водородной энергетики // Тяжелое машиностроение. 2007. № 11. С. 17-20.

2. G. S. Burkhanov, N. B. Gorina, N. B. Kolchugina N. R. Roshan, D. I. Slovetskii, and E. M. Chistov/ Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures // Platinum Metals Rev, 2011,55,(1), C.3-12

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЗАЩИТНОГО ГАЗА НА МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРУ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА БАЗЕ СПЛАВОВ БАББИТА, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМЕННО – ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКОЙ

Гуркин С.В.

Россия, Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, thefis@yandex.ru

УДК 621.791.927.55

Аннотация: Исследовано влияние состава защитного газа на макро- и микроструктуру и эксплуатационные характеристики наплавленного слоя на основе баббита. Получен критерий, показывающий более предпочтительную структуру для поверхностей трения и установлены диапазоны его значений, определяющих максимальную износостойкость покрытий, выполненных с различным составом защитного газа. Проведено сравнение износостойкости образцов, выполненных в чистом Ar и смеси - $Ar+CO_2$.

Ключевые слова: структура баббита, плазменно – порошковая наплавка, состав защитного газа, интерметаллидные фазы, износостойкость.

Антифрикционные материалы – материалы трения, применяемые в несущих или направляющих конструкциях. [1] Наибольшее распространение они получили в подшипниках (опорах) скольжения современных машин и приборов благодаря бесшумности работы, устойчивости к вибрациям, небольших габаритов, а также возможности работы при высоких скоростях вращения и нагрузках, в воде и в агрессивных средах. [2]

Среди антифрикционных материалов выделяют: металлические, неметаллические материалы, комбинированные материалы и минералы. Металлические антифрикционные материалы

предназначены для работы в условиях жидкостного трения и эксплуатации в режиме граничной смазки. Одними из металлических материалов являются баббиты. Они представляют собой антифрикционные материалы на оловянной Б83 (83% Sn, 11%Sb и 6% Cu) и Б88 или свинцовой основе Б16 (16% Sn, 16%Sb и 2% Cu) БС6, БН согласно ГОСТ 1320-74. Также выделяют свинцово-кальциевые баббиты: БКА и БК2 (ГОСТ 1209-78). Структура сплава Б83 включает: мягкую матрицу α – фазы, содержащая твёрдые кристаллы β – фазы (SnSb) и игольчатую γ- фазу (Cu_3Sn). Такие сплавы обладают высокими антифрикционными свойствами. Лучшими из них являются – оловянистые баббиты с pv= 500…700 Па*м/с [2]. Они используются для покрытия вкладышей высокоскоростных, тяжело нагруженных подшипников скольжения [3].

Исследования проведены при наплавке сплава баббита марки SnSb8Cu4 по ИСО 4381 на подложку из Ст3сп по ГОСТ 380 толщиной 8 мм по режимам, указанным в таблице 1.

Табл.1 Режимы наплавки.

	$I_{св}$, А	$I_{ц}$, А	$I_{п}$, А	$V_{н}$, м/ч	Состав защитного газа
Режим №1	-	70	10	12	$Ar+CO_2$
Режим №2	-	66	25	12	$Ar+CO_2$
Режим №3	50	-	-	12	$Ar+CO_2$
Режим №4	50	-	-	12	Ar
Примечание: неизменные параметры режима составляли следующие значения: $V_{св.}$=12 м/ч, Q=15 г/мин; $Q_{плазм}$=1 л/мин; $Q_{защ}$=15л/мин.; $Q_{тр}$=2-3 л/мин, наплавка производилась на подслой – олово.					

Было показано влияние состава защитного газа на макро – и микроструктуру и эксплуатационные характеристики. Добавление в защитный газ аргона, всего до 2% CO_2 в 8-9 раз увеличивает пористость. Использование импульсного режима позволяет снизить пористость в 20-30 раз. Установлено, что применение импульсов увеличивает длину и снижает ширину гамма- фазы, при увеличении коэффициента асимметрии тока. Получена взаимосвязь между износостойкостью и геометрическими параметрами γ- фазы, был введён коэффициент - ξ, отображающий её. Увеличение кси приводит к увеличению износостойкости, но работает этот закон отдельно только для покрытий, выполненных в чистом Ar или с добавлением CO_2. При сравнении образцов, наплавленных в чистом аргоне и с добавлением CO_2, видно, что при pv ≥ 500 Н/ (мм*с) образцы, выполненные с применением CO_2, обладают меньшим износом и большей нагрузочной способностью.

Соавторы: Коберник Николай Владимирович, Зинюхин Дмитрий Сергеевич.

Литература

1. Ф.И. Рудницкий, Ю.А. Николайчик, Л.И. Куприянова, Л.В. Судник. Исследования влияния наномодифицирования на структуру и свойства цинковых антифрикционных сплавов. // Литьё и металлургия. – 2015г. - № 1(78).- С. 32-36

2. Потехин Б.А., Илюшин В.В., Христолюбов А.С. Влияние способов литья на структуру и свойства оловянного баббита. // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2009г. - №8 (650). - С.16-21

3. Ю.С. Коробов, С.В. Невежин, М.А. Филиппов, Л.В. Гоголев, В.В. Илюшин, Б.А. Потехин Б.А. Анализ трибологических характеристик баббитовых покрытий, полученных активированной дуговой металлизацией и альтернативными методами. // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2009г. - №8 (650). - С.16-21

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ СВОБОДНОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОСАДКИ

Дёмин Д.О.

Россия, НИУ ВШЭ, ddemin@hse.ru

При пластическом деформировании образцов в результате операций ОМД может возникать неравномерность распределения интенсивности деформации, которая, в свою очередь, может существенно зависеть от условий трения. Неравномерный характер распределения интенсивности деформации приводит к тому, что накапливаемые в центре образца деформации могут значительно

превышать заданные номинальные значения. Имитационное моделирование процесса свободной осадки на основе метода конечных элементов позволяет произвести качественную и количественную оценку, возникающие неравномерности, и их зависимость от коэффициента трения [1-3].

В представленной работе проводилось моделирование процесса свободной осадки для 1/8 части заготовки из сплава алюминия Al –5Mg – 1Fe при температуре 200°C . Размеры пуансона и заготовки составили 0,2 x 12 x 12 (мм) и 4,5 x 4,5 x 9 (мм) соответственно.

Для поддержания постоянной номинальной скорости деформации необходимо определенным образом задавать скорость движения пуансона. Номинальная степень деформации при свободной осадке рассчитывается как:

$$\varepsilon = A\ln\left(\frac{h_0}{h}\right), \quad (1)$$

где h_0 и h – значения начальной и текущей высоты заготовки, A – размерный коэффициент. Тогда скорость деформации равна:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{Av_z}{h}, \quad (2)$$

где v_z – скорость вертикального перемещения пуансона. Для задания граничных условий в конечно-элементную модель, ее величину надо выразить как зависимость от времени (t). Так как формоизменение происходит с постоянной номинальной скоростью деформации, получаем:

$$v_z = \frac{\dot{\varepsilon}}{A}h = \frac{\dot{\varepsilon}}{A}h_0\exp(t\dot{\varepsilon}) . (3)$$

Для случая свободной осадки, формула (3) описывает изменение скорости движения пуансона при $A = 1$.

Для моделирования пластических свойств материала использовалось уравнение Холомона:

$$\sigma = K\varepsilon^n, (4)$$

со следующими значениями констант материала: $K = 595$, $n = 0.3$.

Представленная зависимость соответствует поведению исследуемого сплава при скорости деформации равной 0.01 c^{-1}. Результаты расчетов, представленные ниже, соответствуют этому значению скорости деформации. Моделирование процесса осадки проводилось для различных значений коэффициента трения: μ =0.05, μ =0.1 и μ =0.2.

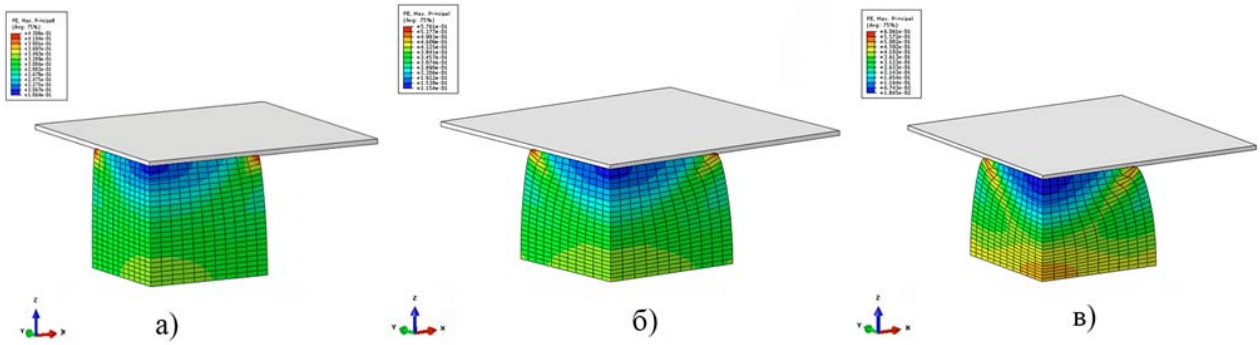


Рис.1. Распределение интенсивности деформации в центральных продольных сечениях образца (X=0, Y=0) при моделировании осадки на стадии процесса -66%, с коэффициентами трения а) 0.05 б) 0.1 в) 0.2

На рис. 2 показаны зависимости интенсивностей деформации от времени для контактного и центрального элементов заготовки. Контактный элемент для построения графиков зависимостей $\varepsilon(t)$ при различных коэффициентах трения располагался на оси симметрии и грани заготовки, которая вступает в контакт с пуансоном.

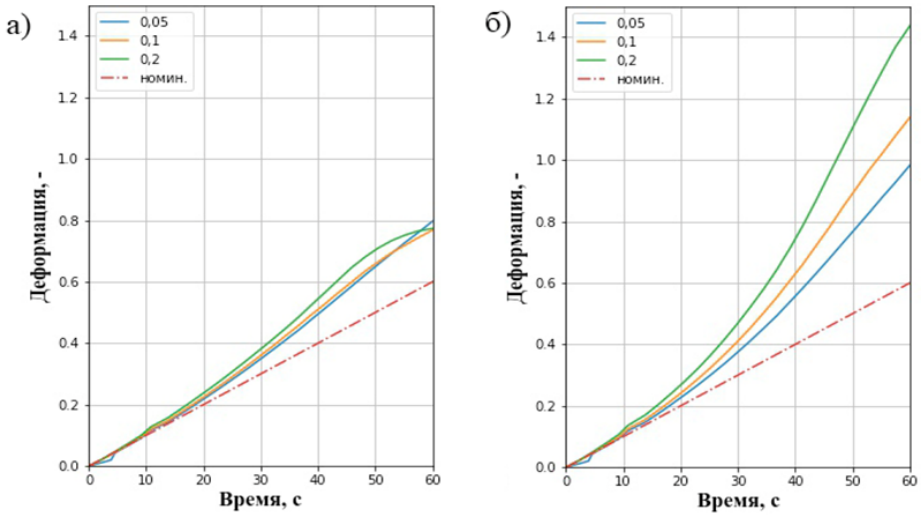


Рис.2. Интенсивности деформаций а) контактного б) центрального элементов заготовки, находящихся на оси Z=0, при моделировании осадки с коэффициентом трения 0.05, 0.1, 0.2

Таким образом, можно видеть, что величина коэффициента трения влияет на накопление деформаций в центре образца и при его увеличении происходит рост неравномерности распределения деформаций. Также с увеличением коэффициента трения деформирование заготовки приобретает более нелинейный характер.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Аксенову С.А.

Список литературы:

1. M. Janic, M. Vuckevic, Z. Jurkovic, N. Šibalic, S. Savicevic,// Metalurgija 55. 2016. 2, pp.181-184.
2. P. Hartley, I. Pillinger // Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. 195.2006. pp. 6676–6690.
3. B. Behrens, M. Stonis, T. Blohm, T. Rüther, and G. Güzey //2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, steel research int. 86.2015. No. 9999. pp.1-5.

РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ В УСЛОВИЯХ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ

Захарьев И.Ю.
Россия, НИУ Высшая школа Экономики, ivan.zakhariev@gmail.com

Использование технологии газовой формовки при обработке сверхпластичных материалов позволяет получать изделия с равномерным распределением толщины сложной геометрической формы. Это позволяет производить тонкостенные изделия применяемые, в аэрокосмической, автомобильной, даже в медицинской промышленности. Эффект сверхпластичности проявляется при формоизменении материала с ультрамелкозернистой структурой в ходе процесса газовой формовки при поддержании температуры материала и скорости деформации в некотором диапазоне. Для наилучшего формоизменения необходим контроль величины рабочего давления для поддержания максимальной скорость деформации, в ответственных частях заготовки, постоянной. Режимы давления, обеспечивающие наилучшие формоизменение материала, уникальны для конкретных изделия и рассчитываются с применением имитационного моделирования [1]. Расчет подобных режимов требует качественной информации о механическом поведении материала. Классическим способом описания реологического поведения материала является уравнение [2]:

$$\sigma_e = K\dot{\varepsilon}_e^m \qquad (1)$$

Где σ_e- интенсивность напряжений, $\dot{\varepsilon}_e$-скорость деформации, K и m – параметры, характеризующие поведение материала.

Определение реологических свойств сверхпластичного материала обычно определяются по данным, лёгких в интерпретации экспериментов на одноосное растяжение. Однако интерпретация экспериментов, реализующих двуосное напряженно деформируемое состояние материала, является более предпочтительным [3]. Классическим экспериментом, реализующим двуосное растяжение, является формовка листовой заготовки в цилиндрическую матрицу.

Одной из проблем определения параметров сверхпластичных и квази сверхпластичных материалов является необходимость проведения повторяемых экспериментов при высоких, постоянных температурах в связи с этим возникает необходимость сокращать число испытаний. Сократить количество испытаний можно за счет применения технологии многокупольной формовки: вместо оснастки с единственным цилиндрическим отверстием используется матрица с несколькими отверстиями. В данной работе для проведения многокупольных испытай применялась матрица с 6 отверстиями радиусом 20, 25, 30, 35, 40, 45мм.

В ходе процесса формовки листовая заготовка начальной толщины s_0 формуется давлением P в цилиндрическую матрицу радиуса R_0 и радиусом скругления ρ_0 В момент времени t, заготовка принимает форму части сферы с радиусом ρ, высотой купола H и толщиной s в вершине купола.

В данной работе для интерпретации использовались эксперименты по многокупольной формовке алюминиевого сплава АМг2-М при температуре $500°C$ при давлениях 0.2 и 0.5 МПа.

Используя гипотезу, о том, что свободная часть купола является сферической поверхностью, интенсивность деформации и скорость деформации в вершине купола можно определить с помощью формул [4]:

$$\varepsilon_e = ln\left(\frac{s_0}{s(H)}\right) \quad (2)$$

$$\dot{\varepsilon}_e = -\frac{1}{s(H)}\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{s(H)}\frac{ds}{dH}\frac{dH}{dt} \quad (3)$$

А из условия равновесия элементарного участка в вершине купола интенсивность напряжения рассчитывается по формуле:

$$\sigma_e = \frac{P\rho}{2s(H)} \quad (4)$$

В данной работе интерпретация результатов экспериментов проводится согласно методикам описанной в работе[5]. Подбор констант материала осуществляется с помощью обратного анализа, за счет минимизации целевой функции:

$$F = \sum_{t-1}^{N} \min_{\tau}\left(\sqrt{\left(\frac{H(\tau)-H_t}{H_t}\right)^2 + \left(\frac{\tau-\tau_t}{\tau_t}\right)^2}\right) \quad (5)$$

В которой важную роль играет зависимость высоты от времени, рассчитываемая с помощью решения дифференциального уравнения, составленного с помощью обращения уравнения (1) и подстановки в него зависимостей (2)-(4):

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\rho+\rho_0-BH}{BH} \times (P\rho)^{1/m} \times \left[2Ks_0\left(1 - B\frac{H}{\rho+\rho_0}\right)\ln\left(\frac{\rho+\rho_0}{\rho+\rho_0-BH}\right)\right]^{-1/m} \quad (6)$$

Ключевой, в формуле является значения величины $B = \left(\frac{s}{s_0} - 1\right)\left(\frac{H^2+(R+\rho_0)^2}{2H^2}\right)$.

В результаты применения указанной методики к данным многокупольной формовки были получены следующие $K = 78.1$, $m = 0.27$.

Для сравнения характеристик материал, полученных при интерпретации экспериментов по многокупольной формовки с параметрами, получаемыми в условиях одноосного растяжения, были проведены тесты на растяжение исследуемого сплава с скачкообразным изменением скорости деформации для каждой температуры. Данные этих испытаний были аппроксимированы уравнением $\sigma_e = 54.4\dot{\varepsilon}_e^{0.212}$.

Найденные параметры материала использовались для разработки режимов давления для изготовления детали типа полупатрубок. Расчеты режимов давления осуществлялись в системе конечно-элементного моделирования. Решалась трехмерная задача с плоскими четырех узловыми элементами. Скорость деформации поддерживалась постоянной и была равна 0.0015 c^{-1}. Полученные режимы давления представлены на рис. 1.

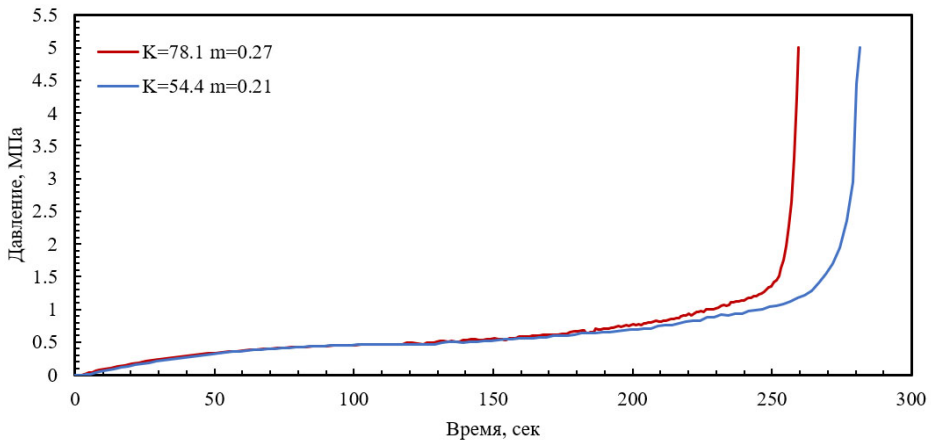


Рис. 1. Режимы давления, рассчитанные для свойств материала, полученных из одноосного растяжения и на основании экспериментов по формовке.

На рис. 1 синим цветом показан режим давления, рассчитанный с применением свойств, полученных из экспериментов на одноосное растяжение, а красным на основании экспериментов по формовке. Можно заметить, что значения давления, рассчитанные для свойств материала, полученных из одноосного растяжения ниже, чем значения давления, рассчитанные для материала из экспериментов по формовке. Данные результаты согласуются с результатами, полученными в работе [6], где схожие результаты наблюдались для сплава АМг6 при температуре 415°С.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Аксенову С.А.

Список литературы:

1. Чумаченко Е.Н., Смирнов О.М., Цепин М.А.// М. Сверхпластичность: Материалы, теория, технологии. – М.: книжный дом “Либроком” 2009. 320 с.

2. W. A. Backofen, I.R. Turner, D.H. Avery. Trans. ASM 57 (4), 1964 pp. 980 – 990.

3. M. Albakri, F. Abu-Farha, M.Khraisheh,// Int. J. Mech. Sci. 66. 2013 pp. 55 – 66.

4. G. Giuliano, S. Franchitti, International Journal of Machine Tools & Manufacture. 47. 2007 pp. 471 – 476.

5. И.Ю. Захарьев, С.А. Аксенов, И.В. Логашина, Применение обратного анализа для определения реологических констант материалов по результатам тестовых формовок круглых мембран, Письма о материалах 7 (1), 2017 стр. 49-54

6. S.A. Aksenov, A.V. Kolesnikov, A.V. Mikhaylovskaya // Journal of Materials Processing Technology, 237, 2016, pp. 88-95.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ Fe НА НАНОСТРУКТУРУ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЧС-139

Искандаров Н.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Iskandarov@itep.ru

В настоящее время жаропрочные ферритно-мартенситные стали являются перспективными конструкционными материалами активной зоны ядерных реакторов. В России ведутся разработки по созданию жаропрочных 12%-ных хромистых сталей ЭК-181 (16Х12В2ФТаР) и ЧС-139 (20Х12НМВБФАР) [1].

Деградация эксплуатационных свойств конструкционных материалов активной зоны обусловлена воздействием облучения и высоких температур. Поскольку структурно-фазовое состояние материалов играет важную роль в механических свойствах, необходима информация о его поведении под воздействием облучения. Целью настоящей работы является изучение изменения наноструктуры стали ЧС-139 методом атомно-зондовой томографии. В работе применялось облучение ионами железа, которое позволяет моделировать каскадное рождение дефектов и, соответственно, моделировать влияние реакторного облучения на тонкую структуру исследуемого

материала. Облучение проводилось на Стенде Облучения Реакторных МАТериалов «СОРМАТ» (ИТЭФ) при комнатной температуре [2]. Образцы для атомно-зондовых исследований облучались до доз ~ 8 и 16 сна. В исходном состоянии стали ЧС-139 в объеме материала обнаружено значительное число наноразмерных кластеров (~10^{23} $м^{-3}$), обогащенных хромом, ванадием, азотом и ниобием (см. рисунок 1). Показано, что под воздействием облучения происходит изменение состава и размеров кластеров (см. рисунки 2-3). Увеличение размера кластеров в процессе облучения сопровождается снижением в них концентрации хрома, ванадия, азота и ниобия.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Рогожкину С.В., а также коллегам Лукьянчуку А.А., Шутову А.С., Разницыну О.А., к.ф.-м.н. Никитину А.А., к.ф.-м.н. Кулевому Т.В., Куйбиде Р.П., Андрианову С.Л. за помощь в выполнении работ.

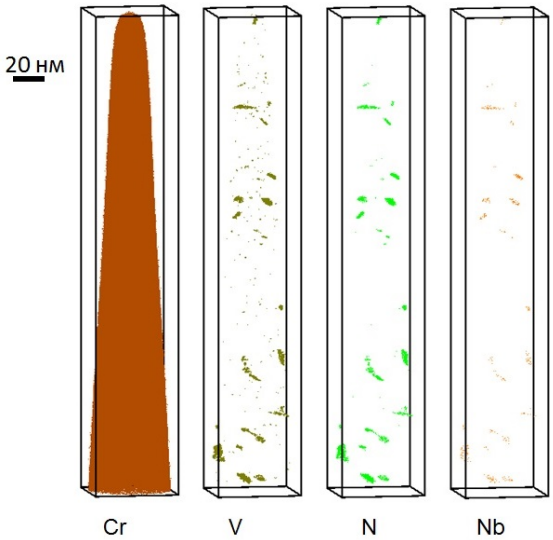


Рис. 1. Атомная карта распределения V, Nb и N в исследованном объеме стали ЧС-139.

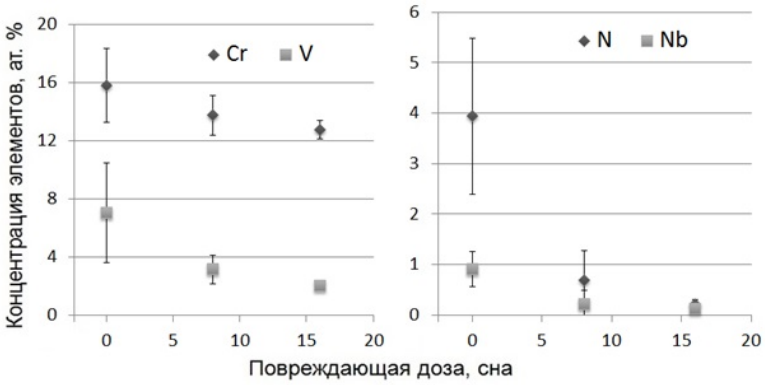


Рис. 2. Сравнение концентраций элементов в кластерах в стали ЧС-139 для различных состояний: необлученное, облученное ионами Fe при комнатной температуре до дозы 8 сна и до дозы 16 сна.

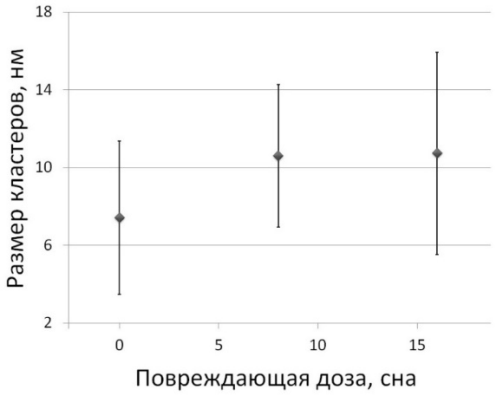


Рис. 3. Сравнение размеров Cr-V-Nb-N кластеров в стали ЧС-139 для различных состояний: необлученное, облученное ионами Fe при комнатной температуре до дозы 8 сна и до дозы 16 сна.

Литература

1. Иолтуховский А. Г., Леонтьева-Смирнова М. В., Соколов Н.Б. и др. Разработка 12%-ных хромистых сталей нового поколения для ядерной энергетики России. Вопросы атомной науки и техники, серия: Материаловедение и новые материалы, 2005, т. 1(64), с. 247 – 257.

2. Андрианов С.Л., Козлов А.В., Илларионов В.А., Семенников А.А., Куйбида Р.П., Пластун А.С., Орлов А.Ю., Рогожкин С.В., Искандеров Н.А., Никитин А.А., Кулевой Т.В. Стенд облучений реакторных материалов. Известия вузов. Физика, 2016, т. 59, №9/3, с. 225 – 228.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРШНЕВОГО СПЛАВА АК12М2МГН, СФОРМИРОВАННЫЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ УНТ И МЕДИ

Искандарова Д.О.

Беларусь, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, donata_i@mail.ru

Введение. В настоящее время все большее распространение получают литейные алюминиевые сплавы, однако невысокий уровень механических и триботехнических свойств ограничивает область их использования. Одним из широко применимых методов воздействия на структуру и свойства данной группы сплавов является их модифицирование тугоплавкими соединениями, в качестве которых выступают микропорошки карбидов, оксидов и др. Анализ литературных данных позволил выявить тенденцию, что с уменьшением размеров вводимых частиц наблюдается увеличение степени воздействия на структуру сплава, что связанно с повышением удельной поверхности модифицирующей добавки. Ранее нами были проведены исследования по изучению воздействия синтезированных наносоединений BN-AlN-AlB_2 [1], TiC-α-Al_2O_3 [2], SiC-α-Al_2O_3 [3] на структуру и свойства Al-Si сплавов. Согласно полученным результатам введение нанопорошка в количестве до 3% масс. обеспечивает диспергирование структуры материала и повышение трибомеханических свойств. Большой интерес представляют углеродные нанотрубки (УНТ). Однако, введение наносоединений углерода в расплав затруднено, поэтому интерес представляет введение УНТ совместно с микропорошком меди, который обладает хорошей растворимостью в алюминиевом расплаве.

Цель данной работы - исследование воздействия УНТ, вводимых совместно с порошком меди, на структуру и свойства поршневого сплава АК12М2МгН

Материалы и методика исследования. В качестве исходного материала, структура которого подвергалась модифицированию, использовали сплав АК12М2МгН, следующего химического состава (мас. %) Si-11-13; Cu-1.5-3; Mg-0.8-1.3; Mn-0.3-0.6; Fe-0.4; Zn-0.2; Ti-0.05-0.2; Al-ост. (ГОСТ 1583-93).

Модифицирование образцов осуществлялась путем введения предварительно нагретой до 300ºС прессовки методом «колокольчика» в расплав матричного сплава АК12М2МгН при температуре 750ºС. После введения прессовки расплав подвергался выдержке в течение 10-15 минут, после чего в металлический кокиль нагретый до 400ºС отливался цилиндрический образец, из которого в дальнейшем вырезались образцы для исследования структуры и свойств.

Структурно-фазовое состояние полученных модифицированных образцов исследовалось методами металлографического анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Рентгеноструктурные исследования УНТ и образцов из сплава АК12М2МгН проводились на автоматизированном комплексе на базе дифрактометра ДРОН-3М в Cu-Kα-излучении с применением вторичной монохроматизации рентгеновского пучка.

Триботехнические испытания выполнялись с использованием масла И-40 по схеме возвратно-поступательного перемещения контртела из закаленной стали (55 HRC) относительно неподвижного образца размером 6×6×10 мм при скорости скольжения 0,1 м/с. Испытуемое давление *p* пошагово возрастало 10→ 20→ 30МПа. По результатам испытаний определялись коэффициенты трения *f,* массовый износ Δ*m* и интенсивность изнашивания I_q ($I_q = \Delta m/L$, где L –путь трения). Потеря массы Δ*m* образца находилась его взвешиванием на аналитических весах ВЛР-200. Микротвердость определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,98Н.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Результаты исследования влияния УНТ и меди на структуру и свойства образцов КМ содержащих различную долю модифицирующих компонентов представлены в таблице.

Таблица – Трибомеханические параметры образцов КМ

Образец КМ	$Q_{УНТ}$, %	Q_{Cu}, %	H_{μ}, МПа		HV, МПа	σ_B, МПа	I_q, 10^{-5} мг/м	*f*		
			α-фаза	эвтектика				P=10МПа	P=20МПа	P=30МПа
АК12М2МгН	-	-	720	940	950	155	9,26	0,031	0,032	0,035
АК12-1	0,05	0,25	704	862	990	202,89	0	0,007	0,009	0,010
АК12-2	0,1	2	720	900	992	-	6,17	0,012	0,017	0,017
АК12-3	0,4	2	760	900	1100	237,02	0	0,004	0,003	0,004

Металлографический анализ образцов показывает, что введение УНТ совместно с медью в расплав приводит к диспергированию зерен α-фазы (рис. 1) в 2-3 раза и некоторому увеличению доли эвтектики. Средний размер зерен α-фазы находится на уровне 20-35 мкм. Наблюдается образование игольчатой эвтектики с размером частиц Si 4-10 мкм, а также уменьшение размера интерметаллидных включений в 2 раза, что приводит к повышению предела прочности σ_B на 40-80 МПа (табл. 1) с одновременным увеличением относительного удлинения δ, а также повышению триботехнических свойств сплава.

Введение в расплав УНТ и Cu совместно с Na_3AlF_6 способствует формированию зернистой мелкодисперсной эвтектики, увеличению её объемной доли на 10-12% и повышению микротвердости, а также образованию интерметаллидных включений неправильной формы с размером до 30 мкм (рис. 1). Такая структура обеспечивает снижение *f* в 2-3 раза и I_q в 5-6 раз. Исследования прочностных свойств данного образца показывают повышение прочности на разрыв на 25%.

Анализ результатов исследования показывает, что при введении УНТ с Cu в расплав в малых долях приводит к диспергированию структуры сплава АК12М2МгН и повышению триботехнических характеристик сплава. Увеличении доли УНТ и Cu способствует значительному повышению микротвердости структурных фаз и как следствие, твердости сплава. При этом наблюдается снижение интенсивности изнашивания и коэффициента трения в 2,5-3 раза в сравнении с базовым сплавом

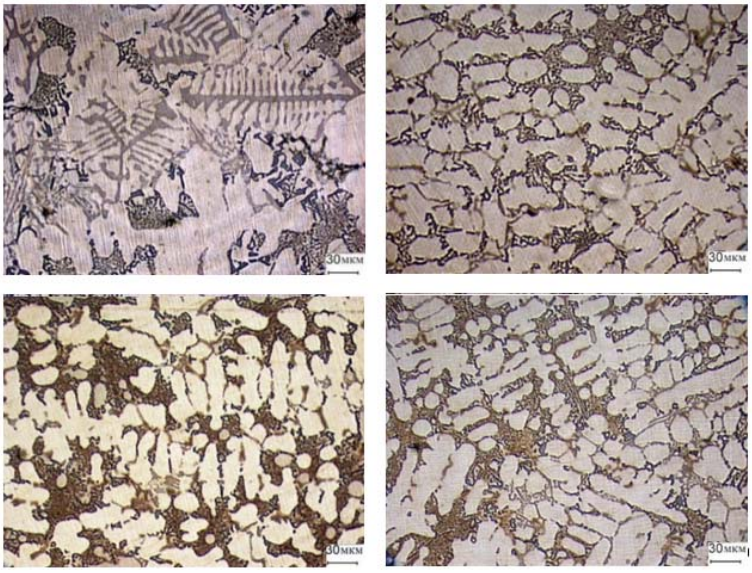


Рис. 1. Микроструктура исходного сплава АК12М2МгН (а) и модифицированных образцов: б – ($Q_{унт}$=0,05%, Q_{Cu}=0,25%); в – ($Q_{унт}$=0,1%, Q_{Cu}=2%); г – ($Q_{унт}$=0,4%, Q_{Cu}=2%)

Автор выражает благодарность научному руководителю Комарову Александру Ивановичу, Комаровой Валентине Иосифовне за консультацию по теме данного исследования, а также Орде Дмитрию Владимировичу за помощь при проведении исследований по данной работе.

Список литературы:

1. Витязь П.А. Влияние фазового состава наноструктурированого тугоплавкого модификатора на структуру и триботенические свойства сплава АК12М2МгН/ П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова, А.А. Шипко, В.В. Овчинников, С.А. Ковалева // Трение и износ, 2013. – Том 34, №5. – с. 435-445.

2. Комаров А.И. Синтез карбидо-корундового наполнителя и его воздействие на структуру и свойства поршневого сплава Ак12М2МгН / А.И. Комаров, В.И. Комарова, Д.В. Орда // Механика машин, механизмов и материалов, 2016. - №1 (34). – с. 81-86.

3. Комаров А.И. Воздействие синтезируемой нанокомпозиции SiC-Al2O3 на структурообразование и триботехнические свойства композита на основе поршневого сплава АК12М2МгН / А.И. Комаров, В.И. Комарова, А.А. Шипко, Д.В. Орда// Механика машин, механизмов и материалов, 2017. - №1 (38). – с. 71-78.

МЕТОД СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИЗДЕЛИЙ СО СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

Калайда Т.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, kalayda_tamara@mail.ru

Аддитивные технологии привлекают все большее внимание исследователей благодаря возможности создания изделий сложной по геометрии формы, которые зачастую невозможно получить традиционными методами. Одним из самых перспективных методов на сегодня является метод селективного лазерного плавления, суть которого заключается в послойном последовательном расплавлении порошкового материала при помощи лазерного излучения. Принципиальная схема установки по селективному лазерному плавлению приведена на рисунке.

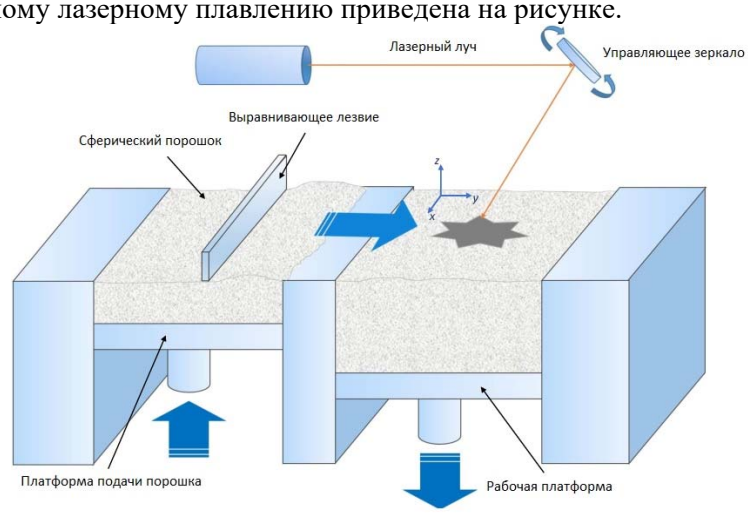


Рис. Принципиальная схема установки по селективному лазерному плавлению

Метод селективного лазерного плавления состоит из двух основных этапов – моделирование изделия и его непосредственная печать. На первом этапе создается цифровая трехмерная модель изделия, которая затем с помощью специальной программы дифференцируется на тонкие слои. На втором этапе происходит непосредственно печать изделия. Сначала на поверхности рабочей платформы с помощью выравнивающего лезвия формируется равномерный слой порошка. Затем лазер высокой мощности через систему управляющих зеркал рисует на этом слое сечение модели, соответствующее текущему слою. Мощность лазера устанавливается таким образом, что частицы металлического порошка сплавляются в полностью однородную массу. После формирования слоя рабочая платформа смещается вниз на высоту одного слоя, а платформа подачи порошки

поднимается. Далее все действия повторяются. В ряде случаев полученное изделие подвергается постобработке (например, термическая обработка).

В качестве материала в методе селективного лазерного плавления используются в основном сферические металлические порошки. Сферическая форма порошка является важным фактором, так как обеспечивает компактную укладку частиц в объеме и текучесть, которая необходима для подачи порошка во время процесса изготовления изделия.

Автор выражает благодарность за вклад в работу к.т.н. Севостьянову М.А. и к.ф.-м.н. Кирсанкину А.А.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ

Канушкин А.И.

Россия, Федеральное научное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, kanushkin.andrey@icloud.com

Работа посвящена созданию никелевого композиционного материала и исследованию закономерностей упрочнения и повышения его функциональных свойств, с применением методов порошковой металлургии.

Порошковая металлургия является активно развивающейся наукой, которая даёт возможность получать материалы с заданными свойствами и структурой благодаря использованию тонкодисперсной шихты и гибкой настройки технологических параметров. Методы порошковой металлургии отличаются ресурсо- и энергосбережением, кроме того, с их помощью можно равномерно вводить нанодисперсные порошки в упрочняемую матрицу в твердом состоянии.

В качестве исходного материала был выбран никелевый порошок марки ПНК-УТ3 (ГОСТ 9722-97) с размером частиц ≤ 20мкм и чистотой 99,5%.

Механоактивацию никеля проводили в планетарной шаровой мельнице «Активатор - 2SL» (Россия) в течение 5 минут в среде гексана с добавлением 0,1%масс. гексаметилдисилазана. При этом использовались стальные шары диаметром 5мм в соотношении П:Ш = 1:3.

Микроструктуру порошка исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) FEI Quanta 600 FEG (Голландия). Снимки порошка до и после пятиминутного активации в планетарной шаровой мельнице представлены на рис. 1.

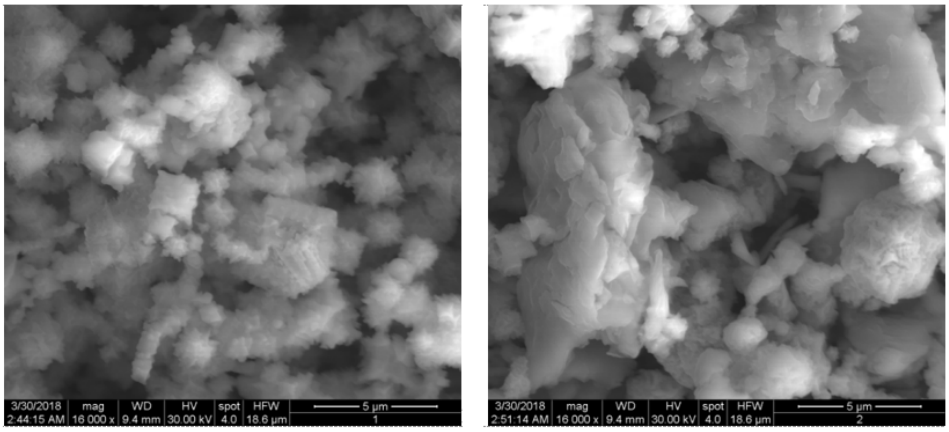


Рис.1. Микроструктура порошка ПНК-УТ3 до (слева) и после активации в планетарной мельнице (справа)

Порошок после помола был сильно деформирован, в нем присутствовали микронапряжения и уменьшенные блоки (субзерна как области когерентного рассеяния).

Спекание образцов проводили в установке электроимпульсного компактирования FCT-HP D 25 фирмы FCT Systeme GmbH (Германия) в процессе которого образец разогревался прямым пропусканием коротких импульсов постоянного тока 8000 А при давлении 50 МПа в среде аргона. Температура нагрева составила 1000°С, а время нагрева 7, время выдержки 8 минут. Размер спеченных образцов составил: диаметр 50 мм, высота 3 мм.

Также были проведены механические испытания.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсужденич полученных результатов к.т.н. Севостьянову М.А., к.т.н. Агурееву Л.Е. и Иванову Б.С.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ «АЛЮМИНИЙ-ОКСИД АЛЮМИНИЯ» И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Квашничев А. Г.

Россия, Институт высокотемпературной электрохимии ИВТЭ УрО РАН, brainer47@yandex.ru

Металлическим материалам, в том числе и на основе алюминиевых сплавов, можно придавать абсолютно новые функциональные характеристики путем введения в них микро- и наноразмерных порошков оксидов, нитридов, карбидов металлов и неметаллов, а также новых углеродных материалов. Такие композиционные материалы сильно отличаются по своим характеристикам от обычных алюминиевых сплавов большей надежностью при критических нагрузках и длительностью сроков эксплуатации. В композитах с металлической матрицей сочетаются достоинства конструкционных металлических материалов с достоинствами наполнителя. В настоящее время существует несколько основных методов создания алюминиевых композиционных материалов, которые, в основном, сводятся к импрегнированию расплавленного, либо полужидкого алюминия в армирующие добавки. К сожалению, образуемый композит обладает рядом недостатков, к которым относят анизотропию свойств, высокую пористость, сложность технологического производства, сложность обработки деталей после литья. Создание беспористого композита системы $Al\text{-}Al_2O_3$ с улучшенными механическими и коррозионными свойствами, такими как прочность и текучесть, может быть очень востребовано в авиа- и космической промышленности.

Получение металлических материалов системы $Al\text{-}Al_2O_3$ проводили в печи вертикального нагрева в алундовом тигле. В качестве исходного алюминия использовали технический алюминий чистотой 99.0 мас.%. Размеры алюминиевых образцов были подобраны соответственно диаметру алундового тигля. Основу солевого флюса приготавливали из легкоплавких смесей расплавленных хлоридов щелочных металлов: лития, натрия, калия, цезия, а также кальция.

Температурный интервал, в котором проводили исследования, был определен, как 973-1023 К. Время взаимодействия алюминия после расплавления алюминия и солевой смеси составляло от 0,5 до 4,5 ч. Полученный металлический материал выливали вместе с солью в холодный тигель с контролируемой скоростью охлаждения. После застывания соль растворяли, металлический королек взвешивали, определяли его плотность и изучали его химический состав и структуру.

Были изучены поперечные сечения полученных композитов с помощью сканирующей электронной микроскопии. На микрофотографии четко видны микронные и наноразмерные включения оксида алюминия (рис. 1).

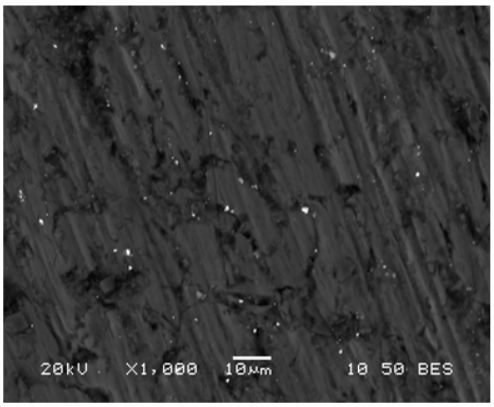


Рис. 1. Изображение в отраженных электронах поперечного сечения композита $Al\text{-}Al_2O_3$, образованного при взаимодействии расплавленного алюминия с порошком нанооксида титана при 973 К

Были проведены испытания образцов на растяжение с целью определения их прочностных и пластических свойств. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 1497-84 на образцах типа IV

№7. По результатам испытаний композит показал существенное увеличение предела прочности и относительного удлинения, при сохранении значений предела текучести.

Также было проведено измерение температуропроводности композита методом лазерной вспышки. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1 – результаты измерения температуропроводности образцов композита.

№ обр.	χ, мм^2/с	% добавки	t, ч	T, K
NAl1	100,93	1	3	973
NAl2	109,85	0,5	3	973
NAl3	101,31	0,5	5	973
NAl4	115,65	1	5	973
NAl5	106,43	0,5	3	1023
NAl6	114,51	1	3	1023

Все исследованные образцы композита имеют температуропроводность, явно превосходящую температуропроводнось чистого алюминия (84 мм^2/с).

Выражаю благодарность д.х.н. Елшиной Л. А. за общее руководство и к.т.н. ИМАШ УрО РАН Вичужанину Д.И. за проведение испытаний на растяжение.

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ АТОМИЗАЦИИ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Кирсанкин А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, kirsankin@mail.ru

Метод газовой атомизации позволяет получать сферические порошки различных материалов. Сферические порошки являются основным сырьем для большинства современных методов аддитивного производства. При газовой атомизации материал расплавляют в камере в вакууме или в инертной среде. Затем полученный расплав сливается через распылитель, в котором производится разрушение потока расплава струей инертного газа под давлением. Типичная схема установки по газовой атомизации приведена на рис. 1.

Как правило метод газовой атомизации используют для получения сферических металлических порошков. Для определения свойств порошков используются различные методы анализа. Так, фракционный состав частиц порошка определялся методом лазерной дифрактометрии с помощью анализатора частиц Mastersizer 2000 фирмы «Malvern Instruments Ltd». Микроструктура поверхности частиц порошка была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy.

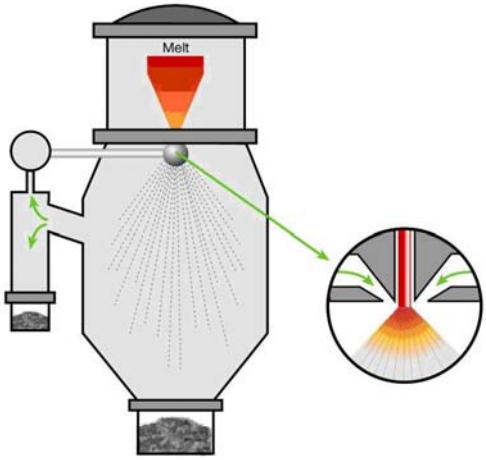


Рис. 1. Схема установки газовой атомизации.

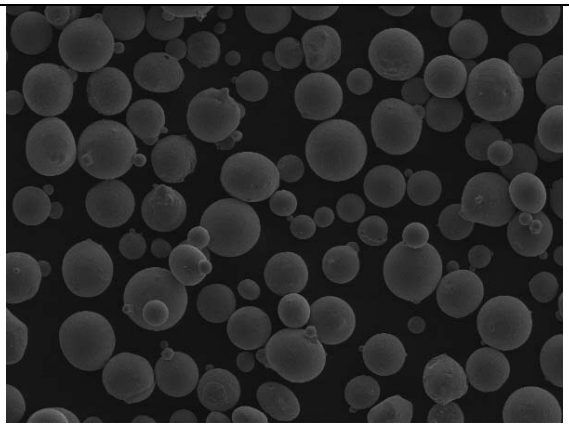


Рис. 2. СЭМ-изображение сферического металлического порошка.

На рис. 2 приведено изображение частиц порошка, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Как видно из изображения полученный методом газовой атомизации порошок может иметь широкий разброс по размерам. Для разделения порошка по фракциям используются специальные вибросита. Также на рисунке можно увидеть, что на отдельных частицах образуются сателлиты, что связано с условиями получения, при которых отдельные частицы разного размера могут сталкиваться друг с другом.

Автор выражает искреннюю благодарность за неоценимый вклад в работу кандидату технических наук Михаилу Анатольевичу Севостьянову и Александру Сергеевичу Баикину.

ВЫБОР СВАРОЧНОЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ АУСТЕНИТНОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ

Костина В.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, vskostina@yandex.ru

Сварка сложнолегированных коррозионностойких аустенитных Cr-Ni-Mn-N сталей, содержащих в своем составе значительное количество марганца и азота, сопряжена с определенными трудностями, такими как возникновение горячих трещин, газовых пор, выделение нитридов хрома и дестабилизация аустенита в зоне термического влияния (ЗТВ) сварного шва (СШ). С учетом этих проблем необходимо особое внимание уделить способам и режимам сварки, а также материалу сварочной присадки. Сварочная присадка должна обеспечить аустенитную структуру в сварном шве, равнопрочность с основным металлом и высокую коррозионную стойкость. Но в процессе сварки плавлением может происходить частичное выгорание основных легирующих элементов, таких как хром и марганец (элементов, способствующих растворимости азота) [1]. Из-за уменьшения их концентрации в зоне расплавленного металла растворимость азота ограничена. В то же время кристаллизующийся металл препятствует высвобождению нерастворенного азота, оставляя его в СШ в виде газовых пор. Поэтому рекомендуется использовать присадочные материалы, содержащие в своем составе достаточное для растворимости азота количество хрома и марганца [2]. Это также необходимо для достижения равнопрочности СШ с основным металлом (ОМ).

В работе изучали сварные соединения (СС) аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ [3] и с равновесной концентрацией азота ~0,5%, полученные несколькими способами сварки плавлением с использованием сварочных присадок Св1-09Х16Н25М6АФС, Св2-10Х20Н18М3АФС и Св3-10Х19Н23Г2М5ФАТ (СС-1, СС-2, СС-3 соответственно) (хим. состав в табл.1). С учетом анализа литературных данных для их сварки были выбраны способы и режимы, приведенные в таблице 2 [4, 5]. Во всех случаях использовали х-образную разделку кромок под сварку по ГОСТ 14771-76.

Таблица 1. Химический состав основного металла и сварочных присадок.

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
Св1-09Х16Н25М6АФС	0,12	0,15	0,9	16,0	23,5	3,3	5,8	0,80	-	0,007	≤0,015
Св2-10Х20Н18М3АФС	0,12	0,15	0,9	20,0	16,2	3,1	2,8	0,80	-	0,007	≤0,015
Св3-10Х19Н23Г2М5ФАТ	0,12	0,25	0,47	18,2	22,7	2,6	4,85	1,85	-	0,005	0,015

Таблица 2. Режимы и способы сварки.

СС	Структурное состояние/толщина	Сварочная проволока	Способ сварки
СС-1	Прокат/20 мм	09Х16Н25М6АФС	Аргонно-дуговая сварка: I=200-220 А, U=24-28 В
СС-2		10Х20Н18М3АФС	
СС-3	Прокат/10 мм	ЭА-868/20 (10Х19Н23Г2М5ФАТ)	Ручная дуговая сварка: Iсв = 110-140 А, Uд= 24 ÷ 28В.

*Сварочный электрод [5].

Микроструктуру СС исследовали на световом микроскопе Olympus и сканирующем электронном микроскопе LEO-1420 с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) Oxford Instruments. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 на установке Instron 3382 (скорость испытания 1 мм/мин). Испытания на ударный изгиб - по ГОСТ 9454-78 на установке Amsler RKP-450 (энергия копра 300 Дж). Микротвердость различных структурных составляющих СС определяли по ГОСТ 9450-76 на твердомере Volpert 402MVD (нагрузка 50г в течение 10 с). Ферритометрию осуществляли с использованием ферритометра МВП-2М.

Из листового проката стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, толщиной 10 и 20 мм, в результате сварки по указанным режимам, были получены бездефектные (по данным рентгеноструктурного контроля) СС. У СС-1 и СС-2 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. В СС-3 отсутствует ярко выраженная ЗТВ сварного шва. К ЛС примыкает зона относительно мелких зерен (10-40 мкм), имеющая ширину 100-200 мкм.

Методом МРСА определяли содержание основных металлических легирующих элементов. В СС-1 и СС-2 химический состав основного металла на расстоянии 8 - 10 мкм от ЛС соответствует марочному составу стали 04Х20Н6Г11М2АФБ. В сварных швах, на расстоянии 10-30 мкм от ЛС, начинается постепенное приближение химического состава металла к составу сварочной проволоки. Измерения микротвердости в различных зонах СС-3 показали, что наиболее высокая твердость наблюдается у металла на ЛС (HV_{50}=345), затем она убывает в ряду: ЗТВ→ОМ (310 → 280). Самой меньшей твердостью обладает металл СШ (260).

Испытания механических свойств образцов СС-3, металла сварочного электрода и ОМ показали, что предел текучести разрывных образцов СС-3 выше предела текучести ОМ проката 10 мм и металла сварочной проволоки (табл.3). Высокая прочность металла СС возможно достигается за счет значительного измельчения структуры в зоне ЛС (размер литых зерен на ЛС 4 мкм, в ОМ 50-100 мкм) и выделения упрочняющих наноразмерных частиц MeN. Характеристики пластичности разрывных образцов СС-3, ниже характеристик пластичности, определенных отдельно на ОМ, 10 мм, и металле сварочного электрода. Это связано с наличием включений, прежде всего – крупных частиц в металле СШ.

Таблица 3. Механические свойства СС-3, присадочного материала и ОМ и при 20°С.

Вид металла	σ0,2, МПа	σВ, МПа	δ, %	ψ, %	KCV, Дж/см^2
СС-3	597	800	21	29	≥ 200
Св3-10Х19Н23Г2М5ФАТ	530	770	33	55	107,5
ОМ, прокат 10 мм	540	854	57	71	250

Выводы:

Получены качественные СС стали 04Х20Н6Г11М2АФБ проката 10 и 20 мм, с использованием сварочных присадок Св1-09Х16Н25М6АФС, Св2-10Х20Н18М3АФС и Св3-10Х19Н23Г2М5ФАТ, двумя способами сварки плавлением: аргонодуговая сварки неплавящимся электродом и ручная дуговая сварка плавящимся электродом.

Установлено: чем выше ток сварки, тем больше размер ЗТВ при сопоставимой толщине проката.

Содержание основных химических элементов соответствует марочным составам сталей и присадочных материалов, однако в области ЛС у некоторых образцов незначительно уменьшалось содержание Mn и Cr.

У СС наиболее высокую твердость имеет металл на ЛС, затем она убывает в ряду ЗТВ→ОМ→СШ.

СС имеют высокую ударную вязкость и прочность, в т.ч. за счет выделения наноразмерных частиц нитридов хрома, являющихся препятствием для движения дислокаций.

Список литературы:

1. Балицкий А.И., Костюк И.Ф., Крохмальный О.А. Физико-механическая неоднородность сварных соединений высокоазотистых хромомарганцевых сталей и их коррозионная стойкость // Автоматическая сварка. – 2003. – № 2. – С. 28-31.

2. Raffi Mohammed, G. Madhusudhan Reddy, K. Srinivasa Rao. Microstructure and pitting corrosion of shielded metal arc welded high nitrogen stainless steel. Defence Technology 11 (2015) pp. 237-243.

3. Высокопрочная немагнитная коррозионностойкая свариваемая сталь. Патент РФ № 2 205 889, опубликован 10.06.2003 г., Бюл. №, Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В., Лякишев Н.П., Ригина Л.Г., Горынин И.В.; Рыбин В.В.; Малышевский В.А.; Калинин Г.Ю.; Ямпольский В.Д.; Буцкий Е.В.; Римкевич В.С.; Сидорина Т.Н.

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

5. Электрод марки ЭА-868/20 для сварки высокопрочных сталей перлитного и аустенитного класса. Патент РФ №2268128, опубликован 20.01.2006, Бишоков Р.В., Аввакумов Ю.В., Малышевский В.А., Баранов А.В., Барышников А.П. и др.

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

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОРРОЗИОННО-СТОЙКОЙ МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ЛЕГИРОВАННОЙ АЗОТОМ

Кудряшов А.Э.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Atrop0s@mail.ru

В работе изучена новая сталь 05Х16Н5АБ мартенситно-аустенитного класса для высоконагруженных деталей. Сталь отличается от аналогов уникальным сочетанием высокой прочности (за счет формирования наноструктуры при обработке) с коррозионной стойкостью, технологичностью при пластической деформации и механической обработке. Сталь успешно опробована для изготовления крепежа для высоконагруженных изделий в машиностроении. Крепеж отличается высокой прочностью и эксплуатационной надёжностью в сочетании с коррозионной стойкостью, что позволяет отказаться от нанесения защитных антикоррозийных покрытий, при одновременно экономии легирующих элементов.

В работе проводилась оценка способности материала к холодной объемной штамповке, особую роль в которой приобретают испытания на осадку. Ниже приведены результаты испытаний на осадку прутков завода «Электросталь» в состоянии поставки и дополнительной термической обработки по различным режимам – таблица 1. Структурное состояние исследованного металла: образцы изготовлены из калиброванных холоднокатаных прутков ∅ 5,5, 6,5 и 8,5 мм, подвергнутых термической обработке. Температура испытания: 20ºС.

Таблица 1. Параметры испытаний на осадку

Параметр испытания на осадку	Обозначение	Для прутка диаметром, мм		
		5,5	6,5	8,5
высота образца до осадки, мм	h	11	13	17
высота образца после осадки на 30%, мм	h_{30}	7,7	9,1	11,9
высота образца после осадки на 50%, мм	h_{50}	5,5	6,5	8,5

Результаты измерений твердости по Бриннелю после испытаний на осадку приведены на рис. 1.

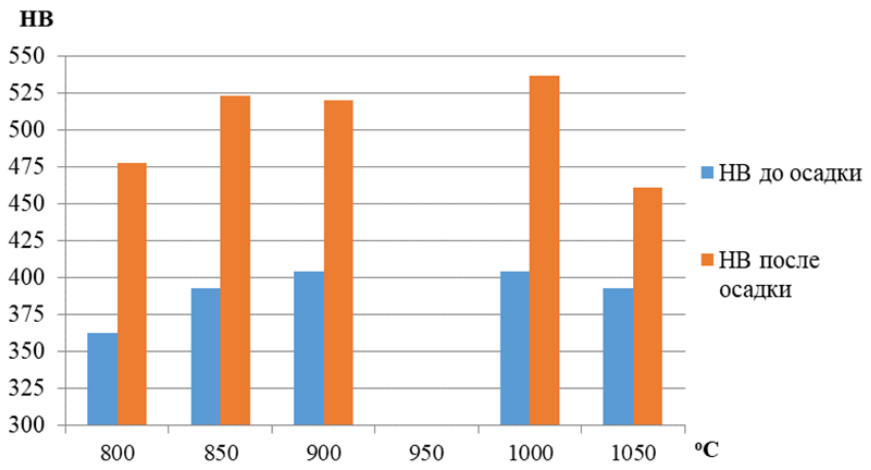


Рис. 1. Зависимость твердости по Бриннелю от термической обработки и степени деформации при осадки стали 05Х16Н5АБ

Результаты испытаний стали на осадку показали, что новая мартенситно-аустенитная сталь 05Х16Н5АБ способна выдерживать глубокую штамповку со степенью деформации до 50% без образования трещин и других дефектов.

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

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВС МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ Me^{IV}-Me^{VI}-B-Si

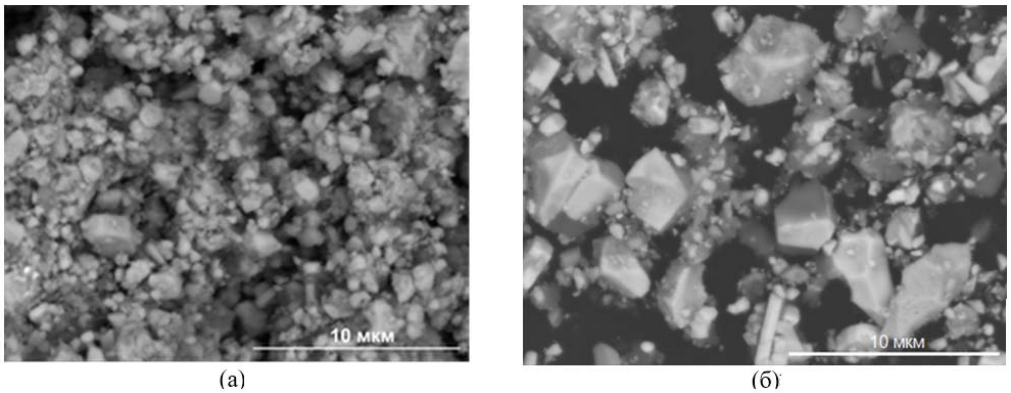
Лемешева М.В.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», lemescheva.margarita@yandex.ru

В настоящее время многокомпонентная керамика на основе боридов циркония и гафния получила повышенный интерес в качестве материалов для работы в экстремальных условиях эксплуатации. Благодаря сильным ковалентным связям между переходным металлом и бором эти соединения характеризуются высокой твердостью, прочность и температурой плавления [1-5]. Керамику на основе боридов Me^{IV} легируют Mo и Si для получения фазы $MoSi_2$, которая обладает высокой стойкостью к окислению и может длительно сохранять работоспособность при температурах порядка 1650 °C [6]. При окислении силицида $ZrSi_2$, присутствующего в составе керамики, формируется стекловидная фаза $ZrSiO_4/SiO_2$ [7], которая выступает в качестве диффузионного барьера, препятствуя проникновению кислорода вглубь материала, а наличие бора в многокомпонентной керамике приводит к формированию боросиликатного стекла, обладающего эффектом самозалечивания образующихся в процессе окисления трещин. Благодаря многочисленным преимуществам самораспространяющийся высокотемпературный синтез является эффективным способом получения керамики Me^{IV}-Me^{VI}-B-Si [8-15].

Композиционные порошки различных составов с варьированием концентрации основных элементов (Zr, Hf, Mo, Si, B) в широком диапазоне были получены прямым синтезом из элементов, а также по технологии магнийтермического восстановления из оксидов. Микроструктуру и фазовый состав полученных порошков изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) с использованием монохроматического CuKα излучения. Исследования тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Исследование гранулометрического состава гетерофазных порошков проводили с помощью лазерного анализатора размера частиц.

Основными структурными составляющими полученных порошков являются фазы силицидов и боридов. Порошки характеризуются гомогенной, композиционной и мелкозернистой структурой (рис. 1).

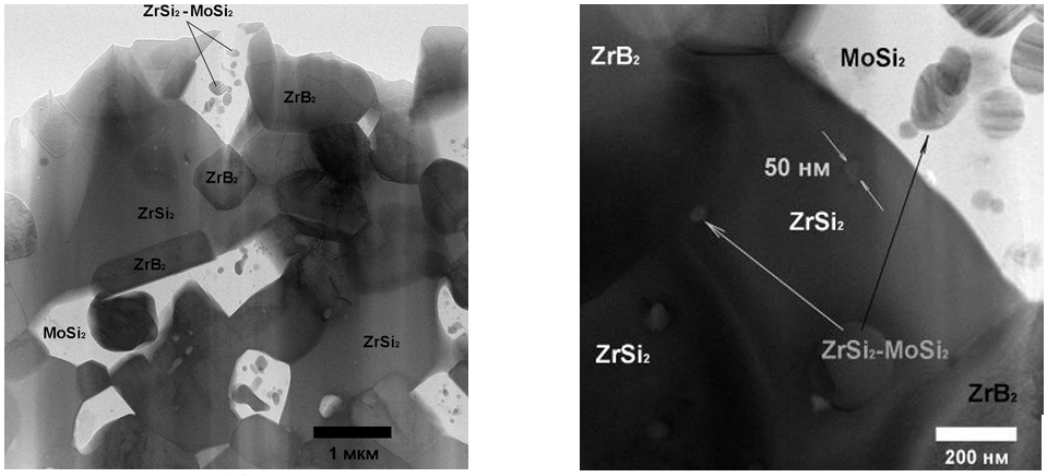


(а) (б)

Рис. 1. Типичная структура порошков в системе Zr-Mo-B-Si (а) и Hf-Mo-B-Si (б)

Микрорентгеноспектральный анализ порошков, снятый с области площадью ~1,5 мм^2 на поверхности шлифа, показал, что содержание основных элементов Zr, Hf, Si, Mo, B близко к расчетному составу.

С помощью ПЭМ установлен размер боридных зерен, который составляет 1-2 мкм, а силицидных зерен - 2-4 мкм. Показано, что внутри зерен $MoSi_2$ образуются эвтектические колонии $ZrSi_2$-$MoSi_2$ размером 50–300 нм. (рис. 2).



(а) (б)

Рис. 2. Светлопольные изображения тонкой структуры и наноразмерных выделений на примере порошка ZrB_2-$ZrSi_2$-$MoSi_2$

По результатам гранулометрического анализа установлено, что порошки, полученные по схеме элементного синтеза из чистых компонентов, имеют размер частиц менее 45 мкм, из которых около 50 % имеют зернистость меньше 7 мкм. Композиционные порошки, полученные по технологии магнийтермического синтеза, имеют близкую зернистость - почти 100 % частиц фракции менее 34 мкм, а из них 50 % - менее 6 мкм. В обоих случаях усредненный размер частиц синтезированных порошков составляет порядка 9 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», Соглашение о предоставлении субсидии № 14.578.21.0227, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57817X0227.

Соавторы: Погожев Ю.С., Бондарев А.В., Левашов Е.А., Вершинников В.И.

Список литературы:

1. Nasseri M. M. // Annals of Nuclear Energy. 2018. V.114. P.603.
2. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C.et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011.V.29, P.21.
3. Wang T., Liu Y., Zhang T. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2012. V. 28, P. 981.
4. Neuman E. W., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 6942.
5. Saunders T., Grasso S., Reece M. J. // J. Alloys Compd. 2015. V. 653. P. 629.

6. Niu F., Wang Y., Abbas I. at al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 3238.
7. J. Wei Wen-Cheng, Wu. Tsung-Ming // Carbon. 1994. V. 32. P. 605.
8. Aminikia B. // Powder Technol. 2012. V. 232. P. 78.
9. Mossino P., Deorsola F.A., Vallauri D., Amato I. // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 2229.
10. Subrahmanyam J., Vijayakumar M. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 6249.
11. Levashov E.A., Mukasyan A.S. et al. // Int. Materials Reviews. 2017. V. 62. P. 203.
12. Borovinskaya E. I., Gromov A., Levashov E. et al. Elsevier, 2017, 466 p.
13. Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Левашов Е.А. и др. // Изв. вузов. ПМиФП. 2017. № 1. С. 29.
14. Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2017. № 6. С. 63.
15. Pogozhev Y.S., Iatsyuk I.V., Levashov E.A. et al. // Ceram Int. 2016. V. 42. P. 16758.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НОВОЙ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ 03Х17АН2

Лукин Е.И.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, flattop@yandex.ru

Детали, которые составляют систему отвода выхлопных газов автомобилей, широкого использования обычно изготавливают из тонколистовой стали с низким содержанием углерода. Это обеспечивает возможность получения необходимых профилей методами штамповки.

В связи с повышенной температурой эксплуатации изделий более перспективными являются хромсодержащие (Cr > 15%) стали типа 14Х17Н2. Основными их недостатками является пониженная прочность при температурах выше 400ºС и недостаточная коррозионная стойкость. Одним из перспективных путей решения отмеченных проблем является замена углерода на азот, так как при Т > 400ºС коэффициент диффузии азота ниже, чем углерода, что приводит к меньшему разупрочнению азотосодержащих сталей по сравнению с углеродсодержащими.

Целью настоящей работы было изучение структуры и свойств новой экономнолегированной азотосодержащей мартенситно-аустенитной стали 03Х17АН2.

Сталь 03Х17АН2 выплавляли в индукционной печи. Слитки стали ∅ 90 мм ковали при 1150÷1170ºС на заготовки □ 40х40 мм, температура конца ковки 950-900 ºС. После ковки заготовки подвергали горячей прокатке в интервале температур 1100-850 ºС, холодной прокатки и последующей термической обработкой. Рентгеноструктурный анализ прокатанных образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-4. Использовали CoK_{α} излучение с Fe-фильтром. Для оценки технологической пластичности проводили испытания на гиб. Твердость образцов измеряли по Роквеллу при нагрузке 150 кг в соответствии с ГОСТ 9013-59, микротвердость структурных составляющих определяли по ГОСТ 9450-76 на твердомере Volpert 402MVD при нагрузке 10 г. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 на установке Instron.

Исследовали твердость прокатанных пластин толщиной 1,2 мм из стали 03Х17АН2 после термической обработки - отпуска при 500- 700°С (таблица 1). Как видно из результатов измерения твердости, при 500°С твердость максимальна (HRC=45, очевидно, вследствие дисперсионного твердения с выделением дисперсных частиц карбонитридов хрома). С повышением температуры отпуска до 700°С твердость снижается до HRC=29 в результате укрупнения частиц карбонитридов хрома и протекания обратного α→γ превращения.

Таблица 1. Твердость стали 03Х17АН2 после отпуска при 500-700°С (выдержка 1 ч, охлаждение на воздухе)

$T_{отпуска}$, °С	-	500	550	600	650	700
HRC	39	45	36	36	31	29

Были проведены испытания листовых образцов на изгиб. Оценивали число гибов, которые пластина выдерживала без разрушения, в зависимости от температуры и длительности отпуска. Результаты этих испытаний, начиная с температуры отпуска 600°С, приведены в таблице 9. Образцы

после холодной прокатки, либо после холодной прокатки и отпуска при 500-550°С, разрушались в испытаниях на изгиб при угле загиба 50-100 град.

По результатам измерения твёрдости и пластичности при испытаниях на гиб была определены температура (700°С) и продолжительность (3 часа) отпуска холоднокатаных листов, которые обеспечивают возможность изготовления всех деталей системы выхлопа газов по принятой технологии.

По указанному выше режиму была проведена термическая обработка холоднокатаных листов с последующими травлением и дрессировкой.

Были проведены испытания на растяжение при повышенных температурах плоских образцов, вырезанных из термически обработанных листов. Результаты испытаний стали 03Х17АН2 в сравнении со сталями 14Х17Н2 и 08Х18Н10Т показаны на рисунках 6 и 7. Сталь 03Х17АН2 по прочности не уступает стали 14Х17Н2 и существенно превосходит сталь08Х18Н10Т (рис. 1).

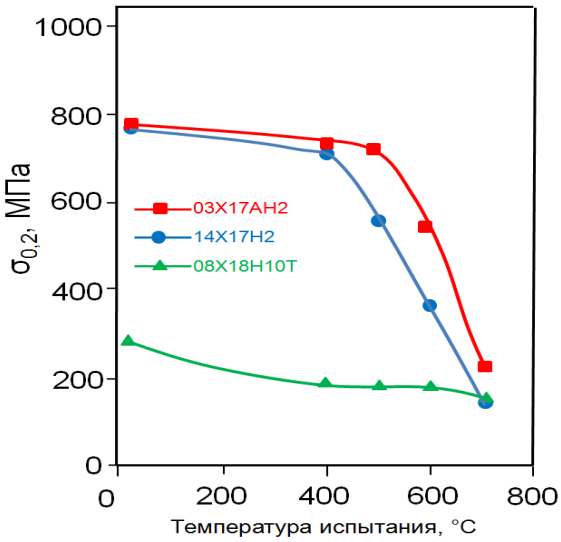


Рис.1. Температурная зависимость предела текучести стали 03Х17АН2.

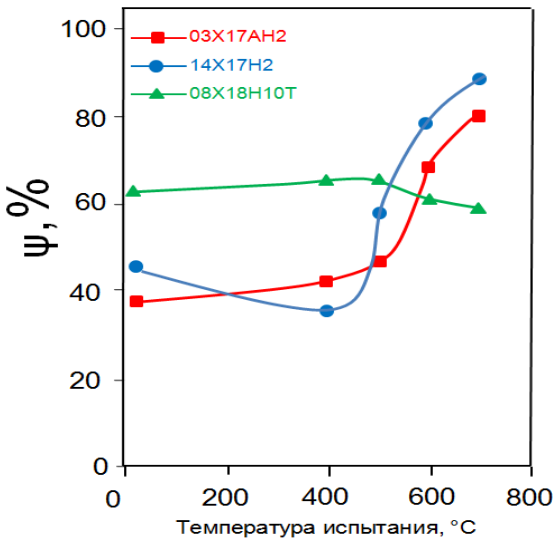


Рис. 2. Температурная зависимость сужения поперечного сечения стали 03Х17АН2.

В интервале температур, соответствующих рабочим для деталей системы выхлопа газов, предлагаемая сталь, как и стали 14Х17Н2 и 08Х18Н10Т, имеют высокую пластичность (рис. 2). Следует отметить, что на рисунках 1 и 2 приведены свойства плоских образцов для стали 03Х17АН2 и круглых образцов для стали 14Х17Н2 и 08Х18Н10Т. Как известно, круглые образцы показывают более высокие механические свойства, чем плоские.

В рамках исследования технологичности стали 03Х17АН2 были получены и исследованы сварные кольцевые пробы (образцы), проведена оценка влияния термической обработки и химического состава сварочного материала на качество. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что мартенситная сталь азотосодержащая сталь 03Х17АН2 является свариваемой.

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

Использованная литература:

А.А. Шмыков, «Справочник термиста». Машгиз, М., 1952.

М.В. Приданцев, Г.Л. Лившиц, «Стали с пониженным содержанием никеля* (справочник), Металлургиздат, М., 1961.

«Металловедение и термическая обработка стали», том 2 (справочнику, под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. Металлургиздат, 1962.

«Марочник сталей и сплавов», под редакцией В.Г. Сорокина. Машиностроение. М. 1989.

М.И. Гольдштейн, С.В. Грачёв, Ю.Г. Векслер, «Специальные стали», Металлургия. М. 1985.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ СВЕРХУПРУГИМИ ТВЕРДЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Лукина И.Н.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, lukina.i.n@yandex.ru

Фуллерен – одна из аллотропных модификаций углерода, наряду с алмазом и графитом. Это молекулярное соединение, представляющее собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа атомов углерода (рис.1.а и рис. 1.б). Они стабильны до 800°С. Эти молекулы образуют кристаллическую решетку со слабыми ван-дер-ваальсовами связями (рис. 1.в). Такие молекулярные кристаллы называются фуллеритами.

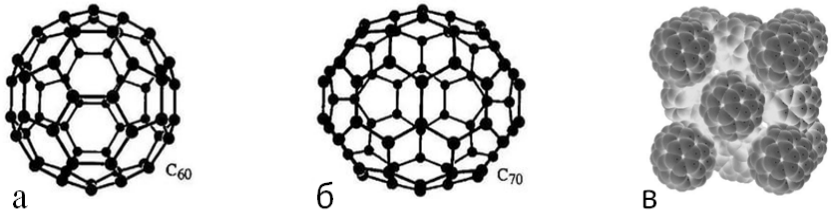


Рис.1. Схемы строения молекул фуллерена C_{60} (а), C_{70} (б) и фуллерита (в).

Термобарическая обработка фуллеренов при температурах выше порога стабильности фуллереновой молекулы позволяет получать объемные сверхупругие и твердые углеродные материалы, структура и свойства которых аналогичны таковым алмазоподобных покрытий. Объемные частицы, полученные из фуллеренов, можно использовать для армирования металлических композиционных материалов (КМ) [1].

Изучение термической стабильности армирующих частиц в металлической матрице позволяет прогнозировать интервал рабочих температур КМ. Известно, что алмазоподобные покрытия термически стабильны до температур порядка 500°С, а при более высоких температурах в них протекают процессы графитизации. Целью данного исследования являлось изучение влияния отжига при 500°С на механические свойства углеродных частиц, полученных из фуллеренов под давлением, а также на трибологических свойства армированных ими КМ.

Металломатричные композиционные материалы синтезированы из смесей порошков кобальта с 10 вес.% фуллеренов $C_{60/70}$. Термобарические условия синтеза (800°С, 8 ГПа) обеспечивали коллапс фуллереновых молекул, превращение их в частицы сверхупругой твердой углеродной фазы и одновременное спекание КМ. Исследование микроструктуры образцов и измерение физико-механических свойств (ГОСТ Р 8.748-2011) проводили с помощью динамического микротвердомера DUH-211 (Shimadzu, Япония). Дилатометрические исследования проводили на 100% углеродных образцах, синтезированных из фуллеренов при тех же условиях, на термическом дилатометре DL-1500-RH.

В микроструктуре синтезированных КМ (рис. 2) наблюдаются гладкие однородные включения армирующей углеродной фазы размером до 200 мкм. Для этих включений характерны высокие значения твердости индентирования (H_{IT} = 25-28 ГПа), модуля индентирования (E_{IT} = 110 – 130 ГПа) и упругого восстановления, выраженного отношением работы упругой деформации к полной работе деформации при индентировании (η_{IT} > 80%).

После отжига при 500°С твердость углеродных частиц немного снижается (H_{IT} = 18-26 ГПа) и значительно возрастает разброс значений твердости, причем меньшая твердость характерна для частиц менее 60 мкм. Этот эффект связан с началом графитизации, что согласуется с результатами дилатометричкого исследования таких углеродных фаз. После отжига углеродные частицы сохраняют высокое упругое восстановление при индентировании (η_{IT} ~80%).

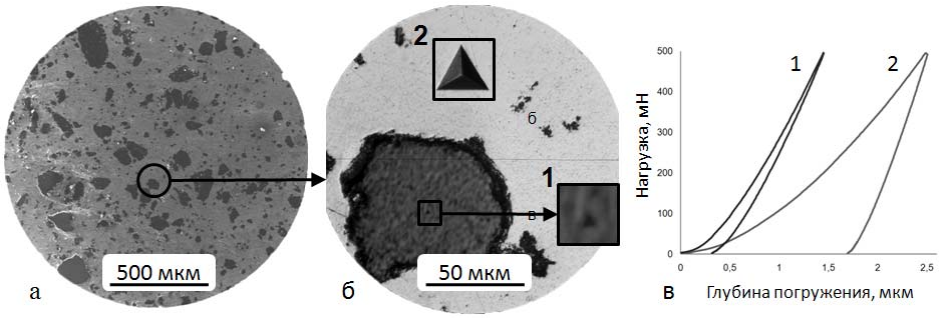


Рис. 2. Микроструктура КМ, полученного из кобальта и неразделенной смеси фуллеритов (а) с отпечатками индентора (б) и соответствующими им кривыми индентирования (в) для армирующих частиц (1) и матрицы (2) до отжигов.

Трибологические испытания показывают небольшое повышение коэффициента трения КМ после отжига (от 0,16 до 0,22) (Рис.3). Кривая зависимости коэффициента трения от времени после отжига приобретает зубчатый характер, что указывает на процессы адгезионного схватывания образца с контртелом.

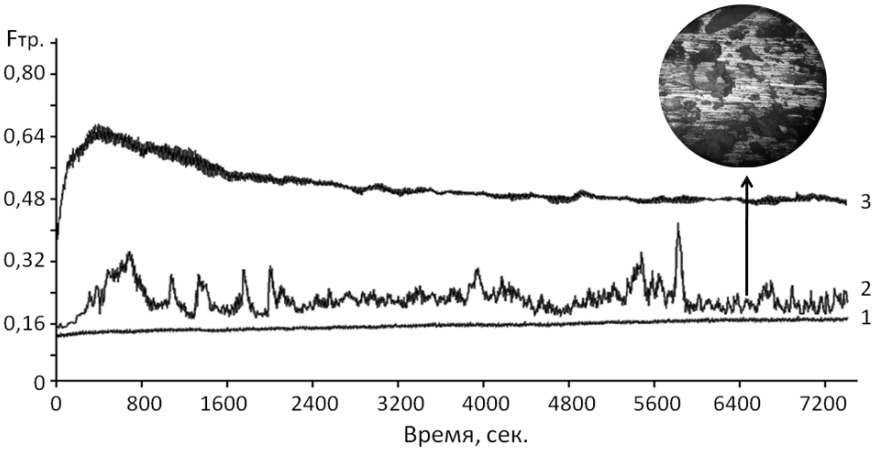


Рис. 3. Коэффициенты трения КМ изготовленного из Co+10% $C_{60/70}$ до отжига (кривая 1), после отжига при 500°С (кривая 2) и эталонного Co (кривая 3). На вставке показана микроструктура отожженного КМ после трибологических испытаний

Автор выражает благодарность к.т.н. Черногоровой О.П. и к.т.н Дроздовой Е.И.
Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

Литература:

1. Черногорова О.П., Дроздова Е. И., Блинов В. М., Овчинникова И.Н. Влияние давления на образование сверхупругих твердых частиц в системе металл-фуллерен и трибологические свойства композиционных материалов, армированных такими частицами. // Металлы. – 2011 – № 2 – С. 63-70.

ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ ГОРЯЧЕКАТАНОЙ ЛЕНТЫ ПРИ ПРОЦЕССЕ ДРЕССИРОВКИ

Медведева Е.М.
Россия, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», golub66@mail.ru, fekla_med@mail.ru

Горячекатаный рулонный прокат является основой для всего многообразия металлопродукции, включающей прокат, предназначенный для последующего холодного передела, продольного и/или поперечного роспуска, производства гнутых профилей и труб, товаров народного потребления.

В настоящее время одним из распространенных видов стального проката является горячекатаная лента, в т.ч. травленая, отожженная, дрессированная, предназначенная для изготовления сварных строительных конструкций, труб, деталей автомобилей (дисков колес, соединителей рычагов задней подвески, кожухов полуосей), гнутых профилей и т.д.

При этом, одним из современных направлений обеспечения высокого качества металлопродукции является применение дополнительных операций на стадии финишной отделки в виде термообработки и дрессировки [1,2].

Учеными ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» совместно со специалистами ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ПАО ММК) был спроектирован технологический процесс (рис. 1) для производства горячекатаной травленой дрессированной ленты из стали марки 07ГБЮ.

Горячекатаная травленая лента из марки стали 07ГБЮ предназначена для конструирования диска колеса автомобиля и поставляется в адрес отечественных автоконцернов ОАО «АВТОВАЗ» и ОАО «ГАЗ». Согласно рис. 1, горячекатаная полоса размерами 3,5×1270 мм подвергалась предварительному продольному роспуску на полосы шириной 410 мм, солянокислому каскадному травлению и дрессировке. При этом исключалась холодная прокатка ленты.

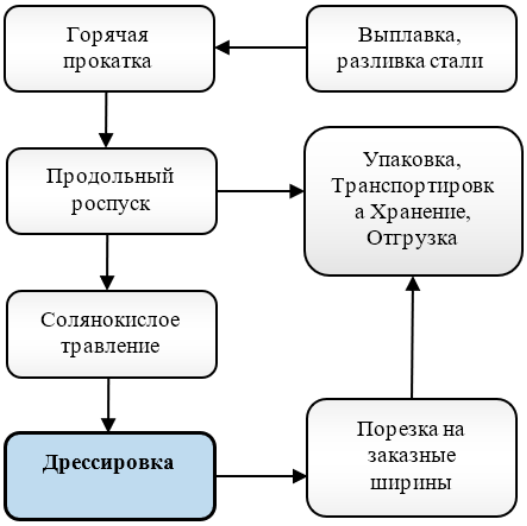


Рис. 1. Технологический процесс производства горячекатаной травленой ленты с применением операции дрессировки

С целью обеспечения предельных отклонений по толщине ±0,10 мм и минимизации продольной разнотолщинности был предложен деформационный режим прокатки в чистовой группе клетей, который заключается в увеличении степени деформации в первых четырех клетях для уменьшения колебания толщины раската при задаче в последующие клети и снижения упругой составляющей деформации. При этом ускорение в чистовой группе клетей предложено выдерживать не более 0,030 м/с2.

При этом для дополнительного снижения разнотолщинности, волнистости, коробоватости горячекатаных травленых полос и улучшения их качества поверхности предложено использовать операцию дрессировки с относительным обжатием 1,0 – 1,5 %.

В настоящий момент в рамках диссертационной работы проводится компьютерное конечно-элементное мультимасштабное моделирование процесса дрессировки с использованием программного комплекса Abaqus с целью оценки характера распределения напряженно-деформированного состояния и количественных значений его параметров. Проводимые исследования позволят выявить феноменологические особенности (рис. 2) формирования технологических свойств ленты, а также предоставить рекомендации по оптимизации технологического процесса производства горячекатаной травленой дрессированной ленты.

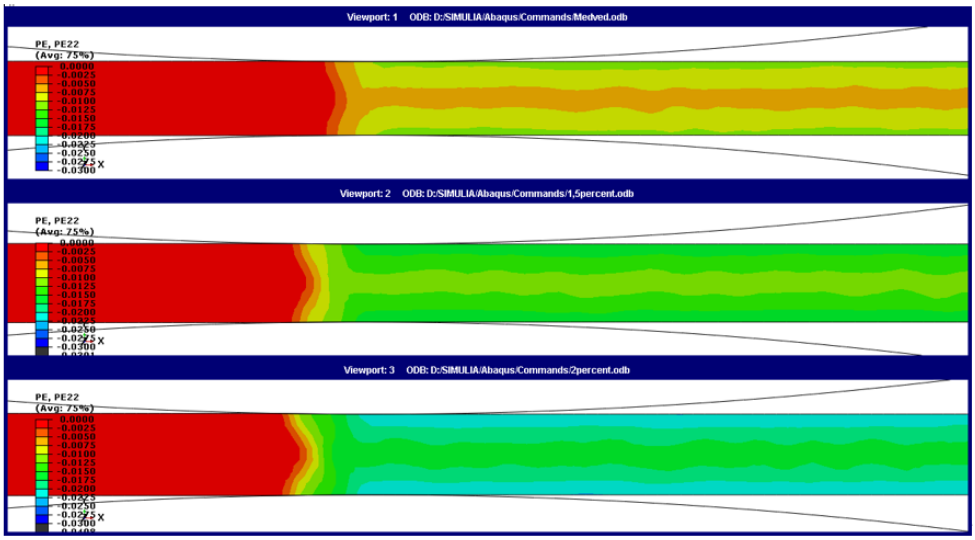


Рис. 2. Распределение осевых деформаций в очаге деформации при степени обжатия (сверху вниз): 1%, 1,5% и 2%

По результатам изготовления опытных партий горячекатаной травленой ленты из стали 07ГБЮ с применением операции ее дрессировки, были отмечены следующие аспекты качества полученного продукта:

- нормируемая микротопография поверхности;
- снижение уровня разнотолщинности;
- стабилизация планшетности;
- отсутствие площадки текучести;
- снижение уровня дефектов «риски», «царапины»;
- эргономичный вид;
- наклеп поверхностных слоев металла.

Соавтор: Голубчик Э.М.

Список литературы

1. Медведева Е.М., Голубчик Э.М., Гулин А.Е. Особенности формирования шероховатости при производстве горячекатаной дрессированной ленты. Металлургия: технологии, инновации, качество: труды XX Международной научно-практической конференции: в 2-х ч. Ч. 2 / под ред. Е.В. Протопопова; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2017. – 216-221 с.

2. Голубчик Э.М., Медведева Е.М. Освоение инновационной технологии производства горячекатаной дрессированной ленты. Прогрессивные технологии и процессы: сборник научных статей 4-й Международной молодежной научно-технической конференции 21-22 сентября 2017 года, С. 59-62

3. Голубчик Э.М., Медведева Е.М., Мартынова Т.Ю Исследование инновационной технологии производства горячекатаной травленной дрессированной ленты. Обработка сплошных и слоистых материалов. 2017. № 1 (46). С. 59-64.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАФЕНА НА ТОНКУЮ СТРУКТУРУ АЛЮМИНИЙ-ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Мурадымов Р.В.

Россия, Институт высокотемпературной электрохимии ИВТЭ УрО РАН, roman_muradymov@mail.ru

Исследован алюминий-графеновый композиционный материал, синтезированный при взаимодействии расплавленного алюминия с порошком глюкозы в среде расплавленных солей. Изучено влияние пластической деформации и химической полировки на тонкую структуру алюминий-графеновой фольги.

При пластической деформации алюминий-графенового ММК содержание графена в поверхностных слоях увеличивается по сравнению с объемным значением. По данным Рамановской спектроскопии, образованный в алюминии графен является трехслойным. При пластической

деформации и химической полировке увеличивается доля sp3-гибридизированных атомов углерода и дефектность пленок графена вследствие рассогласования параметров решетки алюминия и графена. В целом, кристаллическая структура графена достаточно устойчива к механической и химической обработке.

Введение графена приводит к образованию на поверхности алюминия тончайшей оксидной пленки (до 2.4 нм для литого алюминий-графенового образца), препятствующей дальнейшему окислению алюминия. Алюминий-графеновый композит не подвергается коррозии на воздухе в течение длительного времени (более 2 лет) вследствие того, что графен, находящийся в виде отдельных листов на поверхности алюминиевого композита, может выступать в качестве своеобразного протектора.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Елшиной Л.А., н.с. ИВТЭ УрО РАН Вовкотруб Э.Г., н.с. Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина Пряхиной В.И.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПДП

Мурадян С.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, muradianso@gmail.com

В настоящее время востребованы новые специальные стали, способные превосходить традиционные по комплексу свойств, не уступая им по технологичности. В качестве основы для создания высокопрочных коррозионностойких сталей аустенитного класса могут выступать высокоазотистые стали, выплавленные методом плазменно-дугового переплава.

Сталь 05Х21АГ15Н8МФ-П, предназначалась для изготовления деталей с повышенной твердостью (HRC 40). Для этого в ИМЕТ РАН была проведена горячая пластическая деформация (ГПД) полосы стали 05Х21АГ15Н8МФ-П сечением 45×95 мм на полосы сечением 39×95, 35×95 и 32×95 мм. В результате дополнительной ГПД общая степень укова возросла от 11,5 (в состоянии поставки с завода «Электросталь») (см. таблицу 1) до 13–17,6, средний размер зерна снизился от 55 до 32 мкм, твердость поковок HRC возросла с 28-30 до 37-40 (табл. 2). Ниже представлены механические свойства стали в исходном состоянии (табл. 1) и после термомеханической обработки (табл.2).

Таблица 1. Механические свойства поковки из стали 05Х21АГ15Н8МФ-П.

Номер плавки	Профиль	$\sigma_в$, Н/мм^2	$\sigma_т$, Н/мм^2	δ_5, %	ψ, %	KCV, Дж/см^2	HRC
РП69	Полоса	966	765	44	64	161	22
(плавка 4)	45х95мм	974	768	40	63	154	22

Таблица 2. Механические свойства поковок из стали 05Х21АГ15Н8МФ-П после термомеханической обработки.

№	Тип поковки	δ_5, %	$\sigma_т$, (MPa)	$\sigma_в$, (MPa)	ψ, %	HRC	Уков
1	ТИП 4	36,66	917	1137	46	37	1,67
2		27,96	915	1150	45		
3	ТИП 5	42,66	695	1014	59	34	1,21
4		43,52	703	1018	55		

По известным из литературы эмпирическим формулам оценки предела текучести азотсодержащих сталей были проведены расчеты предела текучести (табл. 3). Для расчетов принимали: % N = 0,7, концентрации легирующих элементов в формуле 1 – усредненные для плавки 3-4 из таблицы 4; средний размер зерна – в состоянии поставки с завода «Электросталь» и после ГПД по режимам ИМЕТ РАН. Расчеты проводили по формулам, предложенным в работах [5, 19, 20]:

$$\sigma_{0,2} = 120 + 210\sqrt{N + 0{,}02} + 2Mn + 2Cr + 14Mo + 10Cu + (6{,}15 - 0{,}054\delta)\delta + (7 + 35(N + 0{,}2))d^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

где N, Mn, Cr, Mo, Cu – концентрации в % (мас.);

δ – количество феррита, %; *d* – размер зерна, мм [1];

$$\sigma_{0,2} = 127 + 307\sqrt{N} + \frac{(7 + 78 \cdot N)}{\sqrt{d}} \quad (2),$$

где *N* – концентрация азота в стали, % (мас.) [2];

$\sigma_{0,2} = 150 + 500\sqrt{N}$ (3) [3].

По таблице 3 видно, что практические результаты превышают теоретические, что по всей видимости связанно с тем, что теоретические результаты рассчитываются для заданного размера зерна в состоянии закалки на твердый раствор и связанно с методом выплавки (ПДП). В данной работе замер механических свойств проходил сразу после ковки, без промежуточных отжигов для повышения характеристик прочности и твердости стали.

Таблица 3. Сравнительная таблица расчетных и фактически полученных механических свойств.

№	Состояние	Размер	Размер зерна	Твердость, HRC	Расчетный предел текучести, МПа, по формулам:			Фактический Предел текучести, МПа
					(1) [1]	(2) [2]	(3) [3]	
1	Исходное	Полоса 45Х95	39 – 55	28-30	520	656	570	725 - 808
2	Поковка ТИП 4	Уков (1,67)	25 – 33	37	521	752	570	915 – 917
3	Поковка ТИП 5	Уков (1,21)	25 – 34	34	521	730	570	695 – 703
4	Поковка ТИП 6	Уков (1,42)	55 – 60	30	523	656	570	-

Список литературы:

Leffler B. Stainless steel and their properties. Outokumpu. http://www.outokumpu.com

Uggowitzer P., Magdowski R, Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels. //ISIJ International, 1996, v.36, №7, p. 901-908

Speidel M. O. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2006. V. 37. No. 10. P 875-880

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

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА АК7, ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЕМ КАРБИД КРЕМНИЯ-КОРУНД ВВОДИМОГО СОВМЕСТНО С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Орда Д.В.

Беларусь, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, dmitry_orda@mail.ru

Введение. В настоящее время широкое распространение получили алюминиевые сплавы, однако использование литейных, а именно алюминий-кремниевых сплавов несколько ограничено. Это связано с невысокими свойствами материала после литья и отсутствие возможности упрочнения сплавов термической обработкой. С целью повышения свойств, широкое распространение получили методы внепечного воздействия на расплав, одним из которых является модифицирование. Анализ данных показал, что введение в расплав тугоплавких соединений микронного размера способствует улучшению структуры материала и повышению свойств, при этом с уменьшением размера вводимых частиц, степень воздействия на структуру возрастает. В связи с этим, большой интерес представляют наноразмерные и наноструктурированные модификаторы, введение которых в малых долях приводит к диспергированию литейной структуры, что обеспечивает повышенные механические, а также триботехнические свойства сплава.

Цель данной работы – изучить воздействие комплексной добавки на структуру силумина АК7, при его модифицировании нанонаполнителем SiC-α-Al_2O_3 вводимым совместно с углеродными нанотрубокоми (УНТ) и микропорошком меди или алюминия.

Методика эксперимента. В качестве исходного материала использовался силумин АК7, химический состав которого приведен в таблице 1 (мас.%).

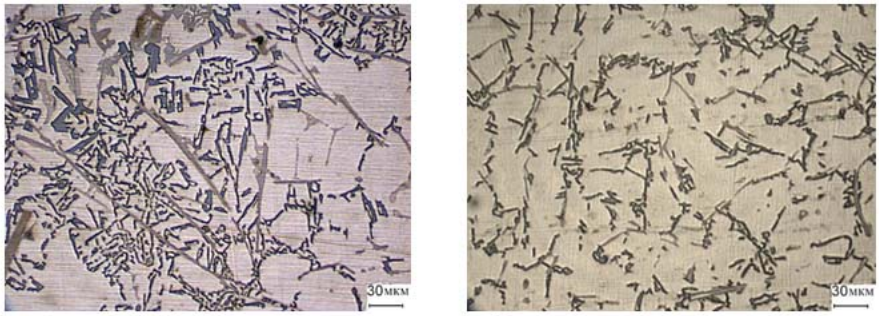
Таблица 1. Химический состав сплава АК7 (ГОСТ 1583-93)

Fe	Si	Mn	Ni	Al	Cu	Mg	Zn
до 1.3	6 - 8	0.2 - 0.6	до 0.3	ост.	до 1.5	0.2 - 0.5	до 0.5

Модифицирование осуществлялось синтезированным композиционный нанонаполнителем, содержащим до 47% SiC и 43% α- Al_2O_3. Частицы SiC и α-Al_2O_3 имеют глобулярную и нитевидную форму, размеры которых находятся в диапазонах 20-25 нм и 35-42 нм, соответственно.

Получение отливок осуществлялось путем плавления исходного сплава АК7 в электропечи типа SNOL с дальнейшим введением прессовки, содержащей нанонаполнитель и УНТ. Прессовка предварительно подогревалась и вводилась в расплав методом «колокольчика». Смесь расплава с модификатором заливалась в металлический кокиль. Из полученных отливок цилиндрической формы вырезались образцы толщиной 6 мм для исследования структуры и свойств модифицированного сплава. Структура полученных отливок исследовалось методом металлографического анализа на микроскопах XJM300 и МИМ-8, оснащенных цифровой регистрацией изображений. СЭМ выполнялась на приборе VEGA II TESCAN (Чехия) с использованием энергодисперсионной приставки типа InCa 350 Cambrigge Instrument GB для элементного анализа.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Структура сплава АК7 (рис. 1), после литья в металлический кокиль, имеет дендритное строение с неоднородной эвтектикой, в структуре которой помимо крупных частиц Si в виде пластин и игл присутствуют иглообразные интерметаллидные включения, размер которых достигает 80 мкм. Размер зерен α-фазы изменяется от 70 до 120 мкм, в теле которых присутствуют скелетообразные интерметаллидные включения с размером до 100 мкм.



а б

Рис. 1. Микроструктура образцов из сплава АК7 до модифицирования (а) и после введения 1,0% (б) нанонаполнителя SiC-α-Al_2O_3 совместно с Cu и УНТ

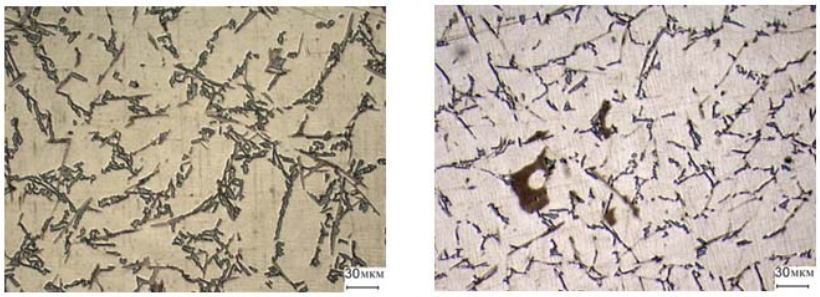
Результаты исследований показали, что введение в расплав 1 мас. % SiC-Al_2O_3 совместно с порошками Cu и УНТ приводит к диспергированию структуры сплава (рисунок 16) и равномерному распределению интерметаллидных включений.

Происходит формирование структуры с равноосными зернами α-Al между которыми находится игольчатая эвтектика. Размер зерен α-Al изменяется в диапазоне от 50 до 80 мкм. Интерметаллидные включения преимущественно располагаются в межзеренном пространстве и имеют форму игл с размером до 60 мкм. Результаты сканирующей микроскопии показали, что на поверхности игл формируются медьсодержащие соединения в сферической форме с размером от 5 до 10 мкм. Согласно данным спектрального анализа, указанные соединения содержат до 40% меди в составе, а также Mg, Ni, Si и Fe.

Снижение доли нанонаполнителя SiC-Al_2O_3 до 0,5 мас.%, вводимого в расплав совместно с Cu и УНТ, приводит к формированию структуры содержащей как дендритные элементы, так и равноосные зерна α-Al. При этом формируется боле дисперсная эвтектика, в которой присутствуют железосодержащие включения иглообразной формы (рис. 2а).

Из полученных результатов следует, что использование при модифицировании микропорошка меди с дендритной формой частиц, способствует повышению эффективности нанодобавки за счет высокой удельной поверхности микропорошка, что подтверждается диспергированием зерен α-Al. Введение же УНТ способствует преобразованию эвтектики. Таким образом, используя эти два лимитирующие факторы можно задавать структуру сплава, и, следовательно, свойства модифицированного материала.

Порошок алюминия, с хлопьевидной формой частиц, обладает меньшей удельной поверхностью, однако увеличение его доли в составе добавки, повышает эффективность введения наночастиц в расплав и при этом не происходит существенного изменения в химическом составе материала. Проведенные исследования показали, что введение 0,5 мас.% SiC-Al_2O_3 совместно с УНТ и порошком алюминия (доля Al в 6 раз больше) привело к формированию без дендритной структуры материала (рис. 2б). Формируются округлые или овальные зерна α-Al с размером до 70 мкм, между которыми находится игольчатая эвтектика. Железосодержащие включения равномерно распределены по структуре сплава, имеют форму игл и пластин, которые располагаются в межзеренном пространстве. Размер данных частиц достигает 50-60 мкм. Согласно данным СЭМ, в структуре материала также присутствует медьсодержащая фаза, частицы которой формируются в сферической форме и располагается на поверхности железосодержащей фазы, а также в зернах α-Al. Данные частицы имеют размер до 8 мкм.



а б

Рис. 2. Микроструктура образца из сплава АК7 после модифицирования 0,5% нанонаполнителя SiC-α-Al_2O_3 вводимого совместно с УНТ и Cu (а) или Al (б)

Автор выражает благодарность научному руководителю Комарову Александру Ивановичу за помощь в проведении исследовательских работ, а также Комаровой Валентине Иосифовне за помощь в анализе результатов исследования.

Литература:

1. Комаров А.И. Структура и свойства сплава АК7, модифицированного композиционной карбидо-корундовой нанодобавкой / А.И. Комаров, В.И. Комарова, Д.В. Орда, Д.О. Искандарова // Актуальные вопросы машиностроения, 2017. – Выпуск 6 – с. 363-365.

2. Комаров А.И. Влияние комплексного модифицирования углеродными нанотрубками и медью на структуру и свойства силумина АК12М2МгН / А.И. Комаров, В.И. Комарова, Д.В. Орда, Д.О. Искандарова // Актуальные вопросы машиностроения, 2017. – Выпуск 6 – с. 369-371.

3. Das, D.K. Properties of ceramic-reinforced aluminium matrix composites - a review / Dipti Kanta Das, Purna Chandra Mishra, Saranjit Singh, Ratish Kumar Thakur // International Journal of Mechanical and Materials Engineering. – 2014. – Vol. 08, iss. 9(1). - P. 1-16.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕДЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Половинкина Ю.Н.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, xyulyashax@mail.ru

В настоящее время получение металлических композиционных материалов на основе молибдена и меди является актуальной задачей. Данные материалы отличаются такими хорошими характеристиками, как высокая теплопроводность и низкий коэффициент температурного расширения, что обуславливает их применение в области силовой электроники, аэронавтики [1,2].

Наиболее распространёнными способами получения таких композитов являются жидкофазное спекание и инфильтрация меди в скелет молибдена. Однако эти способы продолжительны по времени, не создают однородной структуры в конечных продуктах, к тому же дорогостоящи. В данной работе предлагается новый метод по созданию композитов с высокими теплофизическими свойствами – искровое плазменное спекание. Этот метод экологичен, не требует много времени, что позволяет сохранить мелкозернистую структуру у конечных продуктов.

Предварительно была заготовлена смесь из порошков меди и молибдена в соотношении 30 к 70, в мельнице Mixer/Mill 8000M, в форме из нитрида кремния Si_3N_4 в течение 30 минут без шариков. Порошок меди был получен плазмодинамическим методом, в системе коаксиального магнитоплазменного ускорителя [3]; порошок молибдена был синтезирован Aladdin Industrial Corporation (Китай). Компактирование смеси производилось в установке искрового плазменного спекания SPS 10-4 Thermal Technology, при следующих параметрах: давление поддерживалось на уровне 60 МПа, время выдержки образцов составляло 10 минут, температура изменялась от 1000 ºС до 1060 º с шагом в 20 ºС. Стоит добавить, что рабочей атмосферой в данной установке является вакуум, использовались пресс-формы, выполненные из графита.

Для проведения рентгеноструктурного анализа полученных продуктов использовался рентгеновский дифрактометр Shumadzu XRD7000 (Cu-Kα), оснащенным счетным монохроматором. Полнопрофильный анализ дифрактограмм проводился в программной среде «PowderCell2.4» и базы структурных данных PDF4+. На рисунке 1 представлены рентгеновские дифрактограммы конечных продуктов. Видно, что преобладающими фазами являются молибден Mo (кубическая сингония, пространственная группа Im3m {229}) и медь Cu (кубическая сингония, пространственная группа Fm-3m {225}).

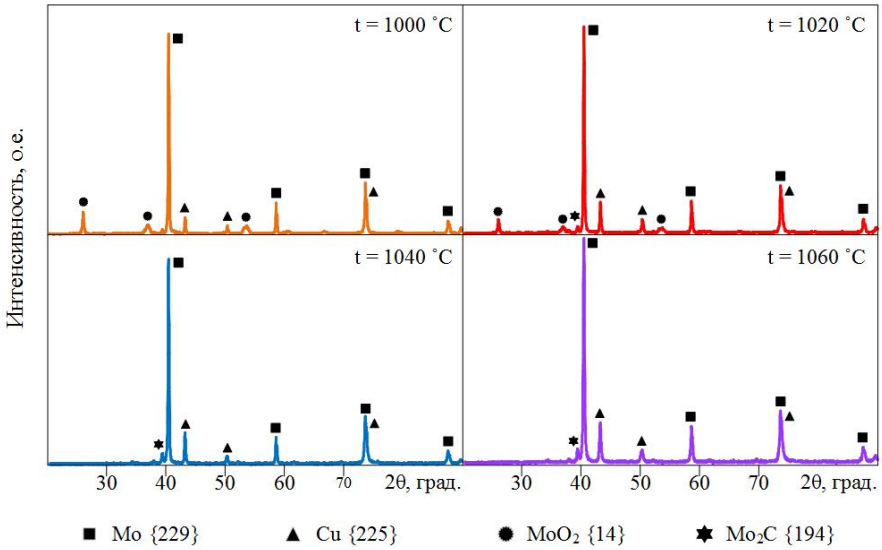


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов

Также имеются пики оксида молибдена (IV) MoO_2 (моноклинная сингония, пространственная группа P21/n {14}), в продуктах, спечённых при 1000 ˚С и 1020 ˚С. Образование данного соединения можно объяснить следующим образом. В исходном порошке меди присутствовала закись меди Cu_2O, при достижении определённой температуры соединение распадается на медь и кислород. Далее кислород сцепляется с частицами молибдена. При дальнейшем повышении температуры данная фаза уходит. Данный факт обусловлен достижением высокой температуры, порядка 1800 ºС, при которой происходит разложение оксида молибдена. Стоит отметить, что с температуры спекания, равной 1020 ºС, образуется карбид димолибдена Mo_2C (гексагональная сингония, пространственная группа P63/mmc {194}). Появление его в продуктах может быть объяснено тем, что в процессе спекания при высокой температуре молибден начинает сцепляться с углеродом, т.к. пресс-форма выполнена из графита. Разложение оксида молибдена (IV) происходит при меньшей температуре, чем указано в литературе. Это можно объяснить размерами частиц исходного продукта. Исходные порошки мелкодисперсны, для их реакции с другими элементами нужно приложить меньшую температуру.

В таблице 1 представлены результаты расчёта ОКР, выполненные при помощи программы «PowderCell». Судя по приведённым данным средних значений размеров ОКР, большая часть частиц

имеют нанодисперсные размеры. В некоторых графах стоят прочерки, т.е. отсутствуют данные о средних значениях размеров ОКР. Предполагается, что частицы некоторых фаз имеют слишком крупыне размеры, невозможные для распознания их рентгеновским данным программным пакетом. Данные о средних значениях размеров ОКР отсутствуют в основном у фазы меди. Это обусловлено размерами частиц исходного порошка меди (наиболее крупные частицы имеют размер порядка 30 мкм).

Таблица 1 – Данные об ОКР

Температура спекания, °С	№ п/п	Кристаллическая фаза	ОКР, нм
1000	1	Молибден Mo	88,43
	2	Медь Cu	–
	3	Оксид молибдена (IV) MoO_2	47,29
1020	1	Молибден Mo	69,12
	2	Медь Cu	48,63
	3	Оксид молибдена (IV) MoO_2	44,77
	4	Карбид димолибдена Mo_2C	57,34
1040	1	Молибден Mo	72,49
	2	Медь Cu	–
	3	Карбид димолибдена Mo_2C	23,63
1060	1	Молибден Mo	45,23
	2	Медь Cu	–
	3	Карбид димолибдена Mo_2C	42,37

В конце хотелось бы отметить, что в работе представлены результаты о создании композитов на основе порошков молибдена и меди в установке искрового плазменного спекания. Подробно изучен фазовый состав полученных продуктов. Основными фазами являются молибден и медь. Также были найдены оксид молибдена (IV) и карбид димолибдена. Их присутствие обусловлено, во-первых, окислением порошка меди в атмосфере воздуха, во-вторых, особенностью искрового плазменного метода. Также рассчитаны средние значения размеров ОКР. Результаты показали, что кроме Cu, молибден и его соединения имеют размеры наночастиц, что должно положительно сказаться их теплофизические свойства полученных продуктов.

Авторы выражают благодарность научному руководителю, доценту ОЭЭ ИШЭ ТПУ, Ивашутенко Александру Сергеевичу.

Список литературы

1. N. F. Shkodicha, A. S. Rogacheva, A. S. Mukasyan, D. O. Moskovskikh, K. V. Kuskov, A. S. Schukin, N. Yu. Khomenko. Preparation of Copper–Molybdenum Nanocrystalline Pseudoalloys Using a Combination of Mechanical Activation and Spark Plasma Sintering Techniques // Journal Chemical Physics of nanomaterials. – 2017. – Vol. 36. – No. 1. − pp. 72-79.

2. A. Sun, D. Wang, Zh. Wu, X.Zan. Synthesis of ultra-fine Mo–Cu nanocomposites by coreduction of mechanical-activated $CuMoO_4$–MoO_3 mixtures at low temperature // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 505. – No. 2. − pp. 588-591.

3. Ю.Н. Половинкина. Нанесение медного покрытия на алюминиевые поверхности с высокой прочностью сцепления / Ю.Н. Половинкина, Ю.Л. Шаненкова, А.С. Сайгаш // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 26-29 апреля 2016 г.: в 7 т. — Томск: Изд-во ТПУ, 2016. — Т. 1: Физика. – С. 229-231.

РАДИОЗАЩИТНЫЙ ПЕНОСТЕКОЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ С ИЛЬМЕНИТОМ

Примаков А.С.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, primakov.aleks@yandex.ru

В настоящее время наблюдается тенденция к использованию терагерцового электромагнитного излучения, например, в качестве сканирующего излучения в системах безопасности и в медицине. В связи с этим актуальным является вопрос разработки материалов, защищающих от данного вида излучения, как человека, так и электронных устройств. К терагерцовому электромагнитному

излучению относится излучение с частотой от 0,3 до 3 ТГц и длиной волны от 1 до 0,3 миллиметров. Основными недостатками имеющихся радиопоглощающих материалов является их громоздкость относительная узкополостность, сложность в изготовление, использование при получение токсичных материалов и веществ.

Цель данной работы – получить радиопоглощающий в терагерцовом диапазоне частот материал, отличающийся от известных экологичностью, пожаробезопасностью и долговечностью.

Известным материалом, отвечающим данным требованиям, является пеностекло. Однако материал уступает по поглощающим способностям другим видам поглотителей. Поэтому была поставлена задача повысить радиопоглощающие свойства путем модификации его состава ильменитовым концентратом. Выбор ильменита обусловлен особенностями его структуры, описанными в работе [1].

При получении пеностекла в качестве газообразователя используется сажа, что сообщает материалу некоторую способность поглощать электромагнитное излучение. При дополнительно введенном ильмените можно усилить данное свойство. С этой целью в состав исходной пенообразующей смеси при получении пеностекла вводился ильменитовый концентрат в количестве от 0.5 до 1.5 мас. %. Влияние модификатора оценивалось по изменению макроструктуры образцов, плотности, механической прочности и электрофизическим показателям.

В работе использован ильменит «Туганского горно-обогатительного комбината», который предварительно измельчался в планетарной мельнице «Пульверизетте 6» в течение 15 и 45 мин. Согласно результатам лазерного дифракционного анализатора, средний размер частиц ильменита составляет 3 и 50 мкм при активации 15 и 45 минут, соответственно.

Пеностекло синтезировали по традиционной технологии, включающей подготовку стекольного порошка, смешивание его с газообразователем и модифицирующей добавкой, и последующее вспенивания смеси, засыпанной в металлические формы, при температуре 850 ºС.

Установлено, что кажущаяся плотность образцов пеностекла не зависит от размера частиц модификатора и увеличивается с ростом количества вводимой добавки со 180 до 250 кг/м^3. Экспериментальным путем определено, что образцы пеностекла, полученные с добавлением 0.5% ильменита, с размером частиц 3 мкм являются наилучшими с точки зрения теплофизических свойств, основные характеристики полученных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики изготовленных образцов

Свойство	Количество TiO_2, мас. %			
	0	0,5	1,0	1,5
Коэффициент прохождения, дБ/см	-8.9	-10.5	-8.6	-5.9
Средняя плотность, кг/м^3	180	133	138	196
Прочность при сжатии, МПа	0.9	1.1	1.3	2.0

В работе проведены измерения коэффициентов прохождения, поглощения и отражения с использованием радиоспектроскопа для диапазона частот 26 – 36 ГГц и спектрометра терагерцового диапазона 60 – 260 ГГц. Для исследования электромагнитного отклика применялись плоские образцы пеностекла размером 30х30 мм^2, толщиной 2,2 – 2,4 см [2].

Установлено, что с увеличением количества вводимого в пенообразующую смесь ильменита коэффициент прохождения уменьшается. Минимальные значения коэффициента имеют образцы с 1,5 % добавки как на частоте 26 ГГц, так и на частоте 260 ГГц по сравнению с коэффициентом прохождения не модифицированного образца – 8,9 и – 11,2 дБ/см соответственно на 26 и 260 ГГц. Максимальной поглощающей способностью обладают образцы пеностекла, модифицированные добавкой в количестве 1,5% ильменита с размером частиц 50 мкм. Однако в этом случае механическая прочность образцов снижается до 0,5 Мпа. Значения коэффициента отражения для всех исследуемых образцов близки к нулю, что указывает на гашение волны за счет пористой структуры материала, размер пор которого соизмерим с длиной волны.

В результате проделанной работы установлено, что модифицированное пеностекло имеет коэффициент поглощения в 2 раза больше, чем традиционное пеностекло в интервале терагерцового диапазона частот. Оптимальное количество добавки ильменита составляет 1,5 %, при котором образцы имеют максимальную прочность и максимальную поглощающую способность.

Модифицированное пеностекло является негорючим, пожаробезопасным, обладает повышенной прочностью (до 2 МПа) и экологически чистым поглотителем.

Выражаю благодарность научному руководителю профессору Казьминой О.В.

Список литературы

1. Б.А. Голдин, Ю.И. Рябков, П.А. Ситников, Л.Ю. Назарова, Е.В. Цветкова. Синтез титанатов со структурой ильменита // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2011. – Выпуск 4(8). – С. 29–34.

2. В.И. Сусляев, О.В. Казьмина, Б.С. Семухин и др. Исследование электромагнитных характеристик стеклокристаллического пеноматериала // Известия ВУЗов Физика. 2012, Т. 55 № 9/2, с. 312–314.

СВС БОР-СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИХ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ.

Санин В.В.

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

Создание новых материалов с высокими физико-химическими свойствами во многом определяет прогресс в современных отраслях промышленности. Особенно остро, эта проблема стоит при создании новых высоколегированных сплавов, отвечающих современным требованиям высоко инновационных областей промышленности таких как: авиационное и морское двигателестроение, технологии создания ракетно-космических аппаратов, специальной техники, технологии создания атомных силовых установок и т.п.

Проблема получения высокопрочных, износостойких, термически стабильных материалов является одной из важнейших задач современной металлургии и материаловедения. Значительное число работ в направлении решения указанной проблемы связано с созданием новых металоматричных композиционных материалов (МКМ), в том числе на основе алюминия (алюминий матричные композиты – (АМК)) и других цветных металлов, и технологий их производства, поскольку их применение позволяет достичь повышенного, в сравнении с традиционными литыми сплавами уровня физико-механических и эксплуатационных свойств. Повышенный интерес к АМК связан с уникальными свойствами, такими, как малый удельный вес, высокая удельная прочность, высокая удельная жесткость, высокий модуль упругости, низкий коэффициент теплового расширения, а также хорошая износостойкость. Такие характеристики делают АМК перспективными и важными материалами, находящими применение во многих отраслях промышленности, таких, как аэрокосмическая, архитектурное сооружение, военная и автомобильная.

Все перечисленные достоинства АМК зависят от размеров частиц наполнителя, равномерности распределения частиц наполнителя в матрице и прочности соединения между наполнителем и матрицей композита.

В настоящее время технологические процессы получения АМК постоянно совершенствуются. Исследования в этой области проводятся научными коллективами и организациями практически всех стран с развитой индустрией и высокой инновационной активностью. Разрабатываются и осваиваются порошковые, гранульные и жидкофазные технологии, при этом значительное внимание уделяется методам аддитивных технологий (АТ) с использованием порошковых композиций из сплавов на основе модифицированных Al сплавов.

В рамках доклада будут представлены некоторые результаты исследований направленных на разработку химико-технологических основ синтеза тугоплавких соединений, методом СВС-металлургии [1] и последующая апробация полученных материалов в качестве модификаторов в расплав алюминия.

В данной работе. Объектами исследования были две системы: 1-Al / (NiAl-B); 2- Al / (Co-B).

Эксперименты по синтезу сплавов были проведены на центробежных СВС-установках под воздействием перегрузки от 10 до 50g (рис.1-2), которая в свою очередь является мощным инструментом управления процессами горения и формирования продуктов синтеза.

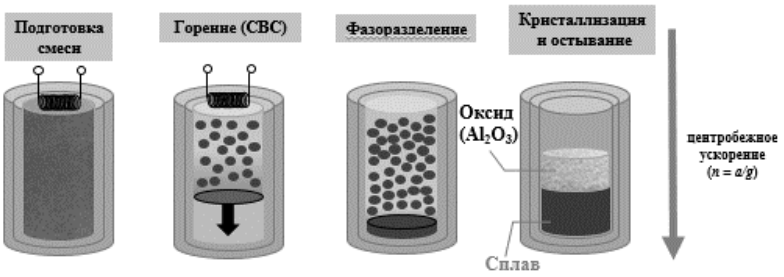


Рис.1 Обща схема процесса СВС для изготовления литых материалов:

Воздействие перегрузки на стадии горения позволило подавить разброс продуктов синтеза в процессе горения (для высокоэкзотермических составов), реализовать интенсивное перемешивание всех компонентов вблизи фронта горения, увеличить конверсию (глубины реагирования) исходной смеси во фронте горения и существенно расширить пределы горения (для низко экзотермических составов). На стадии гравитационной сепарации и охлаждения перегрузка позволила реализовать высокий выход металлической фазы в слиток, удалить газообразные продукты, получить слитки литых модификаторов с равномерной концентрацией бора. Внешний вид слитков полученных литых модификаторов методом СВС представлен на рис.2.

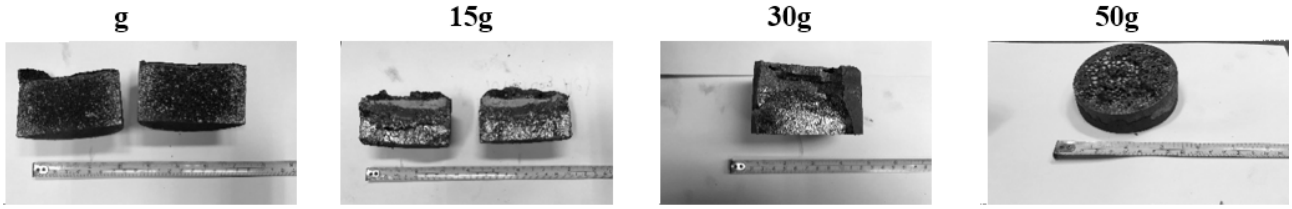


Рис.2 Внешний вид, полученных при различных перегрузках (g)

Следующим этапом является отработка технологического введения полученных СВС-модификаторов в расплав алюминия и исследование влияния температурно-временных параметров на формирование структурных компонентов полученных АМК (рис.3).

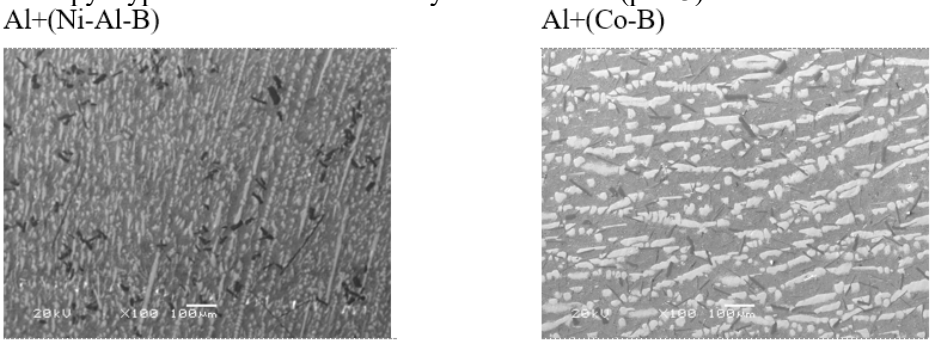


Рис. 3. Микроструктуры исследуемых сплавов.

Экспериментальные работы проводились на установке - Высокотемпературный Измерительный Комплекс Вязкости Металлических Расплавов (ВИКиВМР). Были получены политермы зависимости вязкости от температуры и исследованы двухфазные области - процессы плавления и растворения легирующих модификаторов в расплаве жидкого алюминия.

Список литературы

1. V. Sanin, D. Andreev, D. Ikornikov and V. Yukhvid, "Cast Intermetallic Alloys and Composites Based on Them by Combined Centrifugal Casting—SHS Process," Open Journal of Metal, Vol. 3 No. 2B, 2013, pp. 12-24. doi: 10.4236/ojmetal.2013.32A2003

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00932

Выражаю благодарность научному коллективу, участвующему в данном проекте:

Филонову М.Р., Аникину Ю.А. (МИСиС, Москва)

Икорникову Д.М., Юхвиду В.И. (ИСМАН РАН)

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА 82К3ХСР ПОДВЕРГНУТОГО ТЕРМИЧЕСКОЙ И ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

Симонов Ю.В.

Россия, ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС», MAK.101@yandex.ru

Аморфно-нанокристаллические материалы, получаемые при определённых режимах отжига из аморфных многокомпонентных металлических сплавов, обладают рядом уникальных физических свойств [1]. Однако, как правило, комплекс механических свойств нанокристаллических материалов не является сбалансированным. Например, удаётся получить аморфно-нанокристаллические материалы с высокими и сверхвысокими значениями твёрдости, но такие материалы очень хрупкие. Ранее была установлена возможность оптимизации механических свойств тонких лент многокомпонентных аморфно-нанокристаллических металлических сплавов импульсной лазерной обработкой [2,3]. В результате селективной лазерной обработки удавалось существенно повысить пластические свойства материала при сохранении высокого значения микротвёрдости. Установлено, что эффективность лазерной обработки аморфного металлического сплава 82К3ХСР, с точки зрения оптимизации комплекса механических свойств, сильно зависит от особенностей исходной структуры. Таким образом, для развития технологии формирования механических свойств селективной лазерной обработкой, должен быть решён комплекс задач, связанных с исследованием взаимосвязи процесса формирования аморфно-нанокристаллической структуры и механических свойств сплава 82К3ХСР при термическом отжиге и селективной лазерной обработке.

Исследования проводили на аморфном металлическом сплаве 82К3ХСР ($Co_{71.66}B_{4.73}Fe_{3.38}Cr_{3.14}Si_{17.09}$). Отжиг проводили в температурном интервале от 600 К до 1100 К. Перед проведением механических испытаний отожжённые образцы наносили на полимерную основу и металлическое основание. Механические испытания проводили на микротвердомере ПМТ-3 по методике, изложенной в работах [2-4]. Основная часть лазерной обработки проведена с использованием оптического квантового генератора ELS-01, длительность импульса 15-20 нсек, $E_{имп}$ - 50-100 мДж. Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на установках ДРОН-2.

Экспериментально установлено, что в результате отжига в аморфном металлическом сплаве 82К3ХСР проходят процессы кристаллизации. В результате изменяется не только структурное состояние материала, но и его механические свойства. По мере повышения температуры отжига происходит эволюция структуры, а полученные рентгенограммы разделены на четыре группы. Рентгенограммы в каждой группе не претерпевают существенных изменений. Исходный материал находится в аморфном состоянии. Первая группа рентгенограмм соответствует температурному интервалу 353-723 К. Первый максимум, отвечающий началу регистрируемых методом рентгеноструктурного анализа процессов кристаллизации, становится заметен при 700 К. Процессы кристаллизации при отжиге инициируются в аморфном сплаве ещё до того, как становится возможным зарегистрировать их методом рентгеноструктурного анализа. Изменения механических свойств при отжиге данного аморфного сплава удовлетворительно коррелируют с изменениями структурного состояния. При этом первые значительные изменения механических свойств (резкое охрупчивание) наблюдаются до начала процесса кристаллизации. В первой группе рентгенограмм следует отметить наличие одного широкого максимума, его абсолютная интенсивность превышает уровень фона примерно в два-три раза. Для второй группы рентгенограмм (743-833 К) удалось установить ряд кристаллических пиков. Остаётся также размытый максимум на области исходного аморфного максимума, таким образом, появляется кристаллическая составляющая при сохранении достаточно значительного количества аморфного вещества. В третьей группе рентгенограмм (853-953 К) исчезают максимумы, характерные для второй группы, одновременно появляются новые. Таким образом, исчезает первая кристаллическая фаза, но одновременно значительная часть материала остаётся в аморфном состоянии. В четвёртой группе рентгенограмм (963-1053 К) наблюдается исчезновение и уменьшение интенсивности максимумов, характерных для третьей группы. Выделяются максимумы из области исходно аморфного гало. Размеры областей когерентного рассеяния составили 30-50 нм.

В результате селективной лазерной обработки по методике, описанной в [2,3], удаётся существенно изменить механические свойства материала. В связи с локальным характером воздействия селективной лазерной обработки определяли не пластические характеристики материала в целом, а изменения механических свойств в локальных областях. Экспериментально установлена возможность повысить вязкость микроразрушения до двух раз. При этом микротвёрдость материала практически не снижалась. Наиболее интересные результаты получены не в областях лазерного оплавления, а на границе, в области наплава, между исходным и оплавленным материалом. В данной области удаётся повысить вязкость микроразрушения в два - три раза, и одновременно повысить микротвёрдость материала. Полученные результаты представляют особенную значимость в связи с тем, что отдельные нанокристаллические материалы имеют высокие значения микротвёрдости, сочетающиеся с низкой пластичностью. В данной работе показана потенциальная возможность селективной лазерной обработкой получать материалы, обладающие не только высокими значениями микротвёрдости, но и приемлемыми значения вязкости микроразрушения (пластичности). Особенностью селективной лазерной обработки является то, что исходное состояние материала в целом не меняется. Однако в локальных участках оплавления структура должна меняться. Поэтому дальнейшее развитие метода селективной лазерной обработки требует как учёта особенностей исходной аморфно-нанокристаллической структуры, так и особенностей её изменения при лазерной обработке.

Выводы

1. Существуют режимы термической обработки аморфного металлического сплава 82К3ХСР, позволяющие получать достаточно устойчивые метастабильные аморфно-нанокристаллические состояния. Особенности структурного состояния материала определяют как механические свойства, так и возможность оптимизировать комплекс механических свойств селективной лазерной обработкой.

2. Селективная лазерная обработка аморфно-нанокристаллических металлических сплавов импульсами длительностью 15-20 нсек способна оптимизировать их механические свойства за счёт увеличения пластичности при сохранении и даже повышении значения микротвёрдости. При этом сохраняется исходное нанокристаллическое состояние материала в целом, а оптимизация свойств обусловлена селективным воздействием на дефектные области.

3. При сохранении исходной структуры материала в целом, в локальных поверхностных областях лазерного воздействия формируются оплавленные участки и меняется структурное состояние материала. Таким образом, дальнейшее развитие метода селективной лазерной обработки требует изучения как специфики исходного структурного состояния, так и его изменения при лазерном нагреве.

Литература:

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.А. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. 192 с.

2. Ушаков И.В., Батомункуев А.Ю. Моделирование процессов, инициированных лазерной плазмой в поверхностных слоях многокомпонентного аморфно-нанокристаллического металлического сплава // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 5. С. 17 – 22.

3. Батомункуев А.Ю. Избирательное воздействие нагрева, инициированного импульсным лазерным излучением, на поверхностный слой аморфно-нанокристаллического материала: дис. … канд. техн. наук: 05.16.09. — М., 2017. 178 с.

4. Ушаков И.В., Батомункуев А.Ю. Способ определения коэффициента вязкости микроразрушения тонких плёнок из многокомпонентных аморфно-нанокристаллических металлических сплавов. Патент на изобретение № 2561788, С1 РФ, патентообладатель НИТУ «МИСиС». – 2015 г.

Автор выражает искреннюю признательность за всестороннюю помощь своему научному руководителю д.т.н., проф. кафедры физики НИТУ «МИСиС» Ушакову И.В.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ МЕХАНИЗМОВ ДЕФОРМАЦИИ В СВЕРХПЛАСТИЧНОМ СПЛАВЕ

Ситкина М.Н.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», mariia_sitkina@mail.ru

Высокопрочные алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg характеризуются большими относительными удлинениями в процессе сверхпластической деформации с высокой скоростью. Сплавы данной группы применяют для массового производства изделий при помощи сверхпластической формовки, которая позволяет получать детали сложной формы за одну технологическую операцию. Высокие скорости деформации обусловлены мелкозернистой структурой сплава и прежде всего действующими механизмами. Эффективное применение сплавов системы Al-Zn-Mg требует изучения сверхпластичного поведения при высоких скоростях деформации, которое определяется структурными особенностями и механизмами деформации.

Цель данного исследования – провести анализ структурных изменений и определить вклады действующих механизмов в процессе высокоскоростной сверхпластической деформации в сплаве следующего состава: Al – 4,0 % Zn 4,0 % Mg – 1,0 % Cu – 3,0 % Ni – 0,3 % Zr.

Сетки, размером 100x100 мкм, были нанесены на предварительно отполированную рабочую часть образцов при помощи микроскопа «STRATA FIB – 205». Вклады зернограничного скольжения (ЗГС) и внутризеренной деформации (ВДС) были рассчитаны по смещениям линий маркерных сеток в процессе последовательного увеличения степени деформации с 0,67 до 1,28 со скоростью $2\cdot10^{-2}$ $с^{-1}$ при температуре 440 °С (1) и со скоростью $2\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$ при температуре 480 °С (2).

В результате анализа поверхности образцов с сетками в процессе последовательной деформации было выявлено, что сверхпластическое течение сплава сопровождается разворотами, вращением и сменой соседей зерен относительно друг друга. При увеличении степени деформации величина вклада ЗГС в общую деформацию уменьшается с 29 % до 19 % со скоростью $2\cdot10^{-2}$ $с^{-1}$ и с 21% до 12% со скоростью $2\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$. При деформации доля внутризеренного дислокационного скольжения увеличивается до 14% для двух температурно-скоростных режимов, одинаковый вклад ВДС объясняется схожей дислокационной активностью. При рассмотрении структуры тонких фольг в просвечивающем микроскопе можно найти признаки диффузионной ползучести – зоны свободные от выделений при деформации по режимам (1) и (2).

Как показал проведенный EBSD - анализ перед началом сверхпластической деформации сплав имеет нерекристаллизованную структуру, которая в процессе сверхпластической деформации и до разрушения становится рекристаллизованной. Средний размер зерна остается стабильным при увеличении степени деформации по режиму (1) 3,7 ± 0, 6 мкм и подрастает до 4,5 ± 0, 6 мкм по режиму (2).

Во время сверхпластической деформации в сплаве образуется пористость, что может быть следствием зернограничного скольжения. Объемная доля пор увеличивается с ростом степени деформации и достигает максимального значения (1,8 %) перед разрывом при температуре 440 °С, со скоростью $2\cdot10^{-2}$ $с^{-1}$. А в процессе деформации по режиму (2) объемная доля пор увеличивается до 1,2 %.

В заключении можно сделать вывод, что процесс сверхпластического течения исследуемого сплава сопровождается действием трех механизмов деформации: зернограничное скольжение, внутризеренная деформация и диффузионная ползучесть, вклады которых были определены в данной работе.

Прохождение рекристаллизации и формирование мелкого зерна обусловлены действием частиц Al_3Ni, которые способствуют зародышеобразованию при рекристаллизации, и дисперсоидов Al_3Zr, сдерживающих рост рекристаллизованных зерен в процессе нагрева и последующей сверхпластической деформации.

Автор выражает благодарность научным руководителям: к.т.н. Михайловской А.В., проф., д.т.н. В.К. Портному.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента № МК-2301.2017.8.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИРУЮЩИХ ДОБАВОК TaC и Cr3C2 НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ ТВЁРДЫХ СПАВОВ WC-10Co.

Терентьев. А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, terentev.alxndr@yandex.ru

Создание наноструктурных материалов различного назначения является одним из ведущих направлений в современном материаловедении. Наноразмерные порошки являются основой для

многих создаваемых наноструктурных материалов, таких, например, как твердые сплавы, используемые для изготовления ответственных частей режущего и бурового оборудования с повышенными эксплуатационными характеристиками [1,2].

В качестве объекта исследования выступают твёрдые сплавы, полученные из порошковых композиций WC-10Co с кобальтом введенным химико-металлургическим методом плакирования наночастиц с добавками ингибирующих наночастиц (карбидов хрома и тантала) и без ингибиторов.

Для формирования компактных образцов порошки были подвергнуты одноосному прессованию с усилием 1т/см^2. Спекание производилось в вакуумной печи типа “СШВЭ” при температуре 1400°С и времени выдержки 45 минут.

После обработки исследуемой поверхности был проведен анализ микроструктуры при помощи РЭМ. Показано, что в случае добавления ингибиторов наблюдается бимодальное распределение размера зерен, наряду с зернами размером 100нм и менее присутствуют микронные частицы. Для чистого WC-10Co частицы карбида вольфрама имеют микронный размер. Плотность полученных образцов близка к теоретической.

После спекания были измерены значения микротвёрдости Hv и трещиностойкости K_{IC}. Введение ингибирующих частиц привело к повышению этих показателей более чем на 20% и 10% соответственно.

Ингибирование твёрдых сплавов приводит к уменьшению размера зерен и повышению механических свойств [3], но влияние размера зерен и наличия карбидов хрома и тантала на коррозионную устойчивость в этом диапазоне величин мало или же совсем не изучено [4].

Коррозионная устойчивость композита на основе WC зависит от таких свойств, как микроструктура сплава и состав цементирующей фазы [5]. Устойчивость каждой из фаз – карбидной (WC) и кобальта проявляет противоположную зависимость от pH раствора [6]. В силу неоднородности микроструктуры и состава кобальтовой связки, коррозионные механизмы очень сложны и протекают в несколько стадий. Известно, что образование гальванических пар приводит к ускоренному растворению кобальта и препятствует растворению карбида вольфрама. Добавление карбидов хрома и тантала должно замедлять анодную реакцию (уменьшая величину плотности тока коррозии), а также облегчать выход водорода, способствуя протеканию катодного процесса. Остается не известной лимитирующая стадия процесса.

Экспериментально установлено, что чем меньше размер зерна твёрдых сплавов, тем больше концентрация кобальта с ГЦК решеткой в связующем слое. В силу большей термодинамической устойчивости ГЦК структуры, уменьшение размера зерна приводит к повышению коррозионной устойчивости. Кроме этого, важно учитывать и другие факторы, имеющие место в коррозионных процессах систем WC-Co, например, возможность или невозможность перехода в пассивное состояние связующего кобальта в зависимости от внешней среды (электролита) для сплавов, содержащих ингибирующие добавки.

В дальнейшем будут показаны кинетические закономерности протекания электрохимической коррозии в УМЗ твёрдых сплавах на основе WC-Co, а также исследовано влияние на кинетику их протекания добавок карбида хрома и карбида тантала. Собрана экспериментальная установка, которая состоит из трёхэлектродной электрохимической ячейки и потенциостата-гальваностата, подключенного к ПК. Данное оборудование позволяет задавать, измерять и регулировать токи и напряжения на рабочем электроде в процессе электрохимических исследований, а также позволяет производить развертку поляризующего напряжения с шагом в 0,01 мВ/с.

На момент подготовки материалов для конференции проведены первые электрохимические эксперименты. Получено, что в случае наличия ингибиторов, уменьшается критическая плотность тока, а величины потенциалов коррозии имеют незначительный сдвиг в область положительных потенциалов.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов всем сотрудникам лаборатории №16.

1. Цветков Ю.В., Николаев А.В., Панфилов С.А. и др. Плазменная металлургия Монография. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992. — 265 с. — (Низкотемпературная плазма. Т. 8).

2. Г. В. Самсонов, В. К. Витрянюк, Ф. И. Чаплыгин Карбиды вольфрама издательство, КИЕВ – 1974

3. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2004.

4. Electrochemical corrosion behaviors of straight WC–Co alloys: Exclusive variation in grain sizes and aggressive media. Li Zhang, Yi Chen, Qing-lei Wan, Ting Liu, Wei Tian Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 2016
5. Human AM, Exner HE. Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals. Mater Sci Eng 1996;A209:180–91.
6. Engqvist H, Beste U, Axén N. The influence of pH on sliding wear of WC-based materials. Int J Refract Met Hard Mater 2000;18:103–9.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТВЕРДОСТЬ И СТРУКТУРУ СТАЛИ 45Х2ГН3КВФД

Тищенко А.Г.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, arkturt@bk.ru

Феррито-мартенситные стали являются одними из самых распространенных материалов для использования в различных областях промышленности, в том числе при разработке конструкций военной техники и стрелкового оружия. Необходимым условием для создания изделий, предназначенных для стрелкового оружия, является высокая твердость, которая достигается термической обработкой. После выплавки слитков стали 45Х2ГН3КВФД в структуре имеется большое количество неоднородностей, что ухудшает технологичность материала. Для повышения технологичности часто применяется такая термическая обработка, как отпуск. При этом твердость стали должна быть более низкой по сравнению с исходным состоянием [1]. После проведения отпуска при режиме, соответствующем максимальному снижению твердости, появляется возможность изготовления деталей. Дальнейшее повышение твердости деталей возможно при закалке на мартенсит [2].

Некоторые легирующие элементы, присутствующие в сталях, изменяют положения точек начала и конца мартенситного превращения, что очень часто приводит к тому, что в структуре имеется остаточный мартенсит [3]. Чтобы снизить количество остаточного аустенита, применяется обработка холодом, которая заключается в выдержке образцов в азоте после закалки на мартенсит [4].

Для образцов феррито-мартенситной стали 45Х2ГН3КВФД проведен отпуск при температурах 600, 640 и 680 °С. Время выдержки для каждой температуры составляло 60, 120 и 180 минут. Твердость образцов измерялась по методу РоквеллаHRC. После отпуска следовала закалка при температурах 800, 820 и 840 °С. Время выдержки для каждой температуры составляло 10, 20 и 30 минут. После закалки на мартенсит проводилась обработка холодом. Выдержка в азоте составляла 20, 40, 60, 120, 180 и 240 минут. Для определения структуры после каждого режима термической обработки проводилось травление смесью пятипроцентной кислотой HNO_3разбавленной в воде. Микроструктура наблюдалась на микроскопе OLYMPUSGX61 с системой компьютерной обработки изображения на травленом шлифе. При помощи рентгеновского дифрактометра “Ultima IV” фирмы “Rigaku”, снабженном высокоскоростным детектором “D/teX” определялось количество остаточного аустенита в образцах стали, твердость которых была максимальной после закалки на мартенсит.

Изменение твердости стали 45Х2ГН3КВФД в зависимости от температуры нагрева и времени выдержки после отпуска представлено на рис. 1.

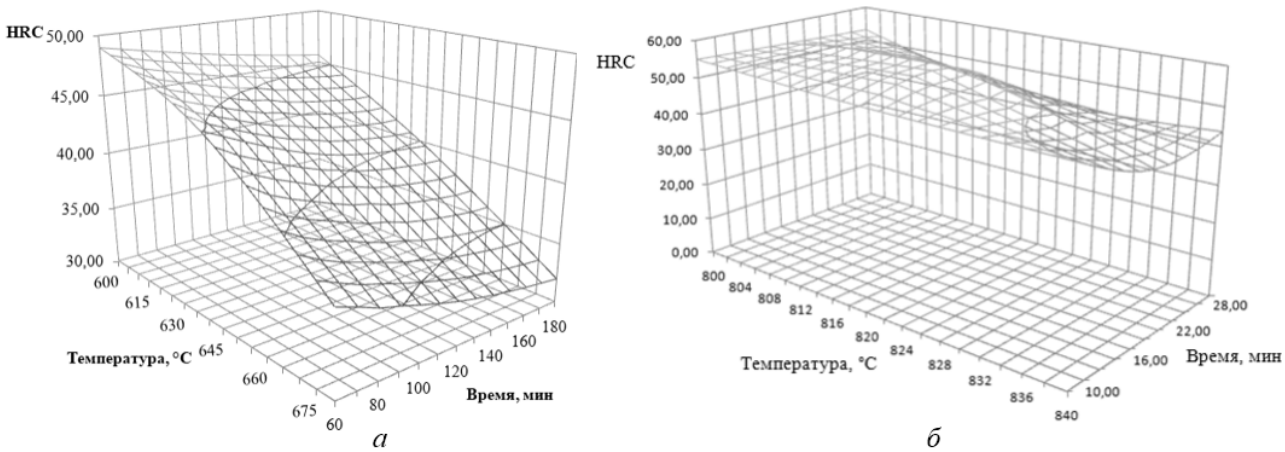


Рис. 1. Значения твердости после отпуска (*а*) и последующей закалки (*б*) в зависимости от температуры нагрева и времени выдержки

Можно сделать вывод, что минимальное значение твердости стали 45Х2ГН3КВФД при отпуске достигается при нагреве до температуры 680 °С и выдержке 3 часа. При этом в структуре стали наблюдаласьструктура в виде зерен феррита. Максимальное значение твердости после закалки при нагреве до 820 °С и выдержке 20 минут. После этой обработки сталь имеет мартенситную структуру.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в структуре стали остаточный аустенит не наблюдается. Однако, значения твердости, представленные на рис. 2, указывают на то, что после закалки в составе стали присутствует малое количество остаточного аустенита.

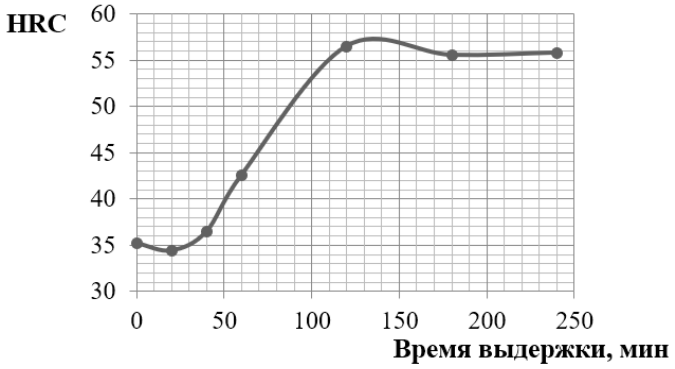


Рис. 2. Значения твердости стали 45Х2ГН3КВФД в зависимости от времени выдержки в азоте после отпуска (680 °С, 3 ч) с последующей закалкой (820 °С, 10 мин)

Видно, что с увеличением времени выдержки в азоте твердости стали возрастает. Причем максимальное значение достигается при выдержке не менее двух часов.

Отсутствие остаточного аустенита при рентгеноструктурном анализе означает, что его содержание в структуре стали мало и не попадает в область чувствительности метода определения.

Автор благодарит в.н.с., к.т.н. И.О. Банных за помощь в проведении исследования.

Выводы:

1. Установлено, что минимальное значение твердости стали 45Х2ГН3КВФД достигается при нагревании до температуры 680 °С и выдержке 3 ч.

2. Выявлено, что максимальное значение твердости образцов стали 45Х2ГН3КВФД при закалке после отпуска (680 °С, 3 ч) достигается при нагревании до температуры 820 °С и выдержке 20 мин.

3. Выявлено, что количество остаточного аустенита, присутствующем в стали 45Х2ГН3КВФД после отпуска (680 °С, 3 ч) и закалки на мартенсит (820 °С, 10 мин) сильно снижается при выдержке в азоте более двух часов. При этом твердость стали достигает максимального значения и с увеличением времени охлаждения не изменяется.

Литература

1. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов // М.: Металлургия. – 1974. – 392с.

2. Металловедение, термообработка и рентгенография: Учебник для вузов. / Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. // М.: МИСИС. – 1994. – 480 с.

3. Материалы с особыми физическими свойствами: Учебное пособие. / И.И. Чернов, А.Н. Калашников, Б.А. Калин, С.Ю. Бинюкова // М.: МИФИ, 2005. – 224 с.

4 . Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 7. / Под общей редакцией Б.А. Калина // Том 5. Материалы с заданными свойствами. М.: МИФИ. 2008. – 672 с.

ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АУСТЕНИТНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 08Х18Н10Т

Токарь А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, tokarb2005@mail.ru

Аустенитные коррозионностойкие стали широко используются в различных отраслях промышленности. Их недостатком является низкий предел текучести, который можно значительно повысить измельчением структуры сталей до ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния. Надежно установлена возможность получения УМЗ структуры в аустенитных коррозионностойких сталях методами интенсивной пластической деформации (ИПД). При этом методы ИПД до сих пор остаются достаточно сложно резализуемыми в условиях промышленного производства с высокой себестоимостью конечного продукта. Поэтому возможность измельчения структуры до ультамелкозернистого состояния традиционными промышленными методами пластической деформации приобретает первостепенную значимость. В данной работе решено использовать промышленную схему деформации – ротационную ковку (РК) с целью изучения возможности образования УМЗ структуры в ходе различных режимов деформирования по схеме РК, а также для определения механических свойств деформированной стали на примере метастабильной коррозионностойкой стали 08Х18Н10Т. Аустенитная коррозионная сталь 08Х18Н10Т является перспективной для получения в ней ультрамелкозернистой структуры из-за высокой исходной пластичности и возможности дополнительного регулирования фазового состояния в ходе пластической деформации. Влияние РК на структуру и механические свойста аустенитных нержавеющих сталей практически не изучено.

Образцы деформировали методом ротационной ковки по изотермическому режиму деформации при температуре 450ºС с суммарной вытяжкой (μ) 3 и 10 и по режиму со ступенчатым понижением температуры ковки с температуры 450 ºС до 200 ºС и до 20 ºС при одновременном увеличении суммарной вытяжки (μ) с 3 до 10. Выбор начальной температуры деформации выше температуры образования мартенсита деформации предполагал получение полностью аустенитной структуры в стали 08Х18Н10Т после РК с μ=3, степень измельчения которой позволила бы подавить мартенситное превращение в процессе дальнейшей деформации стали при 200 ºС и при комнатной температуре.

Ротационная ковка вносит существенные изменения в структуру стали. После деформации металлографически выявлено вытянутое в продольном направлении исходное зерно. Внутренняя структура зерна не вытравливается. Методом просвечивающей электронной микроскопии выявлен средний размер структурных элементов для изотермического режима РК (μ=10) при температуре 450 ºС, равный 135±7 нм при наличии двойников толщиной 15 - 150 нм. Размер структурных элементов при режиме со ступенчатым понижением температуры до 20 ºС, при котором достигнуто максимальное упрочнение, составляет 128 ±6 нм. Наблюдаются пакеты нанодвойников толщиной от 4 нм до 27 нм.

Некоторое подстуживание в бойках ротационной машины привело к появлению небольшого количества α`- мартенсита в структуре стали при температуре ротационной ковки выше 200 ºС (6-10 %). Максимальное количество мартенсита обнаружено после деформации по режиму ротационной ковки со ступенчатым понижением температуры 450→20 ºС. В структуре выявлено 68% мартенсита деформации.

Ротационная ковка с суммарной вытяжкой μ = 10 образцов стали 08Х18Н10Т повышает предел прочности $\sigma_в$ в 1,5-2 раз, а условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ в 2,7- 4 раза (рис. 1).

Значительное повышение прочности стали 08Х18Н10Т после ротационной ковки со ступенчатым понижением температуры 450→20 ºС может быть вызвано высокой плотностью двойников деформации, а также появлением мартенсита в стали после обработки (рис. 2).

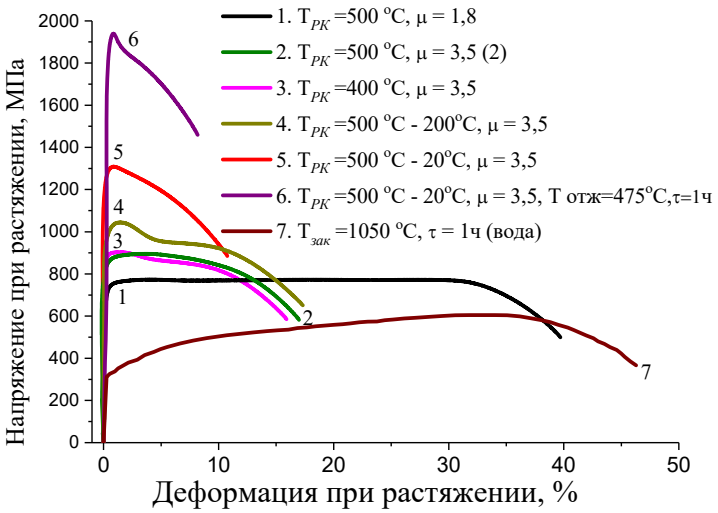


Рис. 1. Механические свойства стали 08Х18Н1Т после ротационной ковки по различным режимам

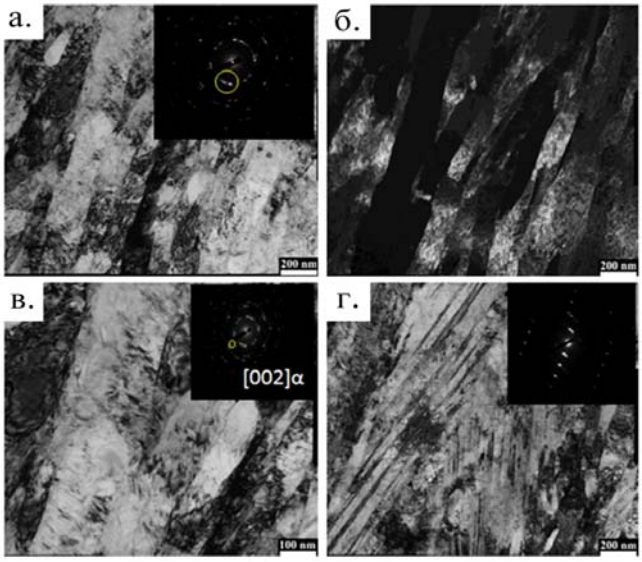


Рис. 2. Микроструктура стали 08Х18Н10Т после ротационной ковки при ступенчатом понижении температуры 450°С→20°С, μ=10: (а, в, г- светлое поле, б-темное поле)

Последующий отжиг при температуре 475 ºС инициирует активное выделение мелкодисперсных карбидов в деформированной стали, присутствие которых с одной стороны, повышает предел прочности до 1940 МРа, с другой стороны, замедляет распространение трещины и не ухудшает пластичность деформированного образца (рис. 1).

Благодарность

Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и с.н.с., к.т.н. Рыбальченко О.В. при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-08-00365).

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Токмачева-Колобова А.Ю.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, anastasiia.misis@gmail.com

В докладе излагаются результаты исследований изменения структуры и свойств поверхности и приповерхностных слоев крупнозернистого и субмикрокристаллического технически чистого титана марки ВТ1-0 при ударно-волновом нагружении металлическим ударником, разогнанным до высокой скорости с помощью порохового заряда, до давлений 40 ГПа и после обработки фемтосекундным лазерным облучением. В результате механико-термической обработки в различных образцах титана была сформирована исходная структура с размером зерен в интервале от 0.2 до 40 мкм.

Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии исследована микроструктура образцов до и после указанных видов интенсивных внешних воздействий. Установлено, что при ударно-волновом воздействии (УВВ) в образцах со средним размером зерен более 0.3 мкм происходит фрагментация исходной структуры [1]. При этом для субмикрокристаллического состояния со средним размером элементов зеренно-субзеренной смеси ~220 нм изменения структуры в результате УВВ не наблюдается.

Показано, что после фемтосекундного лазерного облучения на поверхности формируется многомасштабная квазипериодическая текстура. Обсуждается влияние полученной в результате лазерной обработки структуры на смачиваемость поверхности в зависимости от степени ее очистки [2].

Анализируется влияние лазерной обработки на изменение механических свойств образцов субмикрокристаллического титана при испытаниях на растяжение и усталостных испытаниях. Выявлено, что указанная обработка приводит к повышению условного предела выносливости на базе 10^6 циклов [3].

Обсуждаются предполагаемые механизмы исследованных процессов.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований Манохину С.С., Кудряшову С.И., Газизовой М.Ю., Голышеву А.А., Молодцу А.М.

Литература

1. Ю.Р. Колобов, С.С. Манохин, А.Ю. Колобова, Ю.Е. Кудымова, В.И. Бетехтин, А.А. Голышев, А.М. Молодец, Р.А. Андриевский. Фрагментация зерен и изменения фазового состава крупно- и нанокристаллического титана в результате ступенчатого ударно-волнового воздействия // Письма ЖТФ, 2016, том 42, вып. 18, С. 63–71

2. Kolobov Y.R, Smolyakova M. Yu., Kolobova A.Yu. e.a. Superhydrophylic Textures Fabricated by Femtosecond Laser Pulses on Submicro- and Nano-crystalline Titanium Surfaces // Laser Physics Letters.– 2014.– V. 11 (12).

3. Ю.Р. Колобов, Е.А. Корнеева, И.Н. Кузьменко, А.Н. Скоморохов, С.И. Кудряшов, А.А. Ионин, С.В. Макаров, А.Ю. Колобова, С.С. Манохин, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев. Влияние поверхностной обработки фемтосекундным импульсным лазерным излучением на механические свойства субмикрокристаллического титана // Журнал технической физики. 2018. – Т. 88. –Вып. 3. – С. 396-401.

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СТАЛИ Х20АГ12Н4

Федоряк С.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, svetlana120894@mail.ru

Азотсодержащие аустенитные стали представляются перспективным материалом для различных областей промышленности, в том числе конструкций энергетических установок, работающих в условиях ионизирующего излучения. Легирование азотом позволяет получить стабильный аустенит способный к интенсивному деформационному упрочнению как горячей, так и холодной пластической деформацией. Это позволяет получить высокоазотистую сталь аустенитного класса с высокими механическими характеристиками. Однако необходимо учитывать особенности формирования их структурно-фазового состояния как при термопластической обработке, так и в процессе эксплуатации. Формирование структуры в процессе горячей деформации и отжига азотсодержащих аустенитных сталей достаточно хорошо изучено [1-2]. В то же время, представляется важным исследование процессов формирования зёренной структуры аустенита после

холодной деформации с последующим отжигом для определения физико-механических свойств изделий.

Для образцов аустенитной стали Х20АГ12Н4 проведен отжиг холоднокатаных заготовок при температуре 1100ºС в течение 150, 250, 400, 650, 1100 секунд с охлаждением в воде. Микротвёрдость образцов измерялась по методу Виккерса на приборе с автоматическим нагружением индентора. Время выдержки под нагрузкой было выбрано 10 секунд. Размер зерна определялся на микроскопе OLYMPUSGX61 с системой компьютерной обработки изображения для 500 зёрен аустенита на травлёном шлифе. Травление проводилось смесью HNO_3и HCl в соотношении 1:3. Изменение микроструктуры образцов стали Х20Г12Н4 после дополнительной термообработки исследовали на рентгеновском дифрактометре “Ultima IV” фирмы “Rigaku”, снабженном высокоскоростным детектором “D/teX”. Условия регистрации рентгенодифракционных спектров: излучение CuK_{α}, никелевый фильтр, напряжение на трубе 40 кВ, ток 30 мА, скорость движения детектора 2 град/мин, шаг 0,02 град. Вычисление размеров областей когерентного рассеяния и величин микродеформации проведены по программе “PDXL” фирмы “Rigaku”, в которой для расчетов используется интегральная ширина дифракционных пиков.

Проведенная термообработкапри температуре 1100°С для 5 образцов с различным временем выдержки в печи (150, 250, 400, 650, 1100 секунд) и дальнейшие исследования выявили влияние времени выдержки при высокотемпературном отжиге на структуру и свойства стали. Все результаты измерений микротвердости и размера зерна представлены в таблице1.

Таблица 1 – Значения микротвердости и размера зерна

	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
Время, с	150	250	400	650	1100
Средний размер, мкм	12,19±3,23	13,43±2,84	32,28±4,63	31,45±7,13	31,66±5,36
Микротвердость, МПа	264,3±7,5	262,6±7,1	255,3±5,7	257,2±7,5	250,1±9,4

Из полученных данных видно, что первый образец обладает наиболее мелкозернистой структурой и наибольшем значением микротвердости.

На рис. 1 представлены графики распределения зерен в образцах по размерам.

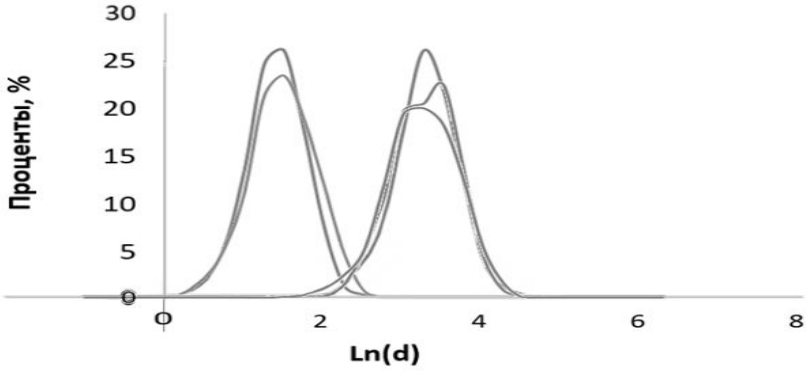


Рис. 1. Кривые распределения средних размеров зёрен после отжига

Можно сделать вывод, что в образцах 1 и 2 происходит процесс первичной рекристаллизации, при котором зарождаются и растут равноосные зерна, с низкой исходной плотностью дефектов, в то время как в образцах с большим временем выдержки идет процесс собирательной рекристаллизации, происходит укрупнение зерен, за счет поглощения более мелких, что приводит к уменьшению твердости. Таким образом, для получения наибольшего значения твердости в образцах стали Х20АГ12Н4необходимое время выдержки при температуре 1100 ºС – не более 250 секунд.

На рис. 2 представлены рентгенодифракционные спектры исследованных образцов. Все образцы содержат одну фазу - аустенит. При увеличении температуры отжига дифракционные пики становятся более узкими.

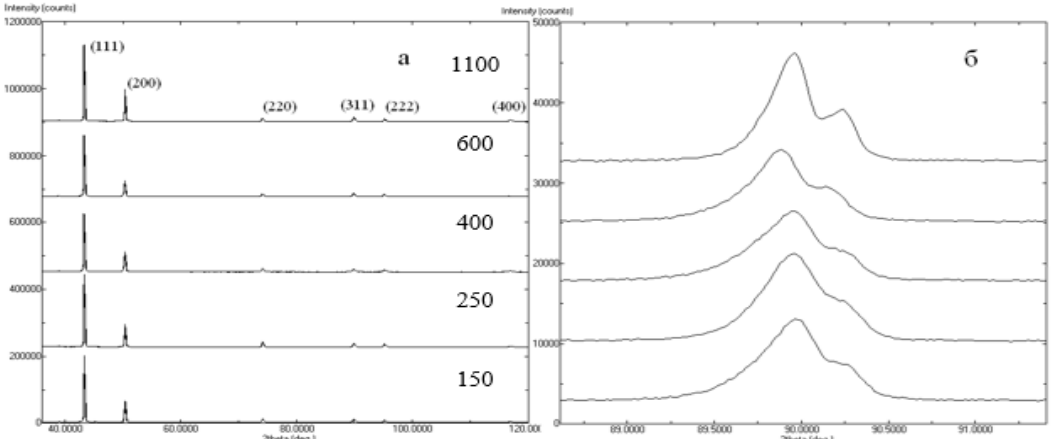


Рис. 2. Рентгенодифрационные спектры исследованных образцов после отжига
а – спектры исследованных образцов после отжига;
б – Пики (311) в увеличенном масштабе

Выявленное уширение дифракционных пиков обусловлено малыми размерами ОКР. Величины микродеформаций для всех образцов были отрицательными, что не имеет физического смысла, поэтому для них приняты нулевые значения. Размеры ОКР составили 57, 83, 49 и 56 нм, соответственно, для образцов после отжига при 150, 250, 400 и 600 с.Видно, что размер ОКР не зависит от времени отжига образцов.

Автор выражает благодарность в.н.с., к.т.н. И.О. Банных за помощь в проведении исследования.

Выводы

1. Размеры ОКР холоднокатаных образцов стали Х20АГ12Н4 не зависят от времени отжига в условиях данного эксперимента.

2. При отжиге 150 и 250 секунд наблюдается процесс первичной рекристаллизации образцов стали Х20АГ12Н4, а при увеличении времени отжига рекристаллизации собирательной. Для получения высоких физико-механических свойств стали Х20АГ12Н4, целесообразно выбирать время отжига после холодной прокатки не более 250 с при температуре 1100ºС, чтобы предотвратить развитие собирательной рекристаллизации.

Литература

1. Bannykh, I.O., Correlation between the granular structure and the mechanical properties of high-nitrogen austenitic 02Kh20AG10N4MFB steel after annealing, Russian Metallurgy (Metally) October 2016, Volume 2016, Issue 10, pp 972–976, http://dx.doi.org/10.1134/S0036029516100025.

2. Bannykh, I. O., Effect of quenching conditions on the formation of the grain structure and the mechanical properties of high-nitrogen austenitic 02Kh20AG14N8MF and 02Kh20AG12N4 steels, Russian Metallurgy (Metally).

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЛИГАТУР Al-Zr В РАСТВОРЕ NaCl

Филатов А.А.

*Россия, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Уральский федеральный университет, *fill.romantic@yandex.ru*

Сплавы Al-Zr в настоящее время все чаще применяют в аэрокосмической отрасли и авиастроении благодаря их малой плотности, высокой прочности и коррозионной стойкости. При введении циркония в алюминий в количествах 0.02-0.05 мас. % предел прочности сплава возрастает почти в 3 раза, увеличивается коррозионная стойкость, а также обеспечивается высокая стабильность свойств при нагреве до 300 ºС [1].

Благодаря использованию лигатур при производстве сплавов упрощается процесс сплавления металлов с отличающимися температурами плавления. Поскольку лигатура является сырьем при производстве сплавов, к ней предъявляется ряд требований, в частности высокая коррозионная стойкость необходимая для длительного хранения лигатуры [2]. В настоящее время лигатуры Al-Zr

получают механическим смешением Zr с жидким или порошкообразным Al, а также алюминотермическим восстановлением солей Zr [2, 3], однако из-за высокой стоимости и сложности управления процессом наиболее перспективным с технико-экономической точки зрения является получение лигатур электролизом оксида циркония во фторидных расплавах. Производство лигатур данным способом сопровождается образованием интерметаллидных соединений различного состава.

В данной работе было изучено влияние содержания циркония и наличия интерметаллидных соединений на коррозионную стойкость сплавов и лигатур Al-Zr в растворе NaCl при комнатной температуре.

Для проведения коррозионных испытаний были изготовлены лигатуры Al-Zr с содержанием циркония 0.42; 5.5; 10 и 11 мас.%, в качестве образца сравнения был использован алюминий АВЧ. Лигатуры были получены методом электролиза оксида циркония во фторидных расплавах и разлиты в слитки [4]. Элементный состав полученных лигатур определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофазовым анализом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). Структуру и распределение Zr в лигатурах анализировали на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, Великобритания) (SEM и EDX анализы. Для этого из отливок лигатур изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального оборудования (Struers, Дания).

Для гравиметрических исследований из каждого слитка лигатуры и АВЧ было изготовлено 5 пластин размерами 10×20×1.5 мм. Все образцы были обезжирены, протравлены в растворе щелочи, приготовленном по ГОСТ 9.907-2007 [5], высушены и взвешены на аналитических весах. Образцы был помещены в отдельные стаканы с раствором NaCl на 3, 7, 14 и 28 суток при комнатной температуре, оставшиеся пластины были помещены в эксикатор для предотвращения атмосферной коррозии и использовались в качестве образцов сравнения. По истечении времени выдержки образцы были изъяты из раствора, протравлены с целью удаления продуктов коррозии, промыты дистиллированной водой, высушены и взвешены на аналитических весах. Поляризационные кривые исследуемых сплавов снимали в 3% водном растворе NaCl, используя трехэлектродную ячейку, PGSTAT AutoLab и ПО Nova 1.10.

Было установлено, что сплав с содержанием циркония 0.42 мас. % является гомогенным, в то время как сплавы с содержанием циркония 5.5; 10 и 11 мас. % содержат интерметаллидные соединения (ИМС) преимущественно состава Al_3Zr [4].

На Рис. 1 представлена зависимость показателей скорости коррозии всех сплавов от времени выдержки в коррозионной среде. Из полученных зависимостей видно, что сплав с содержанием циркония 0.42 мас. % на начальной стадии испытаний менее подвержен коррозии, чем все остальные, однако спустя 8-9 суток скорость его коррозии становится равной скорости коррозии высокочистого алюминия и со временем принимает постоянное значение, превышая скорость коррозии АВЧ. В то же время показатель скорости коррозии всех остальных сплавов, включая АВЧ снижается со временем и стремится к некоторому постоянному значению.

Установлено, что сплавы с содержанием циркония выше 5.5 мас. % склонны к пассивации, но не смотря на это, скорость их коррозии в течение всего периода испытаний остается сравнительно высокой, что связано с их неоднородностью вызванной присутствием интерметаллидных соединений, и, как следствие, возникновением коррозионных гальванопар.

На Рис. 2 представлено сравнение зависимостей среднего показателя скорости коррозии от содержания циркония в сплаве полученных поляризационным и гравиметрическим методом. Из полученных графиков видно, что средний показатель скорости коррозии снижается при содержании циркония в сплаве выше 10 мас. %. Исходя из вышеуказанного можно сделать вывод, что для гетерогенных лигатур, содержащих интерметаллидные соединения, с точки зрения повышения коррозионной стойкости предпочтительнее изготавливать сплавы с содержанием циркония выше 10 мас. %.

Автор выражает благодарность Суздальцеву А.В., Зайкову Ю.П., а также сотрудникам ЦКП «Состав вещества» (ИВТЭ УрО РАН).

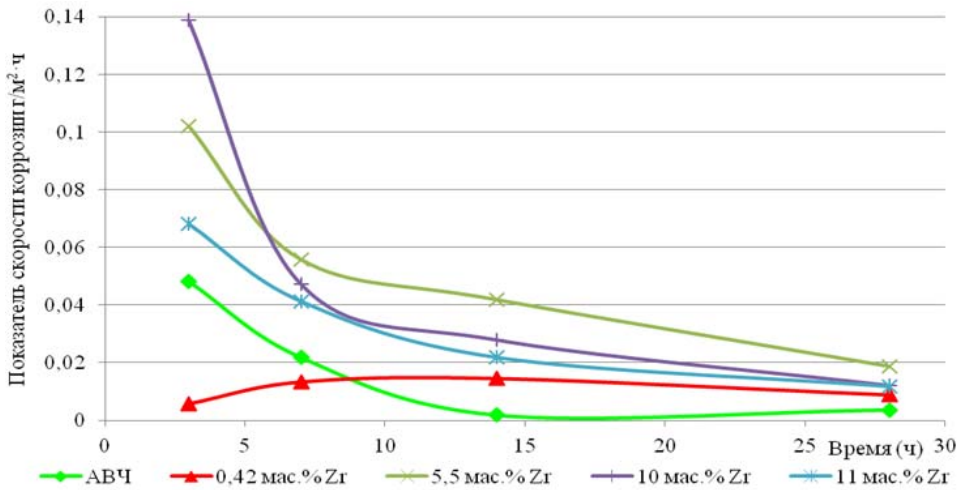


Рис. 1. Зависимость показателя скорости коррозии от содержания циркония и времени выдержки образцов в коррозионной среде.

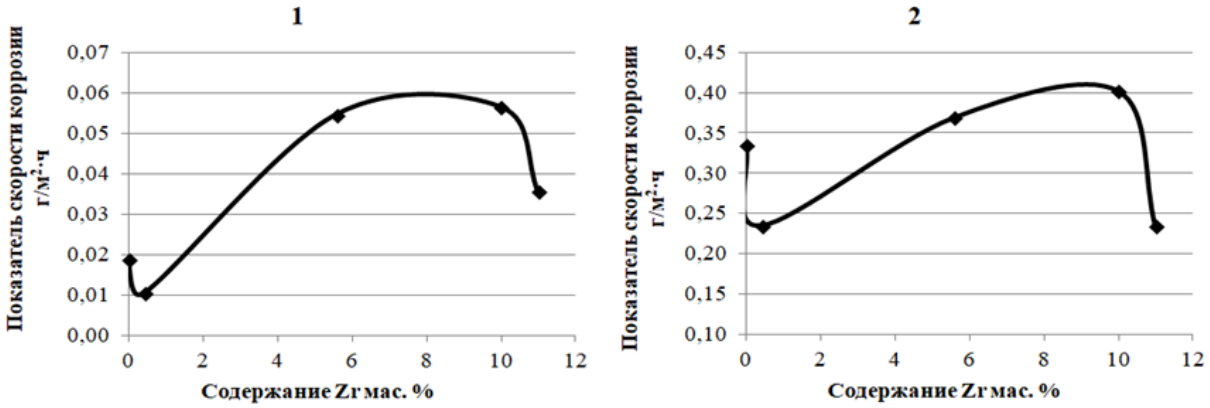


Рис. 2. Сравнение показателей скорости коррозии полученных гравиметрическим (1) и поляризационным (2) методом.

1. Миронов В. М. Производство лигатур для алюминиевых и магниевых сплавов / В. М. Миронов, Г. С. Вышкварко, Г. Г. Китари – Москва; Ленинград, 1936. – 84 с.

2. Напалков В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И. Напалков, С.В. Махов - МИСиС.: М., 2002. - 375 с.

3. Огородов Д.В. Способы получения лигатуры Al-Zr (обзор) / Д.В. Огородов, Д.А. Попов, А.В.Трапезников // Труды ВИАМ. – 2015 – С. 882-893.

4. Получение сплавов и лигатур Al – Zr при электролизе расплавов KF – NaF – AlF3 – ZrO2 / А. А. Филатов [и др.] // Цветные металлы. – 2017. № 11. – С. 27–31.

5. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний: ГОСТ Р 9.907-2007. – Введ. 01.01.2009. – Москва: Федеральное агентство по техническому урегулированию и метрологии; Москва: Изд-во стандартов, 2007. – 20 с.

АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ МИКРО И НАНОПОРОШКОВ ДЛЯ СИНТЕЗА СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОЙ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ

Царевская О.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, olga.tsarewsckaya@yandex.ru

Современная промышленность предъявляет все более высокие требования по свойствам к используемым конструкционным режущим материалам. Представляет трудность высокоскоростная лезвийная обработка металлических и волокнистых композиционных материалов резцами из

быстрорежущей стали и твердого сплава. Эту проблему можно решить с помощью применения режущего инструмента со вставками из сверхтвердых композиционных материалов. [1]

Сверхтвердые композиционные материалы (СТКМ) делятся на два больших класса - композиты на основе поликристаллического алмаза PCD и композиты на основе кубического нитрида бора PCBN. Данные материалы получают в камерах высокого давления различного типа. В лабораторных условиях для проведения экспериментов и для получения СТКМ широко применяются камеры типа «Тороид». Для получения СТКМ в промышленном масштабе используются кубические прессы всестороннего сжатия. На таких прессах синтезируют крупноразмерные заготовки сверхтвердых композитов. [2]

Благодаря соотношению свойств сверхтвердые композиционные материалы на основе поликристаллического алмаза (PCD) и кубического нитрида бора (PCBN) нашли широкое применение при изготовлении режущего инструмента для токарной и фрезерной обработки в машиностроении, а также бурового инструмента для нефтегазовой и горнорудной отраслей промышленности. [3]

Композиты из кубического нитрида бора и поликристалличсекого алмаза прошли апробацию и доказали свою эффективность по целому ряду применений в металлообрабатывающей промышленности и в нефтегазовой отрасли, где доля использования сверхтвердых композитов возрастает год от года, при этом вытесняя другие материалы, в том числе твердый сплав. [2]

Цель данной работы: получение новых видов сверхтвердых материалов с высокими показателями свойств, таких как твердость (35 – 45 ГПа) и трещиностойкость (8…12 МПам$_{0,5}$), на основе кубического нитрида бора и алмаза для высокопроизводительной металлообработки.

Для достижения поставленной цели были решены следующие исследовательские задачи по данной работе, а именно: анализ гранулометрического состава и фазового состава исходных порошковых компонентов; исследование микроструктуры синтезированных образцов на сканирующем электронном микроскопе.

Для проведения работы были выбраны микро и нанопорошки синтетического алмаза и кубического нитрида бора, а также нанопорошки кобальта и карбида вольфрама.

Для качественного определения фазового состава использовали дифрактометр Shimadzu XRD-6000 и Bruker D8 Advance при монохроматизированном излучении CuK$_a$ с длиной волны 1.54178A$_0$.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что нанопорошок карбида вольфрама и кобальта не имеет примесей, также как порошки кубического нитрида бора и синтетического алмаза.

Для исследования методом лазерной дифракции использовали анализатор марки FRITSCH ANALYSETTE 22 MicroTec plus. С помощью этого анализатора определяли распределение частиц по размерам методом лазерной дифракции, где используется физический принцип рассеяния электромагнитных волн. Для качественного определения фазового состава использовали дифрактометр Shimadzu XRD-6000 и Bruker D8 Advance при монохроматизированном излучении CuK$_a$ с длиной волны 1.54178A$_0$.

Результаты исследования распределения частиц по размерам исходных микро и нанопорошков приведены в таблице 1.

Табл.1 Распределение частиц по размерам исходных микро и нанопорошков

Распределение частиц по размерам, мкм Исходные микро и нанопрошки	D10	D50	D90
Алмаз	0,4	1,5	2,3
Кубический нитрид бора	0,2	1,8	2,8
Карбид вольфрама	0,2	1,2	2,5
Кобальт	1,7	3,2	6,9
Наноалмаз	0,2	0,7	1,0

Таким образом, по данным результатам анализируемые в работе микро и нанопорошки не имеют примесных фаз. Гранулометрический состав образцов подходит для синтеза сверхтвердого материала. Но, есть завышенные показания по размерам порошка. Это можно объяснить недостаточно полной ультразвуковой обработкой порошков.

Список литературы

1. Арзамасов Б.Н. et al. Материаловедение. Москва: Машиностроение, 1986. 384 p.

2. Анохин А.С. et al. Абразивная стойкость сверхтвердых композиционных материалов для изготовления высокопроизводительного горного инструмента // Стекло и керамика. 2016. Vol. 11. P. 27–34.

3. Лошак М.Г., Шульженко А.А., Александрова Л.И. и др. Влияние свойств микропорошков алмаза на прочность и долговечность изготовленных на их основе поликристаллических сверхтвердых материалов // Породообразующий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Киев, 2008. Вып. 11. С. 173-179.

Автор выражает благодарность: к.т.н. Стрельниковой С.С., к.т.н. Анохину А.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕМБРАННОГО СПЛАВА Pd-40МАС.% Cu В ПРОДУКТАХ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА

Чистова Т.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, tatyana_chistova@list.ru

Сплавы палладия для создания высокопроизводительных мембранных элементов и модулей для извлечения высокочистого водорода из водородосодержащих газовых смесей должны обладать оптимальным комплексом свойств в который помимо водородопроницаемости, прочности, пластичности, дилатации, коррозионной стойкости одним из важных факторов является каталитическая активность сплавов при его работе в газовых средах.

При извлечении водорода из водородосодержащих газовых смесей, например, полученных конверсией углеводородных топлив, могут протекать химические реакции, обусловленные каталитической активностью конструкционных материалов и материалов мембран с выпадением свободного углерода, что приводит к блокированию поверхности мембраны, закоксовыванию коммуникаций и, следовательно, к потере работоспособности мембранных элементов и модулей [1].

Одними из разработанных ранее эффективных сплавов палладия [2] являются сплавы Pd – 50-60 мас.% Cu со структурой CsCl (упорядоченные сплавы). В зависимости от состава их водородопроницаемость варьируется от 0,9 до 1,6 $нм^3мм/м^2чМПа^{0,5}$. Они обладают высокими прочностными характеристиками, пластичны, коррозионностойки в углеводородных средах и экономичны за счет большого содержания меди.

В данной работе мною исследована каталитическая активность сплава Pd-40мас.%Cu, а именно механизмы и скорости каталитических реакций продуктов конверсии метанола на поверхности мембранного сплава Pd-40 мас.%Cu, а именно реакции диспропорционирования окиси углерода $2CO \rightarrow CO_2 + C$ и прямой и обратной реакции водяного пара $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$.

Каталитическая активность сплава была исследована на экспериментальной установке с использованием авторской методики измерения изменения концентраций компонентов натурной газовой смеси до и после контакта со сплавом в диапазоне температур, давлений, состава смесей и времени их протекания над поверхностью исследованного сплава. Все исследования проводили в изохронном и изотермическом режимах. Измерение изменения компонентов натурной газовой смеси проводили на установке с использованием проточного кварцевого реактора.

Данная методика дает возможность исследовать кинетику каталитических процессов, а именно: скорости реакций, константы равновесия и энергии активации для разных химических реакций, возникающих на поверхности мембранных элементов при их эксплуатации, что связано с коррозионной стойкостью, надежностью и результативностью работы мембран и мембранных элементов в рабочей газовой смеси.

Показано, что мембраны из сплава Pd-40 мас.%Cu могут эффективно работать в углеводородной газовой смеси $H_2 + CO + CO_2 + H_2O$ при температуре не ниже 400 ºС и концентрации H_2O чуть больше (0,1%) концентрации CO на входе и выходе.

Полученные результаты могут служить хорошим ориентиром выбора материалов с малой каталитической активностью при создания мембранных элементов, выбора состава газовых смесей и эксплуатационных режимов работы.

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

Литература

1. Словецкий Д.И., Чистов Е.М. «Каталитические процессы на мембранных палладиевых сплавах» Кинетика и катализ, 2010, т.51, №2, с.1-11.

2. 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.

ВЛИЯНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ Ti3Ni4 В СПЛАВЕ TiNi С РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ НА ФРАКТОГРАФИЮ ПОВЕРХНОСТИ ИЗЛОМА

Чуракова А.А.

Россия, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфимский государственный авиационный технический университет, churakovaa_a@mail.ru

Проведены исследования влияния процессов старения при различной температуре на сплав $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ в крупнозернистом состоянии и ультрамелкозернистом состоянии, полученном методом равноканального углового прессования (РКУП), исследование влияния исходной микроструктуры перед РКУП на механическое поведение сплава. Сплавы на основе никелида титана являются известными функциональными материалами с эффектами памяти формы (ЭПФ) для медицинского и технологического применения [1-6]. Механические испытания на растяжение показывают, что при старении исходного закаленного сплава предел прочности достигает наибольшего значения при старении при температуре 400°С, что обусловлено выделением упрочняющих частиц при данной температуре. РКУП сплава приводит к значительному повышению предела прочности и текучести. Повышение прочности после РКУП связано с измельчением зерна до УМЗ состояния.

Материалом настоящей работы является двухкомпонентный сплав системы TiNi ($Ti_{49,0}Ni_{51,0}$) с температурой A_s=-16°С. Данный сплав - застехиометрический, при комнатной температуре основная фаза – аустенитная фаза TiNi, имеющая B2 кристаллическую решетку и фаза, обогащенная никелем Ti_2Ni_3. Для формирования твердого раствора на основе TiNi осуществляли закалку из области гомогенности (от 800 °С) в воду. Для формирования УМЗ структуры закаленные образцы, образцы после предварительного старения при температуре 450 °С сплава $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ цилиндрической формы (∅20 мм, длина 100 мм) были подвергнуты равноканальному угловому прессованию (РКУП) 6 циклам по маршруту Вс со скоростью 6 мм/сек, угол пересечения каналов (φ) составил 120° при температуре 450 °С на установке УГАТУ в изотермическом режиме [7]. Исследование микроструктуры проводили на оптическом микроскопе марки OLYMPUS GX5 и растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6395 (исследование фрактографии). Механические испытания на растяжение проводились на разрывной машине при комнатной температуре при скорости деформации 10^{-3} $с^{-1}$ на плоских микрообразцах.

Согласно оптической металлографии, в исходном состоянии после закалки сплав $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ имеет аустенитную структуру с размером зерна около 50-60 мкм (рисунок 1, а, б). РЭМ исследования показывают большое содержание оксидных частиц $Ti_4Ni_2O_x$. Отжиг при 450 °С приводит к тому, что в структуре наблюдается высокая доля частиц старения, а внутри зерен – мартенситный рельеф, свидетельствующий об окончании процесса старения (рис. 1, в, г).

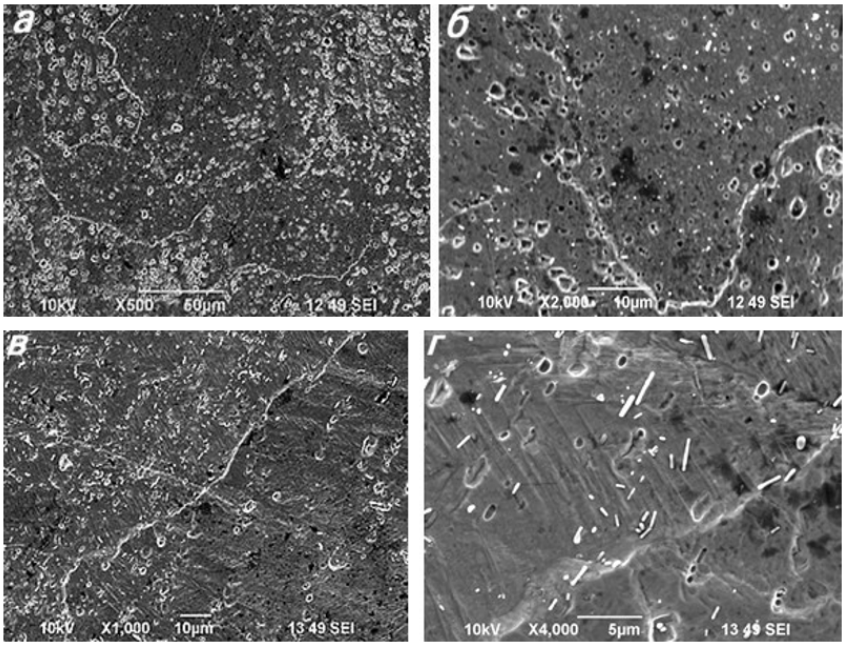


Рис. 1. Структура сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ исходном в состоянии (а, б) и после старения при температуре 450°С (в, г)

Механические испытания на растяжение показывают, что предел прочности достигает наибольшего значения при отжиге 400 °С. Однако предел дислокационной текучести продолжает расти до температуры 450 °С. В результате РКУП закаленного образца повышаются пределы прочности и текучести. Отжиги при температурах 400° и 450 °С дополнительно повышают предел прочности до 1185 МПа с незначительным снижением пластичности. Повышение прочности связано с процессом старения и выделением упрочняющих частиц при данных температурах. Также РКУП подвергался сплав в состоянии после старения 450 °С 1 час (на максимум предела текучести). РКУП приводит к повышению пределов прочности и текучести до значений, несколько превышающих прочностные характеристики образца, подвергнутого РКУП из закаленного состояния. Также был проведен фрактографический анализ образцов после растяжения в различных состояниях. Наблюдаемый ямочный рельеф соответствует вязкому разрушению образцов. При повышении температуры отжига наблюдается увеличение размера и глубины ямок. В образцах после РКУП наблюдается более сложное развитие разрушение и изменение ширины зоны развития шейки. При больших увеличениях можно наблюдать частицы старения, которые способствуют хрупкому разрушению образцов.

Автор выражает благодарность научному консультанту д. ф.-м.н. Гундерову Д.В. Эта работа была выполнена в рамках гранта № 6.37.204.2016 Санкт-Петербургского государственного университета.

Литература

1. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.

2. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с.

3. К. Уорден, Новые интеллектуальные материалы и конструкции. Свойства и применение – Москва: Техносфера, 2006. – 224 с.

4. Гюнтер, В.Э. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы / В.Э. Гюнтер, Г.Ц. Дамбаев, П.Г. Сысолятин и др. – Томск: ТГУ, 1998. – 487 с.

5. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч.I. Структура, фазовые превращения и свойства/ В.Г. Пушин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев, В. Браиловский, Э.З. Валиев. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 438 с.

6. Столяров, В.В. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, подвергнутых равноканальному угловому прессованию / В.В. Столяров, Е.А.

Прокофьев, С.Д. Прокошкин, С.В. Добаткин, И.Ю. Трубицына, И.Б. Хмелевская, В.Г. Пушин, Р.З. Валиев // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т.100, №6. – С.91–102.

7. R. Z. Valiev, D. V. Gunderov, A.V. Lukyanov V. G. Pushin Journal of Materials Science 47 (2012) 7848-7853.

МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ СТАЛЕЙ С БЕЙНИТНОЙ И МАРТЕНСИТНОЙ СТРУКТУРАМИ

Аксёнова К.В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, 19krestik91@mail.ru

Чтобы успешно использовать характерную для сталей прочность и в то же время получить оптимальное сочетание свойств, необходимых для их применения, важно понимание механизма упрочнения в сталях [1]. В связи с этим целью настоящей работы является анализ деформационного упрочнения сталей 38ХН3МФА с мартенситной и 30Х2Н2МФА с бейнитной структурами при активной пластической деформации одноосным сжатием до 26% и 36%, соответственно.

Аустенизацию сталей проводили при температуре 950 °С в течение 1,5 часов, сталь 38ХН3МФА закаливалась в масле на мартенсит, а сталь 30Х2Н2МФА охлаждалась на воздухе для образования бейнитной структуры.

В результате мартенситного и бейнитного превращений в сталях формируется многофазная структура, основными фазами которой являются α-фаза (твердый раствор на основе ОЦК кристаллической решетки), γ-фаза (остаточный аустенит, твердый раствор на основе ГЦК кристаллической решетки) и карбид железа (в низко- и среднеуглеродистых сталях – цементит). После термообработки в стали 38ХН3МФА мартенсит имеет преимущественно пакетную морфологию [2], а в стали 30Х2Н2МФА формируется структура нижнего бейнита [3].

Электронно-микроскопические исследования, ранее выполненные нами [2, 3], позволили провести оценки вкладов различных механизмов упрочнения сталей для состояний, формирующихся на различных стадиях деформационного упрочнения. На рисунке 1 приведены зависимости от степени деформации вклада в напряжение течения от различных механизмов упрочнения мартенситной (рис. 1, а) и бейнитной (рис. 1, б) сталей.

Кристаллы мартенсита и нижнего бейнита в исходном состоянии были фрагментированы, т.е. разделены на области с малоугловой разориентацией. Выполненные исследования показали, что продольные размеры фрагментов в кристаллах мартенсита существенно больше, чем в кристаллах нижнего бейнита. Деформация стали сопровождается уменьшением продольных размеров фрагментов путем деления фрагментов формирующимися субграницами. При этом в кристаллах мартенсита этот процесс протекает более интенсивно. Для стали 30Х2Н2МФА при степени деформации $\varepsilon > 26$ % изменение средних размеров фрагментов практически прекращается. Можно предположить, что размеры фрагментов достигают некоторого критического значения (≈200 нм). Установлено, что с увеличением степени деформации сталей величина упрочнения границами фрагментов возрастает, причем для бейнитной стали интенсивнее чем для мартенситной, что обусловлено уменьшением средних размеров фрагментов (рис. 1, кривые 1).

Присутствие в сталях атомов углерода и внедрение их в кристаллическую решетку приводит к ее асимметричному искажению, что способствует существенному упрочнению материала. Для закаленной стали 38ХН3МФА величина вклада в напряжение течения от наличия атомов внедрения (углерод) и замещения (никель, хром, молибден, ванадий) с увеличением степени деформации увеличивается, изменяясь в пределах от 660 до 800 МПа, а для бейнитной стали – также увеличивается с 490 до 740 МПа (рис. 1, кривые 2). Это обусловлено растворением частиц цементита и внедрением части атомов углерода в кристаллическую решетку железа и осаждении на дислокациях.

Важную роль в формировании предела текучести, деформационном упрочнении и разрушении кристаллических материалов играют дальнодействующие поля внутренних напряжений, формируемые совокупностью дефектов материала. Выполненные в работах [2, 3] исследования показали, что средние поперечные размеры контуров уменьшаются с ростом степени деформации сталей. При этом величина дальнодействующих полей внутренних напряжений будет увеличиваться, что обусловлено ростом кривизны-кручения кристаллической решетки сталей вследствие

несовместности деформации кристаллов бейнита и мартенсита, зерен и частиц карбидной фазы. Действительно, из рисунка 1 видно, что величина данного вклада значительно увеличивается, изменяясь в пределах от 280 до 900 МПа для мартенситной стали и от 425 до 733 МПа для бейнитной стали (рис. 1, кривые 3).

Пластическая деформация сталей приводит к увеличению скалярной плотности дислокаций до ~$1{,}3\cdot10^{11}$ см$^{-2}$, тип дислокационной структуры при этом не меняется. С увеличением степени деформации исследуемых сталей величина вклада, определяемого скалярной плотностью дислокаций, в деформационное упрочнение увеличивается пропорционально росту скалярной плотности дислокаций, изменяясь аналогичным образом в пределах от 275÷290 до 360 МПа (рис. 1, кривые 4).

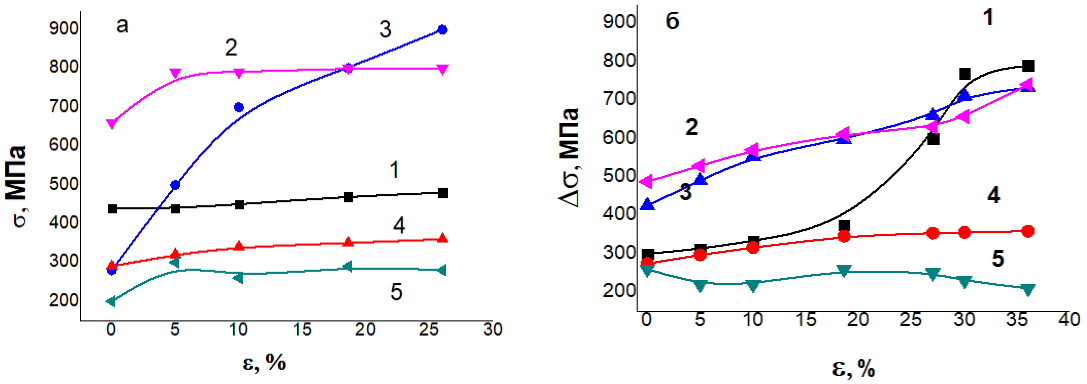


Рис. 1. Зависимость от степени деформации сталей с мартенситной (а) и бейнитной (б) структурами вклада в напряжение течения от внутрифазных границ (1), твердорастворного упрочнения (2), внутренних полей напряжений (3), дислокационной субструктуры (4) и частиц цементита (5).

Как отмечалось выше, в сталях перед деформированием присутствуют частицы карбида железа (цементит) пластинчатой (игольчатой) морфологии. Частицы являются препятствием движению дислокаций, что приводит к упрочнению материала. По данным рисунка 1 можно сделать вывод, что с увеличением степени деформации 38ХН3МФА стали до ε = 10 % величина вклада, обусловленного присутствием частиц карбидных фаз, увеличивается, изменяясь в пределах от 200 до 300 МПа (рис. 1, а, кривая 5). При дальнейшей деформации стали вклад в упрочнение материала от частиц цементита снижается, что обусловлено их растворением. Для стали 30Х2Н2МФА величина данного вклада изменяется сложным образом, колеблясь в пределах от 260 до 210 МПа, что может быть обусловлено процессами растворения и повторного выделения частиц цементита при деформации стали (рис. 1, б, кривая 5).

Сопоставляя величину вкладов в деформационное упрочнение сталей (рис. 1), можно сделать вывод, что наибольший вклад в упрочнение для мартенситной стали вносят дальнодействующие поля напряжений и твердорастворное упрочнение. При этом вклад от дальнодействующих полей напряжений увеличивается с ростом степени деформации стали, а вклад от твердорастворного упрочнения резко возрастает на начальном этапе деформации стали, выходя на насыщение после ε ≈ 10 %. Остальные вклады с ростом степени деформации изменяются незначительно и заметно уступают по величине первым двум. Для бейнитной стали примерно одинаковый вклад также вносят дальнодействующие поля напряжений, твердорастворное упрочнение и, кроме того, на заключительной стадии деформирования (ε>26%), субструктурное упрочнение (упрочнение внутрифазными границами).

Таким образом, на основании результатов количественного анализа структуры стали с мартенситной и бейнитной структурами, подвергнутых одноосной деформации сжатием, проведены оценки механизмов упрочнения. Анализ природы деформационного упрочнения сталей показал, что упрочнение исследуемых сталей носит многофакторный характер. Наибольший вклад в величину деформационного упрочнения исследуемых сталей дает упрочнение, обусловленное дальнодействующими внутренними полями напряжений и твердорастворное упрочнение, обусловленное внедрением атомов углерода в кристаллическую решетку феррита. Для бейнитной стали при больших степенях деформации увеличивается доля вклада упрочнения, обусловленного внутрифазными границами.

Выражение благодарности:

Выражаю признательность научному руководителю Громову В.Е. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (проект СП 1335.2016.1).

Список литературы:

1. Bhadeshia H.K.D.H. Bainite in Steels. 2nd ed. The Institute of Materials London, 2001. 460 p.

2. Иванов Ю.Ф., Корнет Е.В., Громов В.Е., Коновалов С.В. Структурно-фазовые превращения в закаленной конструкционной стали при деформации // Успехи физики металлов. 2009. Т. 10. № 4. С. 391-416.

3. Gromov V.E., Nikitina E.N., Ivanov Yu.F., Aksenova K.V. Regularities of bainitic steel deformation transition // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. № 012025 (6 p).

ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ ДЛЯ НАПРАВЛЯЮЩИХ ВТУЛОК КЛАПАНОВ ГАЗОРАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОГО МЕХАНИЗМА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФОРСИРОВАННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Владимирова Ю.О.

Россия, ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», yulivladimirova@mail.ru

Направляющие втулки клапанов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) работают в условиях повышенных боковых нагрузок при одновременно высоких температурных воздействиях (350°-400°C) [1], которые в свою очередь отрицательно влияют на механические свойства материала, вызывая высокотемпературную коррозию. В результате эксплуатации отрицательное воздействие оказывает так же и недостаток смазки, так как детали смазываются только тем маслом, которое распрыскивается механизмом газораспределения, следовательно, увеличивается возможность заедания штока клапана в направляющей. По причине таких экстремальных нагрузок определяющим фактором для определения качества направляющих втулок клапанов является, в первую очередь, материал, из которого они изготовлены и его свойства.

Таким образом, к материалам, из которых изготавливаются направляющие втулки клапанов двигателей, предъявляются следующие основные требования: высокая задиростойкость, износостойкость, теплопроводность и жаропрочность при одновременно низком коэффициенте трения и коэффициенте линейного температурного расширения (КЛТР).

Зачастую в качестве материалов для изготовления направляющих втулок ДВС применяют серые чугуны, детали из которых прочны и износостойки. В частности, автор источника [2] считает, что в случае, когда головка блока цилиндров сделана из чугуна, то седла и направляющие втулки клапанов необходимо выполнять как единое целое с головкой блока. Несомненно, такая конструкция обеспечивает соосность, и, следовательно, более точную посадку клапана на седло, что снижает температуру нагрева впускных и выпускных клапанов. Но технология производства чугунных головок сложна и требует дорогостоящего оборудования, а необходимость замены одной из частей приведет к ремонту всего механизма, что экономически нецелесообразно. Так же чугуны обладают рядом параметров, отрицательно сказывающихся на работоспособности направляющих, а именно: низкая теплопроводность и абразивный износ трущихся поверхностей, что влечет за собой появление усталостных трещин и задиров.

Достаточно широко известны направляющие втулки [3] из бериллиевых бронз (БрБНТ1,7; БрБНТ1,9). Имея высокую стойкость к разрушению, износу и коррозии, эти материалы не могут выдержать циклические нагрузки при высоких температурах, а содержащийся в материале дефицитный и дорогостоящий бериллий, хотя и является элементом, эффективно снижающим КЛТР приводит к охрупчиванию материала и повышает его стоимость [4], а его труднодоступность и токсичность требуют поиска или разработки альтернативных материалов для замены таких бронз.

Также достаточно часто производители изготавливают направляющие втулки из алюминиевой бронзы БрАЖ9-4 (CuAl10Fe4) [5]. Этот материал широко применяется как в машиностроении, так и в

других отраслях промышленности, в том числе в ответственных деталях. Свойства материала БрАЖ-9-4 не уступают рассмотренным ранее бериллиевым бронзам, при этом, в нем отсутствует экологически грязный и дорогостоящий бериллий. Благодаря своему составу, БрАЖ9-4 имеет удовлетворительные механические, антикоррозийные и антифрикционные свойства. Однако при повышении температуры до 350°С и выше наблюдается резкое понижение твердости [6]. Низкая температура разупрочнения не позволяет использовать материал БрАЖ9-4 в теплонапряженных истираемых деталях.

В связи вышеизложенным, возникает острая необходимость в разработке жаро- и износостойких материалов для работы при циклических высокотемпературных нагрузках.

В условиях современного рынка все более востребованными становятся медные материалы, которые способны сохранить хорошую электро- и теплопроводность, высокие прочностные характеристики, износостойкость и другие физико-механические и эксплуатационные свойства при повышенных температурах. При этом в ряде случаев требуются медные материалы, изделия из которых находясь в эксплуатации в условиях силового воздействия и механического износа выдерживали температуры, достигающие до 0,95 от температуры плавления $T_{пл}$ меди. Легированные дисперсионно-твердеющие медные сплавы для этих целей не подходят, так как у них прочностные характеристики сохраняются лишь до температур, равных (0,5…0,6)Тпл, а уже при 0,7Тпл приближаются к прочностным характеристикам чистой меди.

Широкие возможности получения материалов с заданными открывают методы порошковой металлургии. Сочетание различных фаз в определенных количественных соотношениях и определенным характером их распределения позволяет реализовать в композиционных материалах такие свойства, которые не достичь традиционными методами.

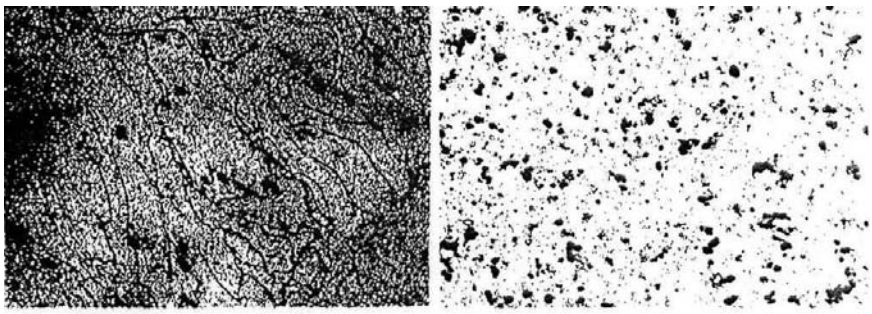
В отличие от дисперсионно-твердеющих сплавов, где существование мелкодисперсной фазы-упрочнителя зависит от температуры, дисперсно-упрочненные материалы содержат мелкодисперсные равномерно распределенные тугоплавкие частицы (дисперсоиды), которые не растворяются в матрице и не взаимодействуют с ней вплоть до температуры ее плавления [6]. Этим обьясняютя такие высокие прочностные характеристики материалов данного класса при высоких температурах. У дисперсно-упрочненных материалов на основе меди коэффициент упрочнения с повышением температуры вплоть до (0,9…0,95)$T_{пл}$ непрерывно растет.

В условиях Объединенной научно-исследовательской лаборатории качества, обрабатываемости и композиционных материалов (ОНИЛКОМ) Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова был разработан дисперсно-упрочненный композиционный материал на основе порошковой меди системы Cu-Al-C-O, который способен работать в вышеописанных условиях.

Материал обладает субзеренной (90…145 нм) структурой, состоит из меди, α-Cu и упрочнен ультрадисперсными частицами γ-Al_2O_3 со средним размером 35…55 нм, а также остаточного углерода в ультрадисперсной форме и частицами железа.

Для получения указанного материала применялся метод реакционного механического легирования [7]. Этот метод является разновидностью механического легирования и заключается в совместной обработке в энергонапряженной шаровой мельнице (аттриторе) порошков матричного металла и элементов, взаимодействующих с основой или между собой с образованием упрочняющих тугоплавких фаз нанодисперсного (менее 100 нм) уровня.

Жаростойкость и жаропрочность разработанных материалов объясняется структурой материала (рис., *а* - при увеличении в 400 раз; рис., *б* - при увеличении в 20000 раз (реплика)), состоящей, как показали соответствующие исследования, из меди, α-Cu, ультрадисперсных частиц γ-Al_2O_3, а так же остаточного углерода.



а) б)

Рис. Микроструктура материала: а) при увеличении в 400 раз; б) при увеличении в 20000 раз (реплика)

Автор выражает благодарность научному руководителю ОНИЛКОМ, профессору кафедры технологии машиностроения Чувашского государственного университета, к.т.н. Шалунову Е.П.

Список использованной литературы:

1. Двигатели внутреннего сгорания. Устройство и работа / В.Р. Жильцов, А.Ф. Зеленов, А.Г. Кокин [и др.]; под ред. Ю.А. Степанова. - М.: Воениздат,1955. – С. 163-164.

2. http://a-master.com.ua/archives/2216

3. http://mxbike.ru/brand/x-ti

4. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы: справ. Руководство / Авторы– М.: Металлургия, 1972. – 326 с.

5. https://stinger-shop.ru/catalog/napravlyayushchie-klapanov-bronzovye/bronzovye-napravlyayushchie-klapanov-08-8sht-sport/

6. Данелия Е.П., Розенберг В.М. Внутреннеокисленные сплавы. - М.: Металлургия,1978.-232с.

7. Шалунов Е.П. Жаро- и износостойкие медные гранулированные композиционные материалы с механохимически синтезированными упрочняющими наночастицами ДИСКОМ® и высокоресурсная продукция из них // Нанотехника. - 2007. - № 1(9).- С.69-78.

ДИНАМИКА ИОНОВ В ИОНОПРОВОДЯЩИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ AgGeAsS3xSe3(1-x)

Игнатова К.И.

Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, christinaignatova@gmail.com

Стеклообразные халькогениды из систем Ag-Ge-As-S и Ag-Ge-As-Se обладают уникальным комплексом свойств, например, высокой долей ионной проводимости (более 0.99) по ионам Ag^+, и перспективны в практическом применении [1-6]. В связи с этим они являются актуальными объектами исследований, и особый интерес представляют их транспортные свойства. Кроме того, халькогениды из указанных систем обладают отличительными свойствами, которые позволяют использовать данные материалы для изготовления ячеек памяти. Применение моделей, справедливых для однородной среды, позволило провести оценку динамики ионов в однородных стеклах системы из системы Ag-Ge-As-S [4].

Настоящая работа посвящена изучению влияния состава стеклообразных ионпроводящих халькогенидов системы $AgGeAsS_{3x}Se_{3(1-x)}$ (x=0.4, 0.5) на динамику ионов в них. Указанные стекла получены замещением части атомов S на атомы Se в ионпроводящем стекле $AgGeAsS_3$ [7].

Синтез и аттестация материалов подробно описаны в работах [7]. Адмиттанс и импеданс исследовали с помощью импедансометра Solartron 1260 A. Для измерений использовали ячейки с разными электродами - обратимыми по ионам серебра и блокирующими ионный компонент проводимости. Оценка значений среднего квадрата смещения ионов была проведена с помощью экспериментально полученных спектров комплексной проводимости. С помощью теории линейного отклика и формул Кубо [8-10], связывающих макроскопические и микроскопические параметры статистической системы, был оценен вклад ионного движения в частотно-зависимую проводимость, описываемый Фурье-преобразованием автокорреляционной функции плотности тока, или Фурье-преобразованием среднего квадрата смещения ионов.

Частотная зависимость удельной электропроводности для $AgGeAsS_{3x}Se_{3(1-x)}$ (x=0.5) приведена на рисунке 1. На рисунке 2 представлена зависимость среднего квадрата перемещения ионов от времени (оцененная с помощью обратного преобразования Фурье) с указанием оценки времени перехода от коррелированного движения к квазиброуновскому t_p.

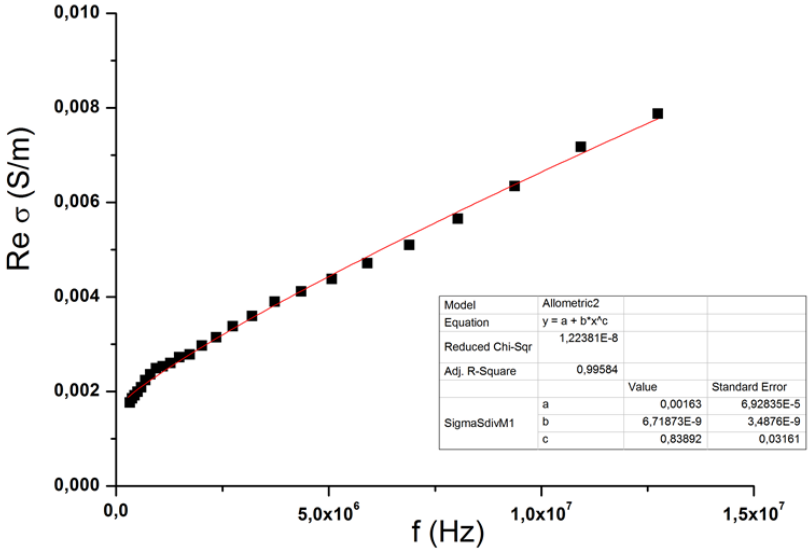


Рис. 1. Диаграмма Боде для удельной электропроводности σ(f) и ее аппроксимация (сплошная линия) с помощью функции $\mathrm{Re}\,\sigma^*(f) = 16.3\cdot 10^{-4} + 6.72\cdot 10^{-9}\cdot f^{0.84}$ для $AgGeAsS_{1.5}Se_{1.5}$

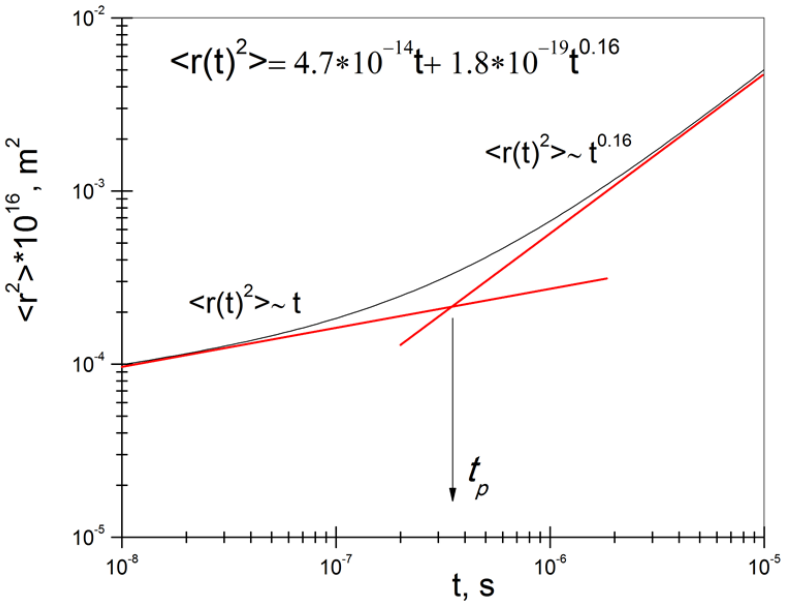


Рис. 2. Зависимость среднего квадрата смещения ионов от времени для $AgGeAsS_{1.5}Se_{1.5}$

Из полученных зависимостей времени t_p и масштаба длины перехода от коррелированного движения к квазиброуновскому, видно, что при замещении части атомов S на атомы Se в системе Ag-Ge-As-S, наблюдается снижение времени перехода от коррелированного движения к броуновскому t_p в отличие от полученного ранее в работе для сульфидных стекол [4]. Это можно объяснить тем, что при замене серы на селен, имеющий больший ковалентный радиус, проводящие пути, связанные с наличием пустот большего размера, обеспечивают более высокую подвижность и диффузию ионов Ag^+, что характерно для стеклообразных халькогенидов серебра при замене атомов серы на атомы селена [11].

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы научному руководителю к.ф.-м.н. Мельниковой Н.В., а также к.ф.-м.н. Хейфец О.Л. Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 16-02-00857 «Структурные характеристики, электрические и магнитные свойства

халькогенидных и оксидных материалов с отрицательным магнитосопротивлением при высоких давлениях»).

Список литературы:

1. K.V Kurochka., N.V. Melnikova. Solid State Ionics, 2017, 300, 53-59.
2. Н.В. Мельникова и др. Пат. 2614738 РФ, 29.03.2017, 10.
3. Н.В. Мельникова и др. Пат. 2614942 РФ, 31.03.2017, 10.
4. Н.В. Мельникова, В.В. Абрамова. Труды симпозиума ОМА 20. Ростов н/Д, Фонд науки и образования, 2017, 1, 20, 165-168.
4. O.L. Kheifets, E.F. Shakirov, N.V. Melnikova, A.L. Filippov, L.L. Nugaeva. Semiconductors, 2012, 46, 943-947.
6. N.V. Melnikova, K.V. Kurochka, O.L. Kheifets, N.I. Kadyrova., Ya.Yu.Volkova. B Russ. Acad. Sci. Physics, 2015, 79, 719–722.
7. О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, О.А. Шабашова, А.Н. Бабушкин. Ж. Альтернативная энергетика и экология. 2007, 5, 49, 40-44.
8. R. J. Kubo. Physical Society Japan. 1957, 12, 570-586.
9. B. Roling, C. Martiny , S. Bruckner. Physical Review B. 2001, 63, 214203.
10. Sidebottom D. L. Reviews of modern physics. 2009, 81, 999-1014.
11. E. Bychkov. Solid State Ionics, 2009, 180, 510–516.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ БИМЕТАЛЛА СТАЛЬ 60 + СТАЛЬ 15 + СТАЛЬ 60

Клементьев Д.С.

Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
denis.klementev.93@mail.ru

Для отработки технологии получения биметаллов различных композиций методом непрерывной разливки наибольший интерес представляет изучение зоны контакта двух разнородных сталей, поскольку от структуры и свойств данной зоны зависят эксплуатационные характеристики всего изделия в целом. Взаимодействие составляющих биметалла в процессе его изготовления приводит к возникновению неоднородности различных видов вблизи границы раздела и в объемах, прилегающих к ней.

Диффузионные процессы, происходящие при горячей пластической деформации биметалла или при его термической обработке, вызывают структурную неоднородность, связанную с образованием микроскопических участков, имеющих особое строение субструктур, которые имеют поверхности раздела. Следовательно, биметалл характеризуется наличием внутренних границ, разделяющих либо составные слои композиций, или структурные участки, образующиеся в результате взаимодействия двух металлов.

Различие в химическом составе исходных материалов, а также локальная сегрегация легирующих элементов внутри отдельных структурных составляющих, приводит к развитию в биметалле химической неоднородности. Образующиеся в переходной зоне структурные составляющие, отличающиеся неодинаковым строением и составом, различаются между собой по свойствам, что обусловливает структурно-механическую неоднородность зоны сопряжения слоев биметаллического соединения, которая оказывает существенное влияние на распределение внутренних напряжений в биметаллах после термической обработки.

В работе [1] было показано, что биметалл сталь 60 + сталь 15 + сталь 60 имеет максимальный предел прочности после закалки и последующего отпуска при 300 °С. Увеличение температуры отпуска приводит к значительному разупрочнению.

Приведенные в работе результаты показывают весьма существенное изменение механических свойств биметалла, которое трудно объяснить только структурными превращениями, протекающими при незначительном изменении температуры отпуска. Основной вклад в изменение механических свойств, вероятно, вносят остаточные термические напряжения, возникающие в составляющих слоях биметалла и переходных зонах, и их перераспределение при различной температуре отпуска [2, 3].

Для определения уровня внутренних напряжений в биметалле сталь 60 + сталь 15 + сталь 60, обусловленных прокаткой и термической обработкой, был проведен рентгеноструктурный анализ образцов на установке УРС-50ИМ с автоматической записью интенсивностей линий (110) и (220). Образцы вырезали из биметаллического листа толщиной 7 мм. Информацию о величине

микроискажений по сечению слоев получали путем обработки результатов измерения углового распределения интенсивности рентгеновских интерференционных линий, определяли физическое уширение линий, которое является степенью несовершенства кристаллического строения исследуемого образца и величины микроискажений, вычисляемых, исходя из угловой зависимости физического уширения линий для разных отражений. Съемку проводили послойно с плоскостей, расположенных границе раздела стали 60 и стали 15 через каждые 0,2 мм в монохроматизированном CoK_{α} излучении. Поверхность образцов подвергали шлифованию с последующей электрополировкой для удаления искажения механической обработкой слоя толщиной 0,1 мм.

Исследование распределения внутренних напряжений второго рода, показывает, что после закалки наблюдается значительный прирост остаточных напряжений по сравнению с горячекатанным состоянием. Видно, что в зоне контакта имеется резкое падение напряжений, что свидетельствует о ее дефектности (микропоры и неметаллические включения), которую трудно было определить металлографически и с помощью механических испытаний. Характер распределения напряжений второго рода при различных видах термической обработки практически не меняется. Максимальное значение остаточных напряжений достигается после закалки и отпуска при 300 °С. Это, вероятно, связано с распадом остаточного аустенита.

На поверхности биметалла после прокатки действуют сжимающие напряжения, величина которых увеличивается при удалении от поверхности. В переходной зоне наблюдается резкое изменение напряжений по знаку и величине. В стали 15 создаются растягивающие напряжения, плавно переходящие в середине слоя в сжимающие. После закалки в большей части плакирующего слоя (сталь 60) в переходной зоне формируются напряжения растяжения. Отпуск при 300 °С приводит к структурным превращениям: распаду мартенсита, остаточного аустенита и релаксации остаточных термических напряжений. Эти процессы приводят к перераспределению напряжений. На поверхности биметалла действуют меньшие растягивающие напряжения по сравнению с закаленным состоянием. Установлено, что в большей части плакирующего слоя стали 60 и переходной зоне формируются сжимающие напряжения, а в основном слое (сталь 15) образуются растягивающие напряжения. Такой характер распределения напряжений приводит к повышению прочности и реализации удовлетворительной пластичности.

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено также, что в биметалле сталь 60 + сталь 15 + сталь 60 после термической обработки возникают термические напряжения, которые сложным образом перераспределяются в плакирующих слоях, переходной зоне и основном слое. Сжимающие напряжения, создаваемые в плакирующем слое закалкой и отпуском при температуре 300 °С, способствуют упрочнению композиции. Закалка в большей части поверхностных слоев и в переходной зоне создает напряжения растяжения, которые разупрочняют биметалл.

Одновременно наряду с величиной и характером распределения напряжений первого рода по сечению биметалла определяли плотность дислокаций после термической обработки. Горячая прокатка биметалла создает практически одинаковую плотность дислокаций по всему сечению биметалла. Закалка резко увеличивает плотность дефектов по глубине стали 60 до 0,6 мм. На таком же расстоянии от поверхности в этом слое действуют напряжения растяжения. По мере приближения к зоне контакта плотность дислокаций уменьшается. И на границе раздела она уменьшается практически до величины, характерной для прокатанного состояния. Плотность дислокаций особенно увеличивается после закалки и последующего отпуска при 300 °С ($\rho = 1\times10^{12}$ см$^{-2}$). Максимум плотности линейных дефектов расположен в средней части плакирующего слоя. Выявлено, что область наибольшей плотности дислокаций практически совпадает с областью наибольших сжимающих напряжений. В переходной области плотность дислокаций уменьшается до исходного значения, а в основном слое несколько увеличивается. Закалка + отпуск 500 °С разупрочняют биметалл, плотность дислокаций практически достигает исходной величины.

Таким образом, измерение плотности дислокаций в биметалле сталь 60 + сталь 15+сталь 60 после термической обработки показало, что наибольшая плотность их формируется в средней части плакирующего слоя после закалки и отпуска 300 °С. На границе раздела плотность дислокаций практически уменьшается до исходной, а уменьшение плотности дислокаций обусловлено меньшими напряжениями, действующими на границе раздела и зонах, прилегающих к ней.

Литература

1. Трехслойная сталь для отвалов плугов / Ю.Ф. Дорошев, Н.М. Ростовцев, В.С. Соловьев, Н.Н. Сергеев, Н.Я. Матвеева // Сталь. 1983. № 8. С. 8.

2. Водородное охрупчивание и растрескивание высокопрочной арматурной стали: монография / Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев. Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 180 с.

3. Аномальные механические свойства некоторых металлических систем: монография / А.Е. Гвоздев, Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, Д.М. Хонелидзе, С.В. Сапожников.; под ред. д-ра тех. наук, проф. А.Е. Гвоздева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2018. 149 с. ISBN 978-5-7679-4048-6.

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

5. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №11.6682.2017/8.9.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВАРНОГО ШВА СПЛАВА АА5083, ПОЛУЧЕННОГО СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Малофеев С.С.

Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, malofeev@bsu.edu.ru

Термически неупрочняемые сплавы системы Al-Mg-Mn получили широкое распространение благодаря оптимальному сочетанию прочности, пластичности, хорошим коррозионным свойствами и низкой стоимости [1]. Деформационно-термическая обработка позволяет повысить прочностные свойства данных сплавов. Кроме того, эти сплавы содержат частицы фазы Al_6Mn, которые могут способствовать стабилизации структуры и дополнительно повышать прочность материала [2]. Однако, существует проблема деградации прочностных свойств сплавов системы Al-Mg-Mn при аргоно-дуговой сварке за счет формирования литой структуры в сварном шве.

Сварка трением с перемешиванием (СТП) является твердофазным процессом соединения материалов. Во время СТП происходит интенсивная пластическая деформация соединяемого материала. Благодаря этому в сварном шве формируется мелкозернистая или ультрамелкозернистая структура с относительно высокой плотностью дислокаций. Кроме того, относительно низкие температуры и малое время протекания процесса СТП позволяют минимизировать влияние на частицы вторых фаз. За счет этого достигается высокий коэффициент прочности сварного шва относительно основного материала.

Целью данной работы является демонстрация возможности получения сварных швов методом сварки трением с перемешиванием сплава АА5083 в состоянии Н18.

Промышленный сплав АА5083 (хим. состав Al–5,4% Mg–0,5% Mn–0,1% Zr–0,12% Si–0,014% Fe, масс. %) был получен методом полунепрерывного литья и подвергнут гомогенизационному отжигу при 360 °С в течение 6 часов. Из гомогенизированного слитка были вырезаны пластины толщиной 10 мм, которые прокатали при комнатной температуре на 80% до толщины листов 2 мм. Полученные листы были соединены встык методом сварки трением с перемешиванием. СТП проводили с двух сторон в два прохода таким образом, что сторона набегания (СН) при первом проходе становилась стороной отступания (СО) при втором проходе. Данный способ был использован для исключения непровара по толщине листов. Диаметр плечиков сварочного инструмента и длина пина с резьбой М5 составляли 12,5 мм и 1,5 мм, соответственно. Скорость вращения и скорость подачи инструмента составляли 500 мин$^{-1}$ и 150 мм/мин, соответственно. Угол наклона инструмента к плоскости соединяемых листов был равен 2,5°.

Микроструктурные исследования были выполнены с помощью светового микроскопа Olympus GX-71, растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 и просвечивающего электронного микроскопа Jeol 2100. Растровый электронный микроскоп был оснащен приставкой для EBSD-анализа с программным обеспечением TSL OIM^{TM}. Испытания на растяжение были выполнены на универсальной испытательной машине Instron 5882.

Прокатка сплава АА5083 на 80% привела к вытягиванию исходных крупных зерен вдоль направления деформации. В результате сформировалась полосовая структура, типичная для катаных сплавов системы Al-Mg-Mn. Среднее расстояние между большеугловыми границами составило 17 мкм. Изучение тонкой структуры показало, что внутри зерен сформировалась ламельная структура, среднее расстояние между границами ламелей составило около 200 нм. Средняя плотность свободных дислокаций достигла ~3.5×10^{14} м$^{-2}$. Средний диаметр сферических частиц фазы Al_6Mn составил 25 нм, а объемная доля – 0,076%.

Тщательное изучение сварного шва, полученного методом сварки трением с перемешиванием, методами оптической микроскопии показало отсутствие дефектов (рисунок 1). В зоне перемешивания наблюдается полностью рекристаллизованная структура. Средний размер зерна по данным EBSD-анализа в центре зоны перемешивания (белый прямоугольник на рисунке 1) составил около 2,5 мкм. Доля большеугловых границ составила 84%.

Просвечивающая электронная микроскопия показала, что плотность дислокаций значительно уменьшилась по сравнению с основным материалом и составила ~2×10^{13} $м^{-2}$. Кроме того, СТП привела к изменениям частиц фазы Al_6Mn. Их доля незначительно выросла до 0,1%, а средний диаметр составил около 67 нм.

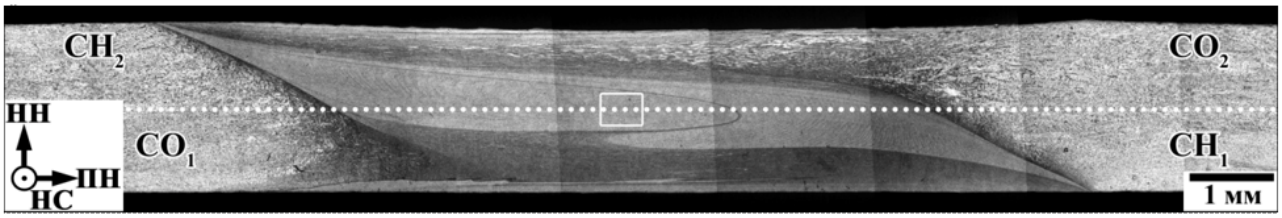


Рис. 1. Внешний вид сварного соединения листов сплава AA5083 в поперечном сечении. CO_1 и CH_1 – сторона отступания и сторона набегания при первом проходе, соответственно. CO_2 и CH_2 – сторона отступания и сторона набегания при втором проходе, соответственно.

Измерение профиля микротвердости (белая линия из точек на рисунке 1) показало значительное снижение твердости в зоне шва со 140 Hv (микротвердость основного материала) до 100 Hv в зоне перемешивания. Ширина зоны снижения микротвердости соответствует ширине плечиков инструмента для СТП.

Испытания на растяжение холоднокатаных листов сплава AA5083 в поперечном направлении показали, что предел текучести, предел прочности и пластичность основного материала составили 385 МПа, 470 МПа и 9%, соответственно. Испытания на растяжение сварного шва, включающего все сварные зоны и основной материал, в поперечном направлении показали, что происходит локализация деформации в зоне перемешивания. Предел текучести, предел прочности и пластичность сварного шва оказались ниже, чем у основного материала, и составили 215 МПа, 350 МПа и 12,5%, соответственно.

В результате проведенных исследований сварных швов листов сплава AA5083 в упрочненном состоянии было установлено, что сварка трением с перемешиванием позволяет получать бездефектные сварные соединения листов сплава AA5083 в состоянии H18. В результате СТП в шве формируется полностью рекристаллизованная равноосная структура со средним размером зерна около 2,5 мкм. Процесс СТП оказывает влияние на частицы фазы Al_6Mn и приводит к их росту и увеличению объемной доли с 0,076 до 0,1%. Плотность дислокаций при этом падает на порядок. В результате, прочностные свойства сварного шва оказываются ниже свойств основного материала. Коэффициент прочности сварного соединения достиг 74%, а пластичность оказалась даже выше, чем у основного материала.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (Соглашение №14.584.21.0023, уникальный идентификатор проекта RFMEFI58417X0023) на научном оборудовании Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ".

Литература:

1. I.J. Polmear, Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals, 4th ed., Butterworth-Heinemann/Elsevier, UK, 2006.

2. I. Nikulin, A. Kipelova, S. Malopheyev, R. Kaibyshev, Effect of second phase particles on grain refinement during equal-channel angular pressing of an Al–Mg–Mn alloy, Acta Mater. 60 (2012) 487-497.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ ЭК-181, ЧС-139 И ЭП-823-Ш В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -196 °С ДО 720 °С

Полехина Н.А.

Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, nadejda89tsk@yandex.ru

Исследованы закономерности изменения кратковременных механических свойств жаропрочных реакторных ферритно-мартенситных 12 %-ных хромистых сталей ЭК-181 (16Х12В2ФТаР), ЧС-139 (20Х12НМВБФАР) и ЭП-823-Ш (16Х12МВСФБР-Ш) совместно с особенностями их пластической деформации и разрушения при активном растяжении в интервале температур от -196 °С до 720 °С. Исследования проведены после традиционной термической обработки сталей: закалка от Т = 1100 ºС (выдержка 1 ч) в воду и отпуск при Т = 720 ºС (выдержка 3 ч).

Вид кривых температурной зависимости предела текучести сталей в интервале от Т = -196 °С до Т = 720 °С качественно аналогичен (рис. 1). На них можно выделить три характерных температурных интервала:

Интервал от -80 °С до 450 °С, в котором относительно слабая зависимость предела текучести от температуры близка к линейной и может быть охарактеризована величиной $\Delta\sigma_{0.1}/\Delta T \approx 0.24$ МПа/град. Высокие значения характеристик прочности и их относительно слабая температурная зависимость в этом интервале определяются высокой эффективностью дисперсного упрочнения наноразмерными частицами фазы V(C, N). Характер температурной зависимости предела текучести определяется здесь температурной зависимостью модуля Юнга.

Низкотемпературная область от -196 °С до -80 °С, температурная зависимость предела текучести в которой ($\Delta\sigma_{0.1}/\Delta T \approx 2.4$ МПа/град) увеличивается, по сравнению с предыдущим интервалом, примерно на порядок. Такая сильная температурная зависимость $\sigma_{0.1}$ связывается обычно с сильной зависимостью от температуры напряжения движения дислокаций в кристаллическом рельефе ОЦК решетки (напряжение Пайерлса, твердые растворы примесей внедрения).

Температурный интервал выше 450 °С со значительно более интенсивным, по сравнению с интервалом 1 ($\Delta\sigma_{0.1}/\Delta T \approx 1.5$ МПа/град), снижением предела текучести в процессе повышения температуры деформации, обусловленным уменьшением напряжения Орована при Т ≥ 450 °С вследствие термически активируемых процессов преодоления наноразмерных частиц скользящими дислокациями («переползание-скольжение»). Тем не менее, достаточно высокий ($\sigma_{0.1} \geq 300$ МПа) уровень кратковременной прочности в исследуемых сталях сохраняется вплоть до Т ≈ 650 °С.

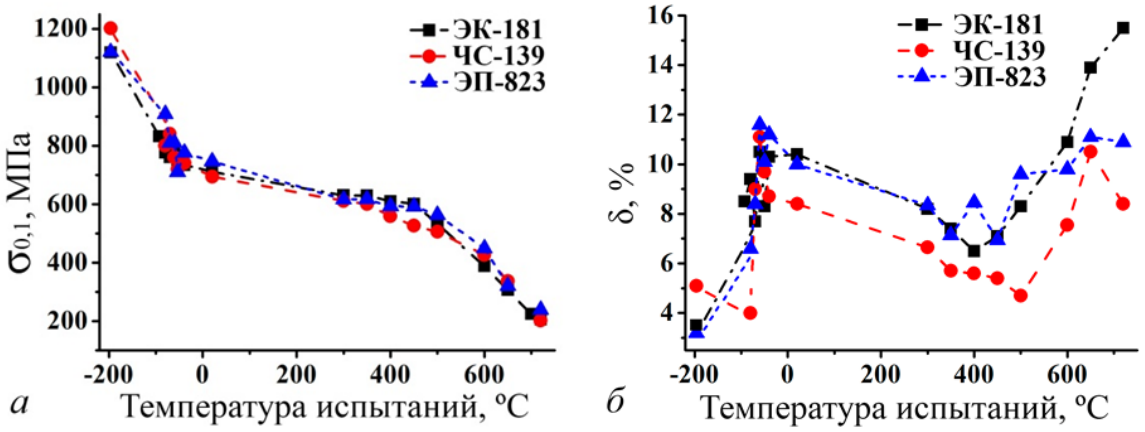


Рис. 1. Температурная зависимость кратковременных механических свойств сталей ЭК-181, ЧС-139 и ЭП-823-Ш в интервале от Т = -196 до Т = 720 °С: *а* – предел текучести ($\sigma_{0,1}$); *б* – относительное удлинение до разрушения (δ).

В интервале от 20 °С до ≈ 350-500 °С обнаружена немонотонная зависимость величин относительного удлинения до разрушения сталей от температуры с минимумами пластичности при Т ≈ 400 °С для стали ЭК-181, Т ≈ 500 °С для стали ЧС-139 и Т ≈ 450 °С для стали ЭП-823-Ш. Такое поведение характерно для мало- и среднеуглеродистых сталей и представляет собой так называемый эффект синеломкости. Считается [1], что появление такого эффекта связано с явлением динамического деформационного старения.

На деформационных кривых стали ЭП-823-Ш при температурах 350 и 400 °С обнаружено появление так называемой пилообразной деформации, обусловленной прерывистым протеканием

пластической деформации. Согласно [1], процессы, приводящие к появлению зубчатости на диаграммах растяжения, также связаны с развитием динамического деформационного старения стали и периодическими кратковременными остановками фронта распространения полос Чернова-Людерса. На диаграммах растяжения сталей ЭК-181 и ЧС-139 при выбранных температурах испытаний подобные эффекты не наблюдаются.

Характер разрушения сталей при растяжении в интервале температур от -196 °С до 720 °С качественно аналогичен. Особенностью фрактограмм после деформации при Т < 20 °С является переход в процессе снижения температуры от вязкого ямочного излома к хрупкому разрушению сколом. В максимальной степени этот переход проявляется в окрестности хрупко-вязкого перехода. В интервале температур от 20 °С до -60 °С наблюдается преимущественно вязкий ямочный излом с элементами скола. Хрупкий характер разрушения с многочисленными фасетками скола и значительным снижением доли вязкого ямочного излома обнаруживается уже при температуре деформации Т ≈ -80 °С. При Т = -196 °С элементы вязкого излома не обнаружены. В диапазоне положительных температур в интервале слабой температурной зависимости предела текучести (от 20-500 °С) наблюдается преимущественно ямочный излом с различной долей разрушения сколом. При комнатной температуре эта доля в различных участках поверхности разрушения может достигать (10-20) %. В процессе повышении температуры деформации она постепенно уменьшается и при Т ≈ (400-500) °С разрушения сколом не обнаружено. В температурном интервале выше ≈ 500 °С в условиях значительного снижения характеристик прочности и повышения пластичности изменение характера разрушения заключается в увеличении размера чашек вязкого разрушения. При Т ≤ 500 °С размеры подавляющего большинства таких чашек не превышают 1-2 мкм. В достаточно узком интервале от 500 °С до 650 °С эти размеры увеличиваются на порядок, достигая значений около 10 и более микрон.

Таким образом, на кривых температурной зависимости пределов текучести сталей ЭК-181, ЧС-139 и ЭП-823-Ш от температуры обнаружено несколько характерных интервалов, которые определяют закономерности изменения пластичности и характера разрушения сталей:

– интервал от -196 °С до -80 °С, где сильная температурная зависимость предела текучести является следствием термоактивируемого движения дислокаций в кристаллическом рельефе (высокие барьеры Пайерлса, примесные дефекты). Результатом увеличения прочности при снижении температуры деформации является переход от вязкого ямочного излома со следами разрушения сколом к преимущественно хрупкому разрушению со значительным снижением пластичности. Усиление температурной зависимости предела текучести наблюдается в интервале вязко-хрупкого перехода ($T_{хв}$ ≈ (-85)-35 °С), определенного из ударных испытаний стали ЭК-181.

– интервал от -80 °С до 450 °С, в котором характеристики прочности слабо зависят от температуры. В этом интервале характер температурной зависимости предела текучести определяется температурной зависимостью модуля Юнга. При этом сохранение практически неизменного уровня прочностных свойств обусловлено высокой эффективностью вплоть до Т ≈ 450 °С дисперсного упрочнения сталей стабильными наноразмерными частицами фазы V(C, N), закрепляющими их дислокационную структуру.

– интервал от 450 °С до 720 °С, где наблюдается значительное снижение прочности с ростом температуры. Такое снижение связано с уменьшением напряжения Орована вследствие термически активируемых процессов преодоления наноразмерных частиц скользящими дислокациями («переползание-скольжение»). При этом на фоне значительного повышения пластичности наблюдается, во-первых, полное исключение хрупкого разрушения; во-вторых, увеличение на порядок, по сравнению с комнатной температурой, размеров чашек вязкого разрушения.

Минимумы на кривых температурной зависимости величин относительного удлинения до разрушения сталей при Т ≈ 400°С (ЭК-181), Т ≈ 500°С (ЭК-181) и Т ≈ 450°С (ЭП-823-Ш), а также наличие пилообразной деформации на кривых σ-ε стали ЭП-823 в обсуждаемой области температур свидетельствуют о проявлении эффектов динамического деформационного старения.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.ф.-м.н., профессору Тюменцеву А.Н. и к.ф.-м.н., доценту Литовченко И.Ю.

Работа выполнена при поддержке Стипендии президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям развития российской экономики (2016-2018 гг.).

Литература

Бабич В.К., Гуль Ю.П., Долженков И.Е. Деформационное старение стали. – М.: Металлургия, 1972. 320 с.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА III РОДА С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ СИСТЕМЫ AgAu

Сюткина Е.А.

Россия, Пермский государственный национальный исследовательский университет, enya1995@yandex.ru

В данной статье рассмотрены калориметрические эффекты при кристаллизации сплава системы AgAu с концентрацией золота 22,7 % и скоростью охлаждения 5 К/мин. Исследования проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии - ДСК. Проанализированы особенности изменения ДСК-кривой исследуемого сплава.

Кристаллизацией называется процесс образования кристаллов из жидкой и газообразной фаз, или кристаллов другой структуры. Он представляет собой фазовый переход первого рода [1-2].

Сплав AgAu широко известен и применяются в промышленности, но до сих пор подобные исследования с ними не проводились.

Классические диаграммы состояния были построены при помощи метода дифференциального термического анализа, что позволяет определить лишь начало и конец процесса, но не позволяют определить никаких тепловых эффектов, которые происходят при фазовых переходах. Исходя из этого, в данном исследовании был применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии.

В ходе работы был исследован сплав AgAu (концентрация золота 22,7 %) с различной скоростью нагрева/охлаждения: 5 К/мин.

На рис. 1 представлена диаграмма состояния сплава системы AgAu. На рис. 2 показана ДСК-кривая охлаждения исследуемого сплава, а так же ее первая производная, по поведению которой можно сказать, что максимальная скорость выделения тепла находится вблизи линии ликвидуса. Из чего можно предположить, что в обогащённой области возникают предзародыши, а после достижения линии ликвидус резко возникает большое количество зародышей, и далее происходит их рост.

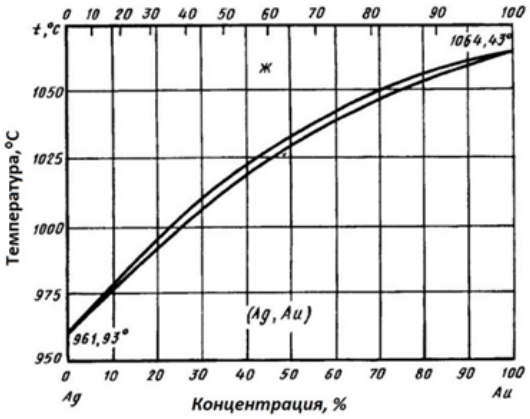


Рис. 2. Диаграмма состояния сплава AgAu

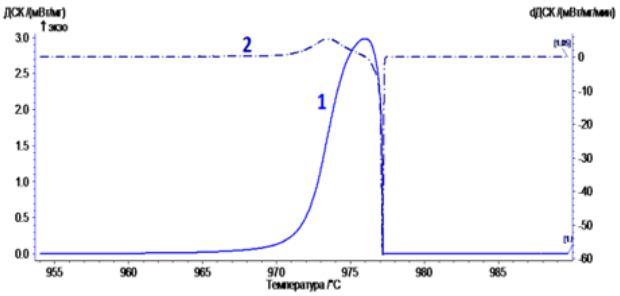


Рис. 3. ДСК-кривая охлаждения сплава AgAu со скоростью охлаждения 5 К/мин. 1- ДСК-кривая охлаждения сплава AgAu, 2 – первая производня ДСК-кривой охлаждения AgAu.

Из полученных результатов видно, что процесс кристаллизации двухкомпонентного сплава III рода с ограниченной растворимостью системы AgAu носит более сложный характер, чего не следует из дифференциального термического анализа.

Соавтор: Л.В. Спивак

Список литературы:

1. Коверда В. П. Кристаллизация. // Большая Российская энциклопедия. 2010. Т. 16. С. 45-53

2. С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. - М.: МИСИС, 2003. — 480 с. — 2000 экз.

АНОМАЛИИ УПРУГИХ И НЕУПРУГИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ Cox(PZT)100-x

Тарасов Д.П.

Россия, «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина», demetriys@mail.ru

Компонентами, исследуемой системы, являются металл Co, испытывающий переход в ферромагнитную фазу ниже 1394 K. Диэлектрическую матрицу формировали на основе известного сегнетоэлектрического соединения $Pb_{0,81}Sr_{0,04}(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{0,15}(Zr_{0,575}Ti_{0,425})O_3$ (PZT), в котором переход в полярную фазу реализуется около 573 K.

Образцы для измерения внутреннего трения (Q^{-1}) и упругого модуля (G) представляли пластины из кремния или ситалла с напыленным на одну из поверхностей композиционным материалом толщиной около 2 mkm. Образцы имели прямоугольную форму размером 5×18×0,4 mm^3. Измерения температурных зависимостей G и Q^{-1} проводили методом затухания изгибных колебаний на частоте около 20 Hz.

Внутреннее трение рассчитывалось по формуле:

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \ln \frac{A_1}{A_N},$$

где N – число колебаний образца при изменении амплитуды от A_1 до A_N.

Внутреннее трение композита определялось путем вычитания из внутреннего трения исследуемого образца внутреннего трения подложки.

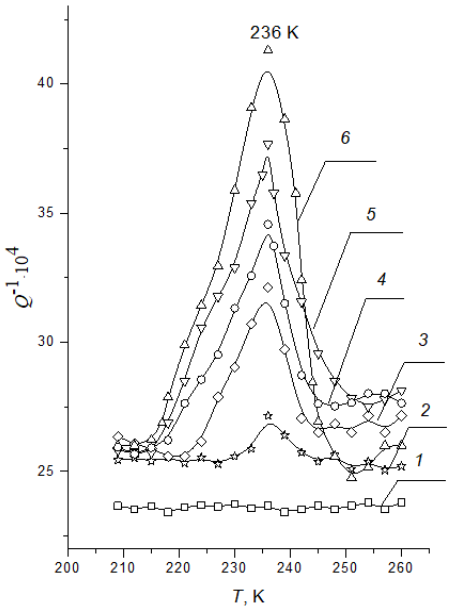
Для измерения частоты колебаний использовался частотомер, показания которого служили для определения относительного модуля упругости:

$$G = \frac{f^2}{f_0^2},$$

где f^2 и f_0^2 - квадрат частоты колебаний образца при текущей и начальной температуре T_0, соответственно.

На кривых Q^{-1}(T), полученных для свежеприготовленных образцов, в окрестностях 236 K обнаружен максимум внутреннего трения. Его высота зависит от объема металлической фракции, и возрастает с увеличением последней (рис. 1). Экспериментально полученным пикам Q^{-1} соответствует смягчение упругого модуля G (рис 2).

Тот факт, что высота пика Q^{-1} растет с увеличением концентрации металлической фазы, свидетельствует о затухании механических колебаний в аморфной структуре металлического сплава $Co_x(PZT)_{100-x}$. Исследования внутреннего трения в сплавах с аморфной структурой показали наличие максимумов в диапазоне низких температур. Природа этого пика связывается с термоактивированной перестройкой атомной структуры аморфной металлической фазы под действием механических напряжений.



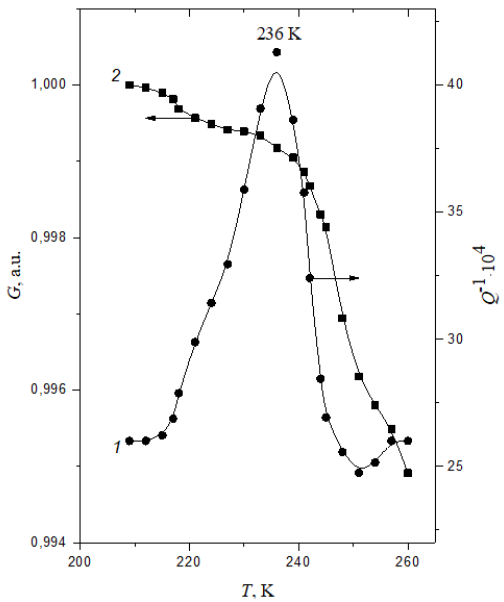


Рис. 2. Температурные зависимости Q^{-1} (кривая 1)

Рис. 1. Температурные зависимости Q^{-1} и G (кривая 2) нанокомпозита $Co_{70}(PZT)_{30}$ нанокомпозитов $Co_x(PZT)_{100-x}$ при различной концентрации металлической фазы x, at. % : 1 – 24, 2 – 30, 3 – 41, 4 – 61, 5 – 65, 6 – 70

Можно предположить, что наблюдаемые в материалах $Co_x(PZT)_{100-x}$ аномалии Q^{-1}, имеют одинаковую природу и связаны с перескоками атомов Co в металлических зернах под действием механических напряжений. В этом случае энергию активации релаксационного процесса можно оценить по формуле Верта:

$$E = kT_m \ln \frac{kT_m}{hf}.$$

Здесь T_m – температура максимума внутреннего трения, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана.

Определенная таким образом по формуле Верта энергия активации, составила 0,4 ± 0,1 eV. Величины энергии активации, определённой по формуле Верта хорошо согласуются с оценками энергии активации упругой релаксации, сделанными по методу полуширины максимума Q^{-1} для соответствующих материалов.

Хорошее совпадение рассчитанных и полученных экспериментально значений энергии активации подтверждают предположение о том, что наблюдаемые максимумы внутреннего трения для всех исследуемых нанокомпозитов связаны с прыжковым движением атомов внутри металлических гранул.

В области температур, лежащей выше обсуждаемых максимумов внутреннего трения, обнаружено монотонное уменьшение модуля G, сопровождающееся ростом механических потерь с повышением температуры.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ У8

Трушникова Е. О.

Россия, Пермский государственный национальный исследовательский университет

В данной статье рассмотрены калориметрические эффекты при эвтектоидном превращении углеродистой стали У8. Исследования проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии – ДСК. Проанализированы особенности изменения ДСК-кривых исследуемой стали.

Железоуглеродистые сплавы – стали и чугуны – важнейшие металлические сплавы современной техники. Диаграмма железо-углерод и представления о превращениях, протекающих в этой системе, достаточно давно известны, со времен исследований Д.К. Чернова. [1 – 4]. Классические диаграммы состояния были построены при помощи метода дифференциального термического анализа. Они позволяют определить лишь начало и конец процесса, но не позволяют определить никаких тепловых эффектов фазовых переходов. Поэтому был применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии.

Есть диаграмма железо-углерод, все к ней привыкли. Она изучается уже примерно 100 лет и поэтому те исследования, которые проводятся с использованием ДСК, применяется для конкретных легированных сталей, для решения технических, технологических задач. Наши эксперименты будут говорить о том, что в диаграмме железо-углерод не все так, как там показано.

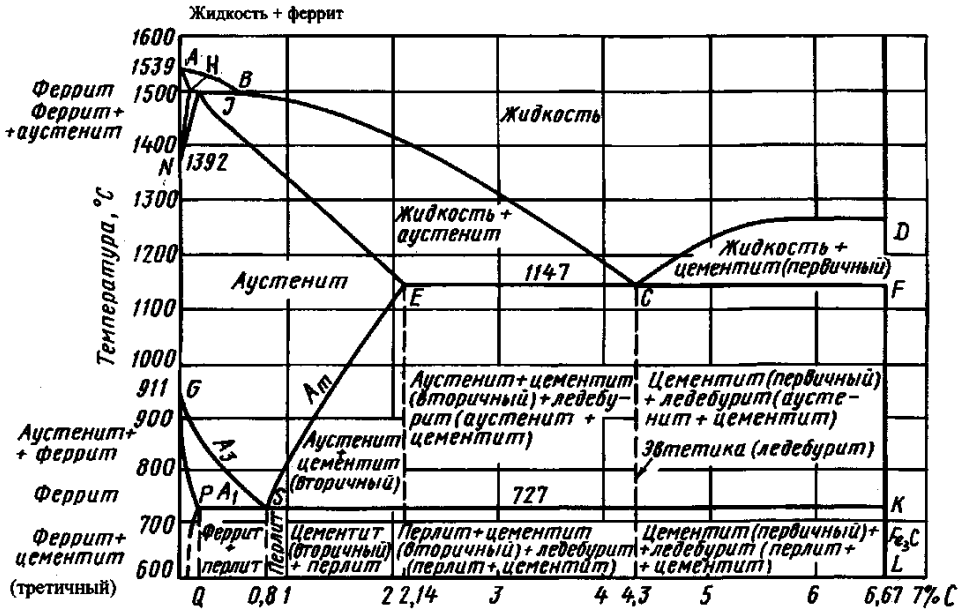


Рис.1. Диаграмма железо-углерод

На рис. 2 представлена установка, на которой производились измерения.

Рис.2. STA 449 Jupiter

Прибор STA 449 C Jupiter® является самым мощной и многозадачной СТА системой для исследования, разработки и определения широкого спектра органических и неорганических материалов.

Нагрев образцов производился со скоростью: 5, 10, 20, 40 К/мин, в атмосфере аргона. Размеры образцов: 3*3мм. Вес: 200-250мг.

Обработка экспериментальных данных по ДСК реализована с помощью программного обеспечения Proteus Analyses и пакета Fityk.

Результаты изменения сигнала ДСК при нагреве и охлаждении стали У8 показаны на рис. 3.

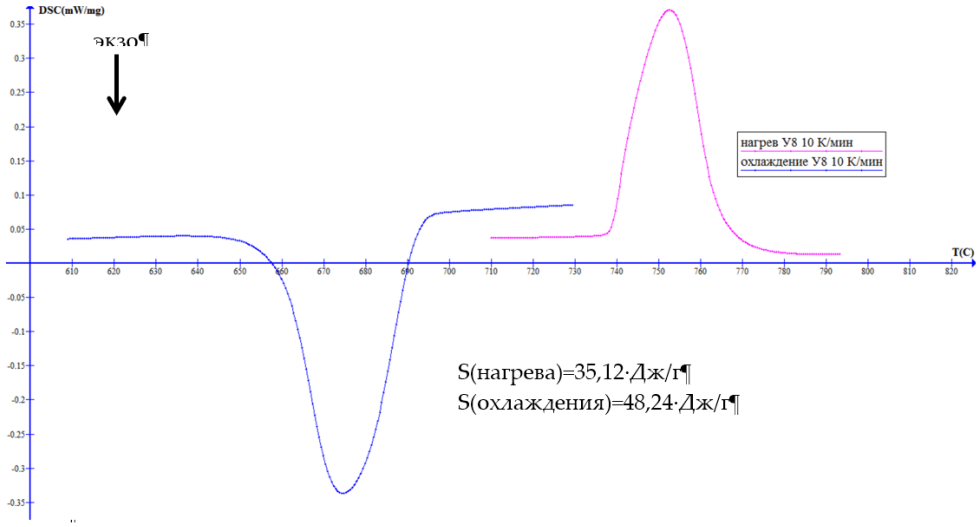


Рис.3. Изменение сигнала ДСК при нагреве и охлаждении стали У8

Из графиков была определена площадь под пиками, и из этого был сделан вывод, что тепловой эффект при нагреве несколько меньше, чем при охлаждении.

Далее мы получили эндотермические и экзотермические пики с помощью программного обеспечения Fitik. И представили их как суперпозицию двух подпиков, как показано на рис.4 при нагреве и на рис.5 при охлаждении. Один подпик лежит во всем температурном интервале, т.е. он описывает процесс, который происходит сначала и до конца, а второй описывает процесс, с чего начинается этот процесс. Мы предполагаем, что процесс начинается с образования кристалла аустенита, а потом уже идет диффузионное насыщение аустенита.

А при охлаждении образование перлита начинается с возникновения кристаллов цементита, а затем уже возникает кристаллы феррита. Это было показано впервые.

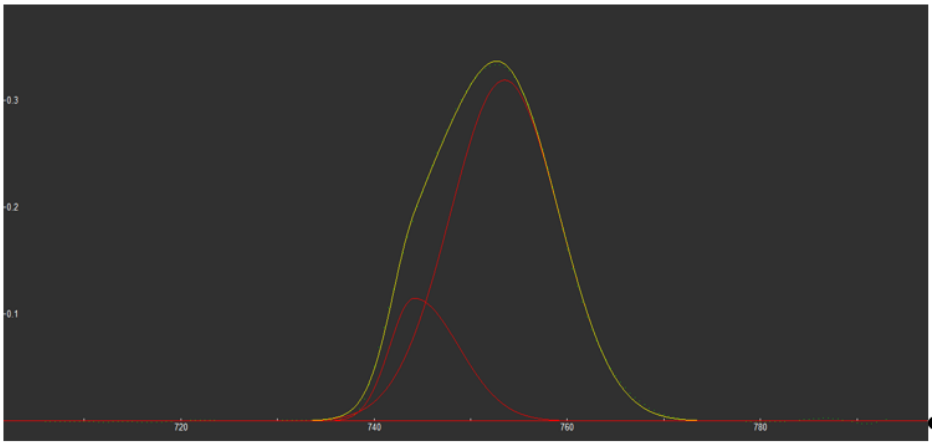


Рис.4. Разложение на подпики в Fitik стали У8 при нагреве со скоростью 10К/мин

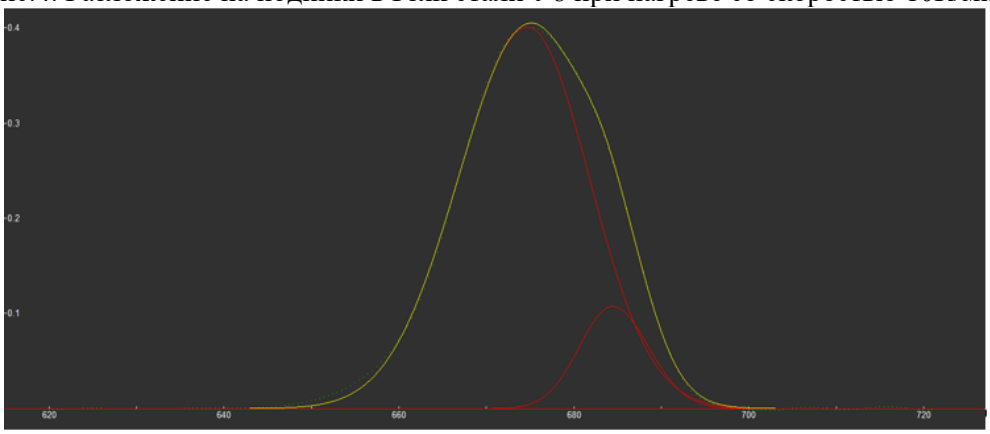


Рис. 5. Разложение на подпики в Fitik стали У8 при охлаждении со скоростью 10К/мин

Также мы проанализировали, как влияет скорость изменения температуры при нагреве (рис.6) и охлаждении (рис.7) стали У8.

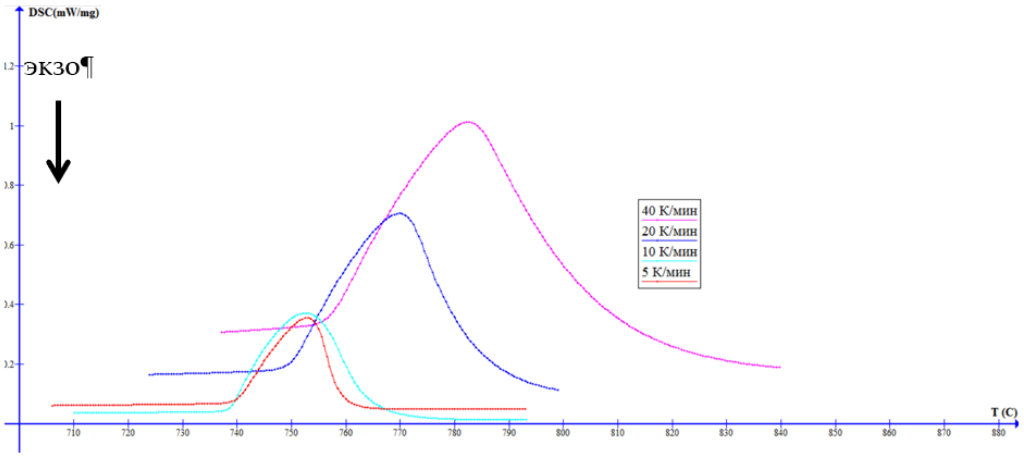


Рис. 6. Скорость изменения температуры при нагреве стали У8

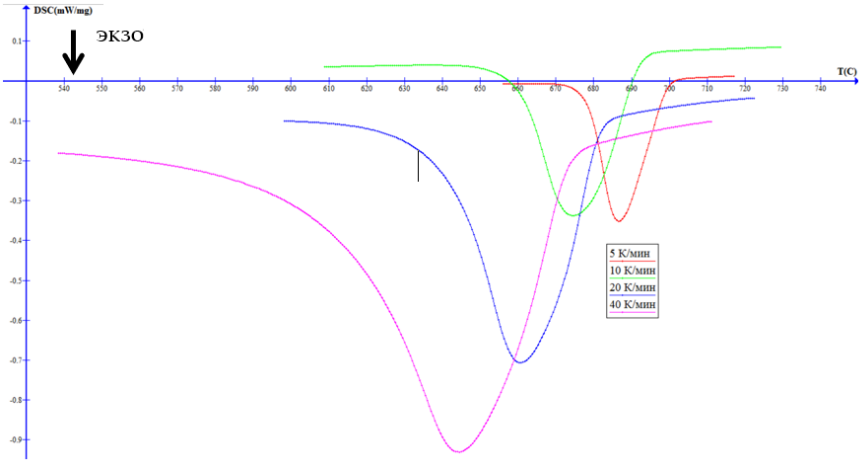


Рис.7. Скорость изменения температуры при охлаждении стали У8

Как видно из рис.6 и рис.7, при нагреве пики смещаются в область более высоких температур, а при охлаждении в область более низких температур.

Также смещение пиков при нагреве позволило определить энергию активации, которая была определена при помощи формулы Киссинджера: $E = -R\frac{\ln\left(\frac{\beta_2}{T_2^2}\right)-\ln\left(\frac{\beta_1}{T_1^2}\right)}{\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}}$, где E-энергия активации, R-универсальная газовая постоянная, β-скорость нагрева, T-температура пика. Энергия активации была определена: $E = (70 \pm 10) * 10$ кДж/моль.

Соавтор: Л. В. Спивак.

Заключения и выводы:

1. Впервые определена энергия активации перлитного превращения

2. Показано, что перлитные превращения описываются двумя механизмами. Раньше считалось, что перлитные превращения – это нонвариантные превращения, т.е. число степеней свободы = 0, и поэтому такое превращение должно описываться одним неразделенным пиком. Это была теория, но как было показано, фактически это не совсем так, и это дополняет традиционное представление перлитного превращения

Список литературы

1. Чернов Д.К. Избранные труды по металлургии и металловедению / Под ред. В.Д. Садовского. М.: Наука, 1983. – 448 с.

2. Дьяченко С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. М.: Металлургия, 1982. – 128 с.

3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов/Перевод с англ. / Под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. Т.1. – М.: Металлургиздат, 1962. – 608 с.

4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Лукьянова О.А.

Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, sokos100@mail.ru

Нитрид кремния широко используется для многих высокотемпературных приложений. Уплотнение и фазовое превращение нитрида кремния происходит в процессе жидкофазного спекания при повышенных температурах. Очевидно, что микроструктура является одним из ключевых факторов, влияющих на механические свойства нитрида кремния. В частности, β-нитрид кремния характеризуется более высокой вязкостью разрушения, за счет возможности «сдерживать» распространение трещин при помощи т.н. «вытянутых» зерен. Таким образом, очевидно, что регулирование скорости фазового превращения в зависимости от выбора типа добавок и метода спекания является важной задачей.

Gazzara и Messier предложили следующее уравнение для расчета количества нитрида кремния [1]:

$$\beta - Si3N4(wt.\%) = \frac{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}}{I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)} + I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}}$$

, где $I_{\beta(101)}$ и $I_{\beta(210)}$ – значение интенсивности для плоскостей (101) и (210) β-Si_3N_4 и $I_{\alpha(102)}$, а $I_{\alpha(201)}$ для (102) и (201) α-Si_3N_4, соответственно. Также Messier описал особенности позитивного влияния оксида магния и негативного влияния оксида иттрия на скорость фазового превращения нитрида кремния [2].

Целью нашей работы является изучение основных принципов влияния различных методов спекания и типов оксидных добавок на интенсивность фазового превращения. Для этого были выбраны такие наиболее часто используемые оксидные добавки, как Al_2O_3-Y_2O_3 и Al_2O_3-MgO. Были рассмотрены такие методы, как кратковременное безнапорное спекание и искровое плазменное спекание.

При изготовлении керамических образцов методом спекания без давления использовался стандартный подход, включающий приготовление шихты, прессование, спекание и конечную механическую обработку. В данной работе для приготовления шихты использовались субмикронные и наноразмерные порошки Si_3N_4, MgO, Al_2O_3 и Y_2O_3 (соотношение по массе: 85 % Si_3N_4 и 15 % Al_2O_3+Y_2O_3, 92 % Si_3N_4 и 8 % Al_2O_3+MgO). Перемешивание порошков осуществлялось с помощью дисковой мельницы Retsch RS-200. Компактирование осуществлялось методом холодного изостатического прессования в эластичных силиконовых пресс-формах с помощью пресса производства фирмы EPSI.Прессование осуществлялось при давлении 200 МПа. Процесс спекания осуществлялся в атмосфере азота (1 атм) в высокотемпературной печи Nabertherm VHT 8/22-GR. Температура спекания подбиралась экспериментально в диапазоне 1500-1800 ºС. Время выдержки подбиралось в интервале –1-2 ч.

Искровое плазменное спекание проводилось при помощи установки Dr. Sinter 2050. Рабочее давление составило 50 МПа, время выдержки было равным 5 мин. Спекание осуществлялось в графитовых пресс-формах.

Известно, что нитрид кремния (Si_3N_4) зачастую встречается в двух полиморфных модификациях (α и β). Обе эти формы гексагональны [3]. Описываемый в нашей работе материал, полученный свободным спеканием с добавлением оксида иттрия и оксида алюминия, характеризовался сложным трехфазным составом, представленным преимущественно сиалоном β-типа, α Si_3N_4 и B-фазой. Так как β-SiAlON является твердым раствором замещения нитрида кремния, то многие свойства сиалона и нитрида кремния близки по значениям. Можно сделать вывод, что наряду с фазовым превращением в рассматриваемом материале также наблюдается диффузионный процесс, который приводит к

формированию сиалона. Увеличение температуры спекания и добавление оксида магния вместо оксида иттрия привело к полному протеканию фазового превращения, доля β нитрида кремния в данном случае составила 100 %. Следует особо отметить, что использование оксида иттрия способствовало интенсификации фазового превращения намного больше, нежели добавление оксида магния в соответствии с результатами РФА для материалов, полученных методом SPS. В частности, количество β-нитрида кремния изменяется от 18 % до 83 % с увеличением температуры SPS от 1550 ° C до 1650 ° C для нитрида кремния с добавлением Al_2O_3-Y_2O_3, в то время как количество β-нитрида кремния для материала с добавлением Al_2O_3-MgO изменялось незначительно (от 11 % до 15 %) при тех же условиях.

Можно сделать вывод, что с помощью выбора метода изготовления, температуры и типа спекающих добавок можно достаточно эффективно «управлять» скоростью фазового превращения нитрида кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 18-79-00246 «Исследование закономерностей влияния различных добавок на комплекс диэлектрических и механических свойств и кинетику жидкофазного спекания перспективных керамических материалов на основе нитрида кремния»). Автор хочет выразить глубокую благодарность своему научному руководителю проф. д.ф-м.н Красильникову Владимиру Владимировичу.

Литература:

1. G P Gazzara and D P Messier "Determination of phase content of Si3N4 by X-ray diffraction analysis", American Ceramic Society Bulletin, vol. 56, 1977, pp. 777-780.

2. D R Messier, F L Riley, R J Brook "The α/β silicon nitride phase transformation", Journal of Materials Science, vol. 13, 1978, pp. 1199-1205

3. V Sarin "On the α-to-β phase transformation in silicon nitride", Materials Science and Engineering: A., vol. 105-106, 1988, pp. 151–159.

СЕКЦИЯ 2 «РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

ПРИМЕНЕНЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аверина А.Е.
Россия, ФГУП «ВИАМ», alena.ev.averina@gmail.com

В процессе службы материалы подвергаются воздействию агрессивных факторов окружающей среды, такими как повышенная температура, влажность, а также солнечного излучения. Что может приводить к отказу работоспособности технических изделий, разрушению зданий и сооружений, повреждению защитных покрытий и материалов по вине процессов деструкции. Замена защитного покрытия проводиться по факту обнаружения повреждений или вздутий, однако конструкционные материалы, такие, как композитные материалы на основе эпоксидной матрицы рассчитаны на весь срок службы изделия. В связи, с чем устойчивость к воздействию климатических факторов является актуальной и важной задачей. Химический состав полимерной матрицы делает основной вклад в стойкость материалов к климатическим факторам и возможность определения климатической стойкости на стадии разработки материала, а также выявление процессов деструкции позволяет определить оптимальной химическое строение. Которое будет в себе сочетать не только высокие прочностные показатели, но и высокую климатическую стойкость.

Эпоксидные смолы – термоусадочные полимеры, которые широко используются в различных красках, покрытиях, адгезивах и медицинских имплантах. Они обладают рядом преимуществ: высокая удельная прочность, химическая устойчивость, деструктивная устойчивость, лёгкость в изготовлении и совместимость с различными наполнителями. Во многих вариантах эксплуатации эпоксиды и композиты на их основе подвержены длительному влиянию различных агрессивных факторов окружающей среды, таких как УФ-излучение, высокая влажность и температура. Внешние факторы оказывают воздействие не только на физические свойства материала, но и на его химический состав. Все это приводит к старению эпоксидной матрицы и деградации ее термомеханических свойств. Управлять свойствами эпоксидов можно за счет варьирования химической природы отвердителя, а также различных добавок, таких как УФ-фильтры и УФ-стабилизаторы.

В настоящее время компьютерное моделирование методами квантовой химии и молекулярной динамики электронной и атомной структур молекулярных и кластерных систем различной сложности получило широкое распространение и стало неотъемлемой частью прикладных и фундаментальных исследований в различных областях науки.

Применение компьютерного моделирования с использованием полноатомных моделей является перспективным и дает возможность оценить изменение химической структуры на атомарном уровне. Такое моделирование позволяет изучить не только зависимость макроскопических характеристик от изменения химической структуры, но и исследовать особенности строения и поведение фрагментов полимерной цепи. Решение подобных вопросов методами компьютерного моделирования представляется весьма актуальным, так как оно дает возможность для комплексного исследования физических свойств эпоксидов при виртуальном дизайне композитов на их основе, предваряющим дорогостоящий синтез и экспериментальное исследование.

Целью данной работы является установление взаимосвязи между химическим строением эпоксидов, их динамическими и структурными свойствами с помощью методов компьютерного моделирования с использованием детальных атомистических моделей. Практическая значимость работы заключается в том, что разработанная в ходе работы методика параметризации сможет быть использована для прогнозирования свойств и климатической стойкости эпоксидов и композитных материалов на их основе. Моделирование на основе атомистических моделей позволит до дорогостоящих этапов химического синтеза и проведения натурных испытаний прогнозировать, как изменение химической структуры влияет на свойства и стойкость эпоксидов к внешним воздействующим факторам.

КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ LiNbO3:Y(0.24):Mg:(0.63 мас.%) И LiNbO3:Y(0.46 мас.%)

Бобрева Л.А.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН», bobreva@chemy.kolasc.net.ru

Кристаллы ниобата лития имеют большой научный интерес и могут быть использованы, как приложения для хранения голографических данных. Но их применение в голографических запоминающих устройствах сильно ограничены вследствие низкой способности сопротивления оптическому повреждению. Процесс легирования часто используется для получения новых или улучшенных характеристик кристалла $LiNbO_3$. Двойное легирование позволяет тонко регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$, степень «возмущения» кислородных октаэдров и получать материалы с более высокой оптической и структурной однородностью [1, 2]. Сопротивление оптическому повреждению в кристалле $LiNbO_3$ возможно увеличить с помощью нефоторефрактивных легирующих примесей, такие как Mg^{2+}, Zn^{2+}, In^{3+}, Sc^{3+}, Hf^{4+}, Zr^{4+} и Sn^{4+}. Количество легирующей примеси зависит от стехиометрии кристалла и валентного состояния легирующего элемента, который сильно подавляет фоторефрактивное повреждение в кристалле $LiNbO_3$. Легирование редкоземельными ионами (RE) позволяет использовать монокристаллы $LiNbO_3$ в качестве лазерных активаторов [3] или активных центров рассеяния в когерентно квантовых оптических экспериментах [4].

Водород, неизбежно присутствующий в кристаллах $LiNbO_3$, выращенных в воздушной атмосфере, образует с легирующим металлом и другими точечными дефектами катионной подрешетки примесные гидроксильные комплексы: V_{Li}^{-}-OH^{-}, Me-OH^{-}, Me-OH-Me, которые заметно влияют на физические характеристики материалов: повышают проводимость, понижают эффект фоторефракции (optical damage) и величину коэрцитивного поля [5-7]. Поскольку протон чувствителен к изменению окружающей среды, изменения полосы поглощения в области валентных колебаний OH^{-}групп может быть использовано для изучения дефектной структуры кристалла

В данной работе в области валентных колебаний OH^{-} групп исследован спектр ИК-поглощения монокристаллов $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg:(0.63 мас.%) и $LiNbO_3$:Y(0.46 мас.%), перспективных в качестве нелинейно-оптических материалов с низким эффектом фоторефракции. Кристаллы $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg:(0.63 мас.%) и $LiNbO_3$:Y(0.46 мас.%), были выращены методом Чохральского по единой технологии, подробно описанной в работе [8], из расплава конгруэнтного состава (48.6 мол.% Li_2O) . Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры ~ 8·7·6 мм^3), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осям X, Y, Z (Z– полярная ось кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

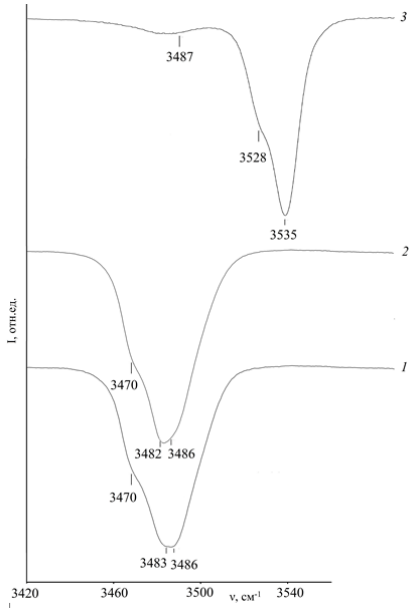


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения монокристаллов ниобата лития в области валентных колебаний OH-групп: 1 - конгруэнтный $LiNbO_3$; 2 - $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg:(0.63 мас.%), 3 - $LiNbO_3$:Y(0.46 мас.%).

На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- групп монокристаллов $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg:(0.63 мас.%) и $LiNbO_3$:Y(0.46 мас.%). В спектре ИК-поглощения кристалла $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg:(0.63 мас.%) в области валентных колебаний OH^-групп проявляется расщепление полосы поглощения на несколько компонентов с частотой 3470 $см^{-1}$, 3483 $см^{-1}$ и 3486 $см^{-1}$ а так же 3482 и 3486 $см^{-1}$, соответственно. Спектр кристалла $LiNbO_3$:Y(0.46 мас.%) существенно (≈ на 50 $см^{-1}$) сдвинут в высокочастотную область и в нем проявляется расщепление полосы поглощения на несколько компонентов одинаковой поляризации с частотами 3487, 3526, 3535 $см^{-1}$.

Наличие расщепления полосы поглощения на несколько компонентов в кристаллах $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg:(0.63 мас.%) и $LiNbO_3$:Y(0.46 мас.%). свидетельствует о разных позициях OH-групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей O-H в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li^+, Nb^{5+}) и легирующими катионами Mg^{2+} и Y^{3+}.

Полосы поглощения с частотами 3483, 3486 $см^{-1}$ 3482 и 3486 $см^{-1}$ указывают на присутствие в кристалле $LiNbO_{3конг.}$, $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg:(0.63 мас.%) комплексных дефектов ($(V_{Li})^-$-OH^-). При низких значениях концентрации легирующей примеси ионы Mg^{2+} практически не влияют на валентные колебаний водородных связей, т.к. Mg_{Li}^+ и H^+ отталкиваются друг от друга из-за положительного заряда.

Сдвиг полос поглощения в высокочастотную область в спектре кристалла $LiNbO_3$:Y(0.46 мас.%) объясняется образованием дефектного комплекса Y_{Nb}^{3+} - OH^-. Поскольку редкоземельные легирующие примеси занимают позиции Nb, в кристаллической решетке кристалла $LiNbO_3$, и отсутствует положительный заряд (по сравнению с идеальной кристаллической решеткой) дефектный центр Y_{Nb}^{3+} притягивает OH^- группы. Таким образом, формируется Y_{Nb}^{3+} - OH^- дефектный комплекс, сходный с дефектными комплексами в кристаллах $LiNbO_3$:Me, легированных нефоторефрактивными примесями выше концентрационного порога. Концентрация протонов в кристалле $LiNbO_3$ колеблется от 10^{18} до 10^{19} $см^{-3}$ [9] и ниже на порядки, чем концентрация редкоземельных примесей в кристалле $LiNbO_3$, таким образом, лишь небольшая часть включенных редкоземельных ионов Y^{3+} участвует в формировании дефектного комплекса. Предполагается, что другая часть редкоземельных ионов занимают позиции Li [5]. OH-центры предпочтительно располагаются рядом с Re_{Nb}^{3+}, как и для кристаллов $LiNbO_3$: Mg [6], поэтому количество Re^{3+} в позициях Nb может оцениваться по тому же порядку, что и содержание OH^- групп в кристаллах $LiNbO_3$.

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

Список литературы:

1. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Изд-во КНЦ РАН. Апатиты 2017. 241 с.

2. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., В.Т.Калинников. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука. 2003. 255 с.

3. Kaminskii A.A. Laser Crystals, 2nd ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany; New York, NY, USA; London, UK; Paris, France; Tokyo, Japan; Hong Kong, China, 1990; pp. 210–212.

4. Sun Y.; Thiel C.W.; Cone R.L.; Equall R.W.; Hutcheson, R.L. Recent progress in developing new rare earth materials for hole burning and coherent transient applications. J. Lumin. **2002**, 98, 281–287

5. Kovács L., Kocsor L., Szaller Z., Hajdara I., Dravecz G., Lengyel K. and Corradi G.// Crystals 2017. V. 7. P. 230

6. Lengyel K.; Péter Á.; Kovács L.; Corradi G.; Pálfalvi L.; Hebling J.; Unferdorben, M.; Dravecz G.; Hajdara I.; Szaller Z. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 1–28.

7. Lengyel K.; Kovács, L.; Péter Á.; Polgár K.; Corradi G.; Baraldi A.; Capelletti R. // Appl. Phys. Lett. 2010. V.96. P.1–3.

8. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. // J. Crystal Grown. 2006. V.291. P.390-397.

9. Kong Y., Xu J., Zhang W., Zhang G. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V.61. P.1331.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ

Бобырева Т.В.
Россия, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»

Практически все промышленные полимерные материалы подвержены негативному воздействию микроорганизмов, среди которых микроскопические плесневые грибы (микромицеты) приносят наибольший вред. Микромицеты имеют развитый ферментативный аппарат, позволяющий разрушать природные полимерные материалы, например, такие как целлюлозу, и ассимилировать продукты их деструкции. Благодаря пластичным адаптационным механизмам они способны приспосабливаться к антропогенным субстратам. Изучение микроскопических грибов, растущих на материалах, является актуальным, так как они могут быть причиной сбоев в работе различной техники [1]. Грибостойкость – один из важных параметров, характеризующих материал. Современная нормативная база включает в себя две неравных группы стандартов, регламентирующих испытания в лабораторных и в натурных условиях. Меньшая группа регламентирует испытания в натурных условиях. Среди отечественных стандартов такие испытания определяет ГОСТ 9.053-75 «Материалы неметаллические и изделия с их применением. Метод испытаний на микробиологическую стойкость в природных условиях в атмосфере». Сущность метода заключается в том, что образцы материалов выдерживаются в условиях комплексного воздействия биотических и абиотических факторов, в условиях имитирующих хранение в неотапливаемых хранилищах, с ограничением доступа прямого солнечного света и свободного проветривания. При оценке пораженности материалов принимается во внимание в первую очередь только внешнее состояние поверхности образцов. Рекомендуемая продолжительность испытаний составляет не менее 18 месяцев, затрагивающая два летних периода [2,3].

Зарубежный стандарт ASTM D3456-86(2008) – общепринятая практика для определения чувствительности лакокрасочных покрытий к микробиологической заражению при натурной экспозиции (ASTM D3456-86(2008). Standard Practice for Determining by Exterior Exposure Tests the Susceptibility of Paint Films to Microbiological Attack) в основном определяет методы подготовки лакокрасочных покрытий, и в общих чертах оговаривает подходы к выставлению в натурных условиях, не регламентируя никаким образом ни время ни условия выставления. Оценка предлагается на основании сравнительных параллельных испытаний стойких и нестойких лакокрасочных покрытий.

Таким образом, современная отечественная и зарубежная методология очень поверхностно регламентирует комплексные натурные испытания с учетом биологической стойкости. Наиболее перспективным подходом, является сочетание подходов, предлагаемых ГОСТ 9.053 – с определенным сроком и условиями экспозиции, и подходом ASTM D3456-86(2008), предполагающим параллельное испытание с контрольными типовыми образцами биологически стойких и нестойких материалов.

При рассмотрении лабораторных методов испытаний, следует отметить, что данная группа методов, позволяет проводить испытания в более сжатые сроки. Их сущность заключается в выдерживании материалов, зараженных спорами микромицетов, в условиях, оптимальных для их развития. В настоящее время основным нормативными документами являются ГОСТ 9.048-89 «ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов» и ГОСТ 9.049-91. «ЕСЗКС. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов». В ходе испытаний материалы заражаются споровой суспензией мицелиальных грибов и выдерживаются при температуре 29 ± 2 °С и относительной влажности более 90%. Минимальная продолжительность испытаний составляет 28 сут. Данные стандарты включает в себя три метода, при которых микромицеты могут расти только на питательных веществах, содержащихся в материале, так и при наличии минеральных и органических загрязнений. Минеральные и органические загрязнения имитируются приготовлением споровой суспензии не на воде, а на соответствующей жидкой питательной среде. При этом в данных методах никак не учитываются ни разность в скорости роста, ни существующий антагонизм между микромицетами.

Аналогом ГОСТ 9.049-91 является стандарт ASTM G21-15 Метод определения стойкости синтетических полимерных материалов к грибам (ASTM G21-15 «Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi»). Общая система испытаний в целом похожа на таковую в ГОСТ 9.049-91, однако есть ряд существенных отличий, одним из которых является использование твердой агаризованной минеральной питательной среды в качестве подложки для

материала (а не инкубация в насыщенном водяным паром воздухе). Споровая суспензия, состоящая не из 8, а из 4 культур микромицетов также наносится из пульверизатора поверх материала.

Так, в нашей работе проводили испытания поливинилхлоридного уплотнителя на грибостойкость согласно трем методам: по ГОСТ 9.049-91 (метод 2), по ASTM G21-15 и по модификации метода ASTM G21-15. По ГОСТ 9.049-91 (метод 2) споровая суспензия была приготовлена в жидкой минеральной питательной среде следующего состава: $NaNO_3$ — 3,0 г; $MgSO_4$ — 0,5 г; NaCl — 0,5 г; $Fe_2(SO_4)_3$ — 0,01 г; K_2HPO_4 — 0,3 г; KH_2PO_4 — 0,7 г; вода дистиллированная — до 1000 $см^3$. По ASTM G21-15 была приготовлена твердая минеральная питательная среда: KH_2PO_4 – 0,7 г; $MgSO_4$ – 0,7 г; NH_4NO_3 — 1,0 г; NaCl — 0,005 г; $Fe_2(SO_4)_3$ — 0,002 г; $ZnSO_4$ — 0,002 г; $MnSO_4$ — 0,001 г; K_2HPO_4 — 0,7 г; агар — 15,0 г; вода дистиллированная — до 1000 $см^{3.}$

Модификация ASTM G21-15 состояла в том, что питательная среда была приготовлена по составу ГОСТ 9.049-91, но при этом была твердой, как в ASTM G21-15. Все испытания проводились в пятикратной повторности. Инкубация проводилась в течение 28 суток, при температуре 28 °С и относительной влажности 85%.

Грибостойкость данного поливинилхлоридного уплотнителя в испытаниях по ASTM G21-15 была оценена в 1 балл, то есть под микроскопом виден незначительно развитый мицелий. В испытаниях по ASTM G21-15 грибостойкость герметика была значительно хуже — наблюдаемый рост на образцах составил максимальных 4 балла (интенсивный рост от 60% до полного покрытия). В модифицированном методе наблюдаемый рост также был интенсивным и оценивался в максимальные 4 балла по шкале, приведенной в ASTM G21-15.

Такая большая разница в результатах, по-видимому, объясняется тем, что по методике, предложенной ASTM G21-15, из-за использования твердой минеральной питательной среды микромицеты обеспечены постоянным источником минеральных солей, которых на единицу площади испытуемого материала приходится гораздо больше, нежели при нанесении жидкой питательной среды. Различий в результатах, полученных при испытаниях герметика по ASTM G21-15 и модифицированной методике, не наблюдается. Это может объясняться тем, что различия в составе питательных сред незначительны для роста и развития мицелиальных грибов.

Открытым остается вопрос, касающийся методов оценки грибостойкости материалов. Оба стандарта и ГОСТ 9.049-91, и ASTM G21-15 оценивают рост микромицетов визуально, что не является достаточно точным. Более объективными являются различные биохимические методы, а также методы, основанные на определении физико-химических характеристик.

Соавтор: Г.М. Бухарев

Список использованной литературы:

1. Лаптев А.Б., Бухарев Г.М., Яковенко Т.В., Бобырева Т.В. Роль оценки биологического фактора в обеспечении безопасной эксплуатации сложных технических систем в течение жизненного цикла. Сб. трудов научно-технической конференции «Климат-2017», Геленджик. 2017. Электронное издание. 6 с.

2. Полякова А.В., Кривушина А.А, Горяшник Ю.С., Яковенко Т.В. Защита авиационных материалов от микробиологического поражения // Новости материаловедения. Наука и техника, 2013. №3. С. 1-9.

3. Смирнов В.Ф., Смирнова О.Н., Мочалова А.Е., Захарова Е.А., Аникина Н.А. Изучение биодеградации микромицетами композиций на основе поливинилхлорида и природных полимеров. Материалы IV съезда микологов России «Современная микология в России». М., 2017. Т.6. С. 428-429.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПОЗИТА PETN – Ni

Газенаур Н.В.

Россия, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», kriger@kemsu.ru

Работа продолжает цикл исследования микроочаговой модели теплового взрыва и посвящена исследованию закономерностей взрывного разложения композитов PETN с наночастицами никеля при варьировании длительности инициирующего импульса. Для каждой длительности импульса определен оптимальный радиус наночастицы, при котором критическая плотность энергии минимальна. Получены аналитические зависимости этих параметров от длительности импульса. Результаты необходимы для оптимизации состава капсюля оптического детонатора.

Опасность проведения взрывных работ в горной и добывающей промышленности подводит нас к скорейшему использованию более современных систем инициирования – оптических, в основе которых лежит капсюль оптического детонатора. Однако у этого способа есть и минус – существенная зависимость оптимального параметра состава оптического детонатора от длительности импульса его инициирующего. Для решения этой проблемы в работах нашей лаборатории [1] был разработан и апробирован композит на основе PETN (вторичное взрывчатое вещество пентаэритриттетранитрат) и наночастиц металлов, который избирательно чувствителен к лазерному излучению. Такой состав позволяет добиться практически нейтрального отклика к воздействию широкого спектра внешних условий, в первую очередь, к удару, нагреву, электрической искре, в то же время сохраняется повышенная чувствительность к лазерному импульсному излучению.

Основной характеристикой процесса, которую необходимо оптимизировать при проектировании оптического детонатора, является критическая плотность энергии инициирования. На рис. 1 представлены рассчитанные по микроочаговой модели (1-2) зависимости критической плотности энергии инициирования взрывного разложения PETN от радиуса включений наночастиц никеля при следующих длительностях импульса 12 нс, 14 нс, 20 нс и 30 нс. Длительности импульсов 12 нс и 14 нс соответствуют второй и основной гармоникам неодимового лазера, используемого в настоящее время в экспериментальных исследованиях [2]. Длительности в 20 нс и 30 нс выбраны в связи с их использованием для исследования закономерностей инициирования взрывного разложения ВВ десять лет назад [3].

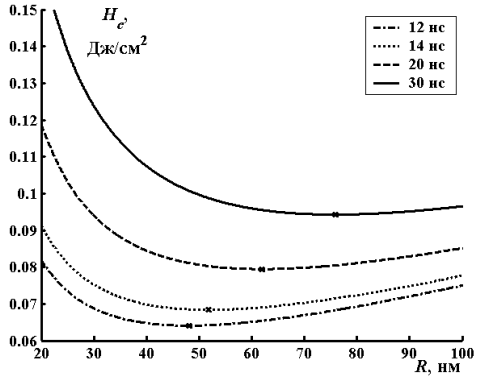


Рис. 1. Рассчитанные зависимости критической плотности энергии PETN от радиуса включений никеля при длительностях импульса, указанных в легенде.

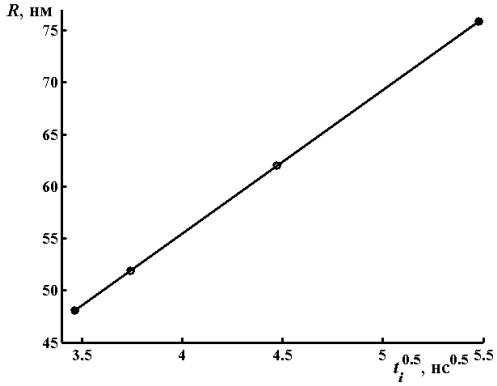


Рис. 2. Рассчитанная зависимость оптимального радиуса наночастиц никеля в PETN от длительности импульса в спрямляющих координатах уравнения (3), точки – расчет, прямая линия – аппроксимация при AR = 13.815 нм/нс$^{0.5}$.

Анализируя зависимости, представленные на рис. 1 мы делаем вывод об их подобии: представленные зависимости не пересекаются, имеют очевидные геометрические и энергетические масштабы (Rmin и Hmin). Нормируя рассчитанные зависимости Hc(R) на Rmin по абсциссе и на Hmin по ординате получаем единую характеристическую зависимость, когда четыре кривые в координатах Hc/Hmin и R/Rmin совпадают между собой со среднеквадратичным отклонением менее 0.01 %.

Рассмотрим, как изменяются координаты минимума зависимости Hc(R) с изменением длительности импульса. Если для расчета критерия инициирования для заданной длительности импульса и радиуса наночастиц требуется определение положения минимума этой зависимости, то решение этой задачи с использованием характеристической кривой становится существенно сложнее.

На рис. 2 представлена рассчитанная зависимость минимального критерия инициирования композитов PETN – наночастицы никеля от длительности импульса в спрямляющих координатах, точки – расчет, прямая линия – аппроксимация при A_R = 13.815 нм/нс$^{0.5}$.

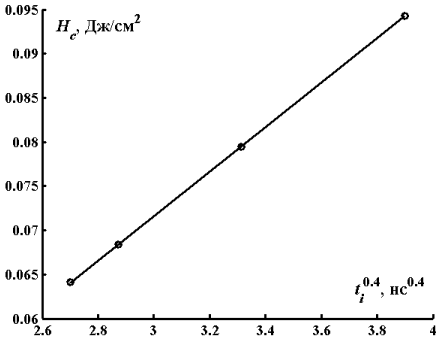


Рис. 3. Рассчитанная зависимость минимального критерия инициирования взрывного разложения композитов на основе PETN с наночастицами никеля от длительности импульса в спрямляющих координатах, точки – расчет, прямая линия – аппроксимация при АН = 21.613 мДж/(см^{2}с$^{0.4}$).

Однако наиболее важной является возможность упрощенной оценки минимальной критической плотности энергии. На рис. 3 мы видим рассчитанную зависимость минимального критерия инициирования взрывного разложения композитов на основе PETN с наночастицами никеля от длительности импульса в спрямляющих координатах, точки – расчет, прямая линия – аппроксимация при АН = 21.613 мДж/(см^{2}с$^{0.4}$). Высокая точность выполнения выражений (3) для зависимости Hc(R) в безразмерных координатах в исследуемом диапазоне длительностей импульса является основанием для возможности существенного упрощения расчета зависимостей критериев инициирования от радиуса и длительности импульса и позволяет оптимизировать на этой основе состав оптического детонатора. Автор выражает благодарность научному руководителю профессору А. В. Каленскому.

Информационные источники:

1. Ананьева М.В. Перспективные составы для капсюля оптического детонатора / М.В. Ананьева, А.А. Звеков, И.Ю. Зыков, А.В. Каленский, А.П. Никитин// Перспективные материалы. 2014. №7. С. 5-12.

2. Адуев Б.П. Закономерности инициирования цепного и теплового взрыва энергетических материалов импульсным лазерным излучением // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 11. С. 26-36.

3. Ципилев В.П. Стенд для исследования кинетики взрывного разложения конденсированных сред при воздействии импульсов лазерного излучения / В.П Ципилев // Известия ТПУ. 2003. Т. 306. № 4. С. 99-103.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ОКСИДА МЕДИ

Галкина В.В.

Россия, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», kriger@kemsu.ru

Работа посвящена сравнению зависимостей факторов эффективности поглощения наночастиц меди и оксида меди при варьировании их радиуса и показателя преломления матрицы. При окислении наночастиц меди изменяются их оптические свойства, что может быть использовано для создания методики неразрушающего контроля исполнительных устройств с наночастицами меди.

Наночастицы металлов и их оксидов обладают рядом необычных физических и химических свойств, которые могут существенно отличаются от свойств макрообразцов. Так химическая активность металлов в наноразмерном состоянии значительно выше, чем в массивном. Так медь в виде порошка является катализатором низкотемпературного окисления и легко сама окисляется на воздухе. В некоторых устройствах (катализаторах) это обстоятельство является позитивным, однако в большинстве случаем, избыточная химическая активность сокращает сроки эксплуатации изделия и даже является существенным ограничителем применение наночастиц металлов в исполнительных устройствах, например, оптическом детонаторе. Актуальность поиска перспективного материала для оптического детонатора заключается в необходимости кардинального снижения опасности техногенных катастроф при проведении взрывных работ в строительстве и горной промышленности [1]. Необходимым этапом создания оптических детонаторов является разработка методики их неразрушающего контроля. Для этого определим влияние окисления и деградации матрицы на

оптические свойства наночастиц меди и его оксида. Цель работы заключается в оценке возможности определения качества наночастиц относительно окисления при изменении показателя преломления матрицы методами неразрушающего контроля. Для этого необходимо определить и сравнить зависимости оптических свойств наночастиц меди и оксида меди при варьировании радиуса наночастиц и показателя преломления матрицы.

В работе применена методика расчета оптических свойств наночастиц по теории Ми [2]. Для поглощающих свет наночастиц основным параметром является комплексный показатель преломления (mi). Учет физических свойств матрицы осуществляется с помощью показателя преломления. Для решения задачи работы возьмем длину волны второй гармоники неодимового лазера. Вблизи длины волны 532 нм в наночастицах меди в матрицах с показателями преломления около 1.5 поглощение света проходит по механизму плазмонного поглощения, что сопровождается резким повышением фактора эффективности поглощения, сечение поглощения существенно превышает геометрическое. Это важно для создания экономичных капсюлей оптических детонаторов, так как необходимая для инициирования взрывного разложения плотность энергии обратно пропорциональна фактору эффективности поглощения [1]. Для наночастиц оксида меди и меди использованы значения комплексного показателя преломления на длине волны 532 нм (вторая гармоника неодимового лазера) mi = 3.1138–0.2358i [3] и mi = 0.8644–2.4076i [3]. Показатель преломления матрицы в настоящих расчетах варьировался от 1 до 2. Показатель преломления равный 1 соответствует вакууму, 1.5 – гексогену (вторичное взрывчатое вещество (ВВ)). Значение 1.75 – это показатель преломления азида свинца (инициирующее ВВ). Показателем преломления 2 обладает инициирующее ВВ – азид серебра, на базе которого создан капсюль оптического детонатора.

В работе рассчитаны зависимости факторов эффективности поглощения наночастиц меди и ее оксида от радиусов наночастиц при нескольких значениях показателя преломления. Мы должны определить различия в закономерностях для дальнейшего использования результатов для формулировки методики неразрушающего контроля композитов на основе прозрачной матрицы и наночастиц меди относительно фиксирования окисления наночастицы до оксида. Очевидная разница прослеживается в амплитуде экстремумов рассчитываемых зависимостей при разных показателях преломления матрицы. При показателях преломления 1 и 1.5 амплитуда локальных экстремумов более выраженная, чем при показателях преломления 1.75 и 2.

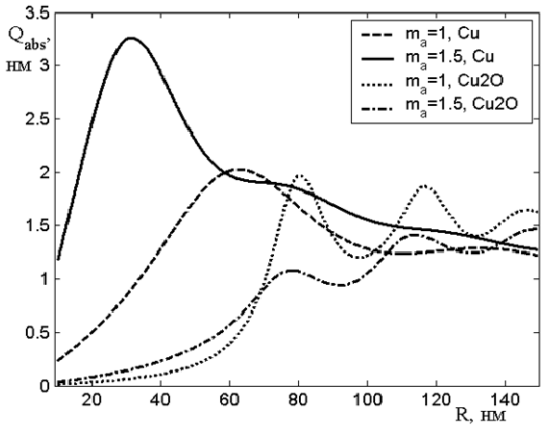


Рис. 1. Рассчитанные зависимости факторов эффективности поглощения сферических наночастиц меди (сплошная и штриховая линии) и оксида меди I (пунктир и штрихпунктир) в прозрачных матрицах с показателями преломления 1 и 1.5 на длине волны второй гармоники неодимового лазера.

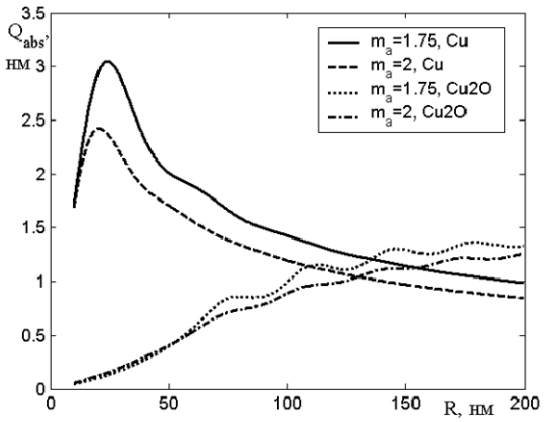


Рис. 2. Рассчитанные зависимости факторов эффективности поглощения наночастиц меди (сплошная и штриховая) и оксида меди I (пунктир и штрих пунктир) в прозрачных матрицах с показателями преломления матриц 1.75 и 2.

На рис. 1 представлены зависимости $Q_{abs}(R)$ для наночастиц оксида меди и меди в матрицах со значениями показателя преломления 1 и 1.5. Зависимости $Q_{abs}(R)$ для различных наночастиц существенно различаются как по характеру зависимости, так и по влиянию показателя преломления матрицы на координаты экстремумов зависимостей. Исследуемая зависимость для большинства наночастиц металлов имеет ярко выраженный максимум, а положение смещается в сторону меньших

радиусов. Для наночастиц меди в вакууме координаты максимума составили: Qabs(max) = 2.026 при радиусе 62.9 нм, в гексогене Qabs(max) = 3.26 при радиусе 31.6 нм. Амплитуда выросла в 1.5 раза, радиус оптимальной для поглощения наночастицы уменьшился практически в 2 раза.

Рисунок 2 представляет зависимость $Q_{abs}(R)$ для наночастиц оксида меди и меди в матрицах со значениями показателя преломления 1.75 и 2, на длине волны 532 нм. Соотношение $Q_{abs}(R)$ для исследованных материалов имеют значительные различия не только по характеру зависимости, но и по влиянию показателя преломления матрицы на координаты экстремумов зависимостей. Для наночастиц меди в азиде свинца координаты максимума составили: Qabs(max) = 3.05 при радиусе 24.2 нм, в инициирующем взрывчатом веществе Qabs(max) = 2.42 при радиусе 20.9 нм. Амплитуда уменьшилась в 0.79 раза, радиус оптимальной для поглощения наночастицы уменьшился практически на 20 %, что сопоставимо с изменением показателей преломления (2 и 1.75). Вывод: во всем исследованном диапазоне показателей преломления матрицы окисление наночастиц меди приводит к существенным изменениям их оптических свойств, что может быть использовано для создания методики неразрушающего контроля исполнительных устройств на основе наночастиц меди.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф-м.н., профессору А.В. Каленскому. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (НИР № 3.5363.2017/8.9).

Информационные источники:

1. Каленский А.В., Звеков А.А. Наноматериалы на основе прозрачной матрицы и наночастиц меди // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13. № 3. С. 397-402.

2. Каленский А.В., Звеков А.А., Никитин А.П., Ананьева М.В., Адуев Б.П. Особенности плазмонного резонанса в наночастицах различных металлов // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 6. С. 1012-1021.

3. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids II // Academic Press, 1998. 1096 p.

РАСЧЕТ КОНСТАНТ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ ОКСИДОВ МАРГАНЦА ПО ДАННЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ

Годунов Е.Б.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН;Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет», gen225@mail.ru

С теоретической и практической точкой зрения на сегодняшний день актуальным является изучение поверхностных свойств полученных оксидов металлов, а также полупроводников и твердых диэлектриков [1–3] для понимания природы и механизма процессов, протекающих на поверхности твердого тела. Изучение кислотно-основных свойств поверхности оксидным материалов позволяет определить характеристики, которые регулируют протекание кинетических и адсорбционных процессов на границе оксид – электролит. Используя методы потенциометрического титрования с учетом строения двойного электрического слоя (далее – ДЭС) суспензий оксидных материалов можно рассчитать константы кислотно-основных равновесий, устанавливающиеся на границе оксид – электролит [1–3].

Цель работы заключалась в выявлении кислотно-основных и адсорбционных свойств поверхности оксидов марганца и выяснении влияния на поверхностные свойства исследуемых соединений состава оксида марганца.

Экспериментально исследованы кислотно-основные характеристики полученных оксидов марганца разного состава по кривым потенциометрического титрования суспензии оксида марганца, HCl и фонового электролита KNO_3 раствором гидроксида калия (KOH) по методике [3]. При расчете использовали уравнения кривых титрования фонового электролита и суспензии оксидов марганца [4]. Из полученных данных, используя зависимость заряда поверхности оксида (q_0) от величины pH раствора, рассчитаны константы кислотно-основных равновесий (pK^0_1–pK^0_4) и величины pH точки нулевого заряда (далее – $pH_{тнз}$) для оксидов марганца.

Из полученных нами экспериментальных данных и их анализом доказано существование на границе оксид – электролит существование четырех кислотно-основных равновесий (1–8), описываемые уравнениями [3]:

$$\equiv \mathrm{Mn-OH}^{+}_{2,s} \leftrightarrow \equiv \mathrm{Mn-OH}^{0}_{s} + \mathrm{H}^{+}, \quad (1)$$

$$K_1 = K_1^0 \exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right] = \frac{[\equiv \mathrm{Mn-OH}^{0}_{s}][\mathrm{H}^{+}]}{[\equiv \mathrm{Mn-OH}^{+}_{2,s}]}; \quad (2)$$

$$\equiv \mathrm{Mn-OH}^{0}_{s} \leftrightarrow \equiv \mathrm{Mn-O}^{-}_{s} + \mathrm{H}^{+}, \quad (3)$$

$$K_2 = K_2^0 \exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right] = \frac{[\equiv \mathrm{Mn-O}^{-}_{s}][\mathrm{H}^{+}]}{[\equiv \mathrm{Mn-OH}^{0}_{s}]}; \quad (4)$$

$$\equiv \mathrm{Mn-OH}^{+}_{2}...\mathrm{An}^{-}_{s} \leftrightarrow \equiv \mathrm{Mn-OH}^{0}_{s} + \mathrm{An}^{-} + \mathrm{H}^{+}, \quad (5)$$

$$K_3 = K_3^0 \exp\left[\frac{q_0 F}{K_{01} RT}\right] = \frac{[\equiv \mathrm{Mn-OH}^{0}_{s}][\mathrm{H}^{+}][\mathrm{An}^{-}]}{[\equiv \mathrm{Mn-OH}^{+}_{2}...\mathrm{An}^{-}_{s}]}; \quad (6)$$

$$\equiv \mathrm{Mn-OH}^{0}_{s} + \mathrm{Kt}^{+} \leftrightarrow \equiv \mathrm{Mn-O}^{-}...\mathrm{Kt}^{+}_{s} + \mathrm{H}^{+}, \quad (7)$$

$$K_4 = K_4^0 \exp\left[\frac{q_0 F}{K_{01} RT}\right] = \frac{[\equiv \mathrm{Mn-O}^{-}...\mathrm{Kt}^{+}_{s}][\mathrm{H}^{+}]}{[\equiv \mathrm{Mn-OH}^{0}_{s}][\mathrm{Kt}^{+}]}; \quad (8)$$

$$N_s = [\equiv \mathrm{Mn-OH}^{0}_{s}] + [\equiv \mathrm{Mn-OH}^{+}_{2,s}] + [\equiv \mathrm{Mn-OH}^{+}_{2}...\mathrm{An}^{-}_{s}] + \\ + [\equiv \mathrm{Mn-O}^{-}...\mathrm{Kt}^{+}_{s}] + [\equiv \mathrm{Mn-O}^{-}_{s}], \quad (9)$$

где N_s – суммарная концентрация адсорбционных центров; φ_0 – потенциал ионной части ДЭС; $[H^+]$ – концентрация ионов водорода в растворе; $[Kt^+]$ – концентрация катионов в растворе; $[An^-]$ – концентрация анионов в растворе; $[\equiv Mn–OH^0_s]$ – концентрация незанятой поверхности; $[\equiv Mn–OH^+_{2,s}]$, $[\equiv Mn–OH^+_2…An^-]$, $[\equiv Mn–O^-_s]$, $[\equiv Mn–O^-…Kt^+]$ – поверхностные концентрации адсорбированных частиц.

Константы равновесия рассчитаны с помощью уравнения (10) расчет которых основан на сопоставлении экспериментальных данных зависимостей q_0–pH и теоретических значений заряда.

$$q_0 = -N_s F \frac{\frac{K_1^0 C}{K_3^0}\mathrm{sh}\left(\frac{q_0 F}{K_{01} RT} + \ln\left(\frac{[\mathrm{H}_0^+]}{[\mathrm{H}^+]}\right)\right) + \mathrm{sh}\left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln\left(\frac{[\mathrm{H}_0^+]}{[\mathrm{H}^+]}\right)\right)}{\frac{K_1^0 C}{K_3^0}\mathrm{ch}\left(\frac{q_0 F}{K_{01} RT} + \ln\left(\frac{[\mathrm{H}_0^+]}{[\mathrm{H}^+]}\right)\right) + \mathrm{ch}\left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln\left(\frac{[\mathrm{H}_0^+]}{[\mathrm{H}^+]}\right)\right) + \frac{K_1^0}{2[\mathrm{H}_0^+]}}, \quad (10)$$

где $[H^+_0]$ – поверхностная концентрация ионов водорода в объеме раствора при значении pH, отвечающей pH точке нулевого заряда, моль·л$^{-1}$; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; $[H^+_0] = 10^{-pH_{тнз}}$; $[H^+] = 10^{-pH}$; $\varphi_0 = 0{,}059\cdot(pH_{тнз} – pH)$; $C = [Kt^+] = [An^-]$.

Варьируя значениями констант кислотно-основных равновесий, добивались совпадения экспериментальных данных (в виде точек) с теоретически рассчитанными (в виде линий) в программе MathCad получены данные, представленные в таблице, анализ которых показал, что наиболее выражены кислотные свойства у MnO_2.

Таблица – Константы кислотно-основных равновесий и $pH_{тнз}$ для оксидов марганца

Оксид марганца	$pK^0_1 \pm 0{,}02$	$pK^0_2 \pm 0{,}02$	$pK^0_3 \pm 0{,}02$	$pK^0_4 \pm 0{,}02$	$pH_{тнз} \pm 0{,}02$
MnO	9,00	13,00	10,50	11,00	10,50
Mn_3O_4	7,50	12,00	9,00	10,50	9,75
Mn_2O_3	6,40	10,80	7,70	9,50	8,60
MnO_2	0,60	4,30	1,65	3,25	2,45

Результаты исследования поверхностных свойств оксидов марганца разного состава позволяют сделать следующие выводы:

1. Экспериментальные зависимости заряда поверхности оксида марганца разного состава от величины $pH_{тнз}$ раствора показали, что при $pH < pH_{тнз}$ – поверхность положительно заряжена (за счет адсорбции ионов H^+), при $pH > pH_{тнз}$ – отрицательно (из-за преобладания адсорбции OH^-).

2. Полученные значения констант кислотно-основного равновесий позволяют рассчитать распределение поверхностных частиц на поверхности оксидов марганца разного состава ($MnOH^+_{2,s}$, $MnOH^0_s$, MnO^-_s, $MnO^-...Kt^+_s$, $MnOH^+_2...An^-_s$) при взаимодействии с растворами электролитов [1–3].

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность за оказанное содействие, ценные советы, помощь в проведении, поддержке и обсуждении полученных результатов научным руководителям член-корреспонденту РАН, доктору химических наук Изотову Александру Дмитриевичу и доктору химических наук, профессору Горичеву Игорю Георгиевичу.

Список литературы:

1. Godunov, E. B. Reactions of Manganese Oxides with Sulfuric Acid Solutions Studied by Kinetic and Electrochemical Methods / E. B. Godunov, A. D. Izotov, I. G. Gorichev // Inorganic Materials, 2017. – V. 53, N 8. – P. 831–837.

2. Godunov, E. B. Effect of Ethanedioic Acid Additives on the Dissolution of Manganese Oxides in Sulfuric Acid Solutions / E. B. Godunov, A. D. Izotov, I. G. Gorichev // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018. – V. 63, N 3. – P. 314–318.

3. Godunov, E. B. Influence of Oxalic Acid on the Dissolution Kinetics of Manganese Oxide / E. B. Godunov, I. V. Artamonova, I. G. Gorichev, Yu. A. Lainer // Russian Metallurgy (Metally), 2012. – V. 2012, N 11. – P. 935–941.

РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКИ «ВИХРЬ» НА ОСНОВЕ Z-ПИНЧ ЭФФЕКТА

Демин А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, casha@bk.ru

Одной из актуальнейших проблем современной термоядерной энергетики является разработка материалов для наиболее энергонагруженных узлов термоядерного реактора. Для моделирования радиационно-термических условий в камере реактора типа ТОКАМАК с целью тестирования кандидатных материалов первой стенки, дивертора и других узлов, контактирующих с высокотемпературной плазмой, представляется перспективным использование установок «Плазменный фокус». Плазменный фокус (ПФ) принадлежит к типу устройств, использующих «пинч -эффект» т.е. сжатие плазмы магнитным полем токами мегаамперного уровня, протекающими при электрическом разряде через газ. Использовании в ПФ в качестве рабочего газа изотопов водорода позволяет получить импульсные потоки плотной высокотемпературной плазмы и высокоэнергетических ионов близкие по составу и энергетическим параметрам к радиационным нагрузкам на материалы термоядерного реактора в режимах срыва плазмы и других нестационарных воздействий. Для исследования материалов при импульсном плазменно-ионном воздействии такого типа в «Лаборатории «Воздействия Излучений на Металлы» ИМЕТ РАН разработана и создана оригинальная установка ПФ «Вихрь» (рис. 1.) с полусферическим электродом и энергетикой 1-3 кДж.

ПФ «Вихрь», включает в себя следующие основные системы:

Рис. 1. Фотография установки плазменный фокус «Вихрь» в сборе слева, во время импульса справа.

Вакуумная часть - форвакуумный и турбомолекулярный насос, система перекрытия и напуска рабочего газа с цифровыми манометрами; Накопление и коммутация энергии- высоковольтный источник до 15 кВ, 4 конденсатора по 20 кВ 7.5 мкФ, 4 импульсных тиратрона с водородным наполнением и системой поджига; Системы управления и контроля, для работы с установкой нашим коллективом было написано программное обеспечение и собрана плата управления, с целью свести все управление к одному персональному компьютеру (ПК) (Рис. 2.).

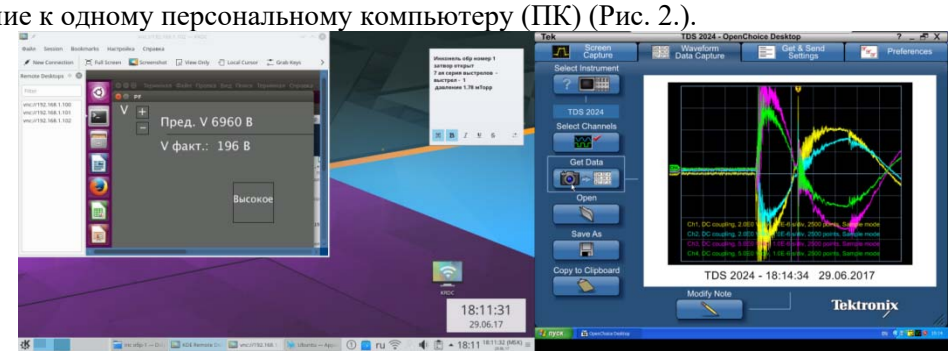


Рис. 2. ПК управления, снимок экрана, слева регулировка зарядного напряжения, его подача на конденсаторы и фактическое напряжение на конденсаторах, слева производная тока при импульсе.

«Вихрь» способен генерировать плазму с температурой порядка 1КэВ и плотностью мощности до 10^{9} — 10^{10} Вт/см^2 длительностью 50-100 нс, быстрые ионы с энергией до 100 КэВ и плотностью мощности до 10^{10} — 10^{11} Вт/см^2 длительностью 10-50 нс, рентгеновское излучение, а в случае использования в качестве рабочего газа дейтерия — нейтроны. Регулировка плотности мощности осуществляется с помощью изменения энергозапаса установки путем подбора напряжение и давления рабочего газа, а также изменением расстояния от источника излучения (плазменного диода) до исследуемого образца

На плазменном фокусе «Вихрь» уже проведен ряд работ по облучению образцов сплава инконель-718 и монокристалла кремния.

Работа проводилась в рамках хоздоговора, в котором была поставлена задача исследования поведения сплава Инконель при воздействии импульсных ионно-плазменных потоков с плотностью энергии вблизи порога плавления материала. Облучение образцов Инконель-718 показало что при реализованныых параметрах (рабочий газ гелий, плотность мощности $q = 10^7$ Вт/см^2 и длительности импульса пучково-плазменного воздействия $\tau \approx 100$ нс,) облучения сплава мощными потоками ионов гелия и высокотемпературной гелиевой плазмы каждый импульсный разряд в камере ПФ приводит к сильному радиационно-термическому воздействию на материал, при котором в тонком поверхностном слое (толщиной ~ 50 - 100 нм) происходит резкий скачок температуры до значений ~ 800 - 1200^{0}С с последующим быстрым охлаждением (закалкой). Наблюдается изменение структурного состояния облученного поверхностного слоя сопровождается увеличением размеров микропор и выделением на поверхности светлых микровключений, представляющих собой, по-видимому, сложный карбид ниобия, содержащий, кроме Nb, также другие элементы сплава (Ni, Cr, Ti, Fe, Mo). Кроме того, рассматриваемое пучково-плазменное воздействие приводит к некоторому перераспределению элементов сплава, небольшому снижению

микротвердости в тонком поверхностном слое и, соответственно, к его разупрочнению. Указанные изменения характеристик сплава определяются оплавлением облученной поверхности в локальных участках, частичным распылением ее твердофазных областей, а также процессом рекристаллизации, происходящим в приповерхностном слое в процессе импульсного нагрева при каждом пучково-плазменном энергетическом воздействии.

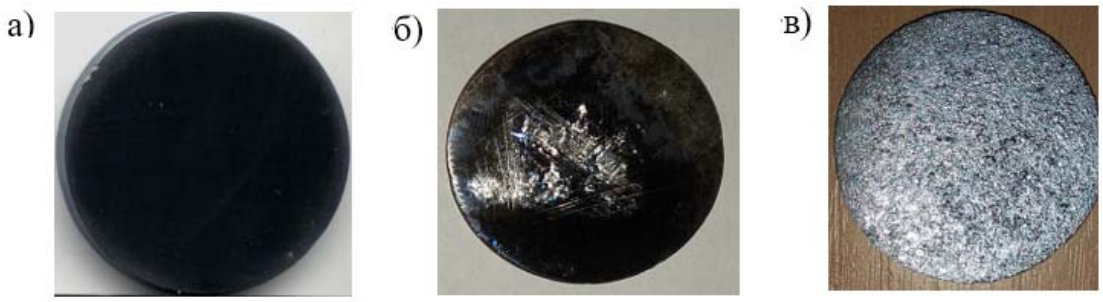


Рис. 3. Образцы монокристалла кремния: а) исходный б) при 7 кВ, 45 имп. 8 см от анода, в) при 12 кВ 50 имп. 4 см от анода.

Изучалось влияние ударных волн, генерируемых при импульсном ионно-плазменном воздействии на электрофизические свойства кремния. На (рис. 3.) приведено изображение поверхности исходного монокристалла кремния, и двух облученных в «мягком» ~10^6-10^7 Вт/см^2, «жестком» режимах ~10^{10}-10^{11} Вт/см^2. Эта работа показала, в частности, возможности установки в регулировки плотности мощности от режима термического растрескивания без оплавления до режима глубокого проплавления и интенсивного испарения поверхностного слоя. В ходе исследования на облученных образца обнаружили значительное увеличение удельного сопротивления на 20-40% по сравнению с исходным. До облучения удельное сопротивление составляло 2,2±0,1 Ом·см, после обеих серий облучения, с облученной стороны оказалось 3,5±0,3 Ом·см, с тыльной – 2,8±0,3 Ом·см. Такой результат связан с генерацией дефектов на фронте УВ. Различие в удельных сопротивлениях на облученной и тыльной стороне объясняется ослаблением УВ по мере распространения вглубь мишени. После облучения значительно увеличилась неоднородность удельного сопротивления. Это связано неоднородностью воздействия УВ, так как основным генератором УВ является ионный пучок, диаметр которого 2-3 мм.

Вывод: В «Лаборатории Воздействия Излучений на Металлы» разработана и создана оригинальная установка Плазменный Фокус «Вихрь». Генерация в ПФ «Вихрь» одновременно целого ряда ионизирующих излучений, плотной плазмы и быстрых ионов, малые времена импульсов излучений и рекордно большие плотности мощности позволяют использовать эту установку для моделирования экстремальных радиационно-термических условий, близких к режимам облучения материалов в термоядерных реакторах, а также для исследований в области физики плазмы, для решения прикладных задач материаловедения в различных областях: в космической отросли, в медицине и др.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СПИНОВЫХ ВОЛН В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GE:MN С ПЕРКОЛЯЦИОННЫМ МАГНИТНЫМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ

Зиборов Г.Г.

Россия, МГУ им. М.В. Ломоносова, geziborov@yandex.ru

Интерес к тонким пленкам Ge:Mn обусловлен экзотическим ферромагнитным упорядочением в подсистеме диспергированных ионов марганца, происходящим по перколяционному сценарию при низких температурах ≤ 13 K. В температурном интервале T = 2 – 13 K зависимость магнитного момента образцов $M(T)$ описывается формулой, полученной в рамках теории протекания. В работе [1] были изучены механизмы переноса носителей заряда в перколяционно намагниченных тонких пленок Ge:Mn. Установлено, что при низких температурах имеет место прыжковая проводимость. Значения радиуса локализации дырок, определенные в работе [1] из данных по электропроводности, и полученные в других работах из магнитных данных, оказались близки, что является

подтверждением перколяционного сценария ферромагнитного упорядочения в тонких пленках Ge:Mn. Еще одним подтверждением экзотического магнитного состояния образцов тонких пленок Ge:Mn могли бы стать данные о возбуждении и распространения спиновых волн в них. В настоящей работе созданы условия для исследования фундаментальных закономерностей возбуждения и распространения спиновых волн в тонких пленках Ge:Mn. Исследование спин-волновых явлений в неупорядоченных тонких пленках разбавленных магнитных полупроводников с перколяционным ферромагнетизмом является новой фундаментальной задачей.

Ферромагнитное упорядочение в тонких пленках GeMn при температурах ≤ 13 К создает условия для возбуждения в них спин-волнового резонанса. Зависимость резонансного поля H_{res} линий спектра спин-волнового резонанса в тонких пленках Ge:Mn (2, 4, 8 ат.% Mn) от номера спин-волновой моды $k^{2/3}$ задается следующим выражением [2]:

$$H_{res} = H_0 - \frac{D_{ex}\left[3\pi/2\left(k + 1/4\right)\right]^{2/3}}{d^2}, \qquad (1)$$

где D – константа обменной жесткости, d = 120 нм – толщина пленки. Выражение (1) справедливо для случая спин-волнового резонанса в неоднородно намагниченной ферромагнитной пленке в направлении, перпендикулярном ее плоскости. Из аппроксимации были определены значения констант обменной жесткости для тонких пленок Ge:Mn с различной номинальной концентрацией марганца: $D = 2.1\cdot10^{-8}$ Э·см^2, $3.3\cdot10^{-8}$ Э·см^2 и $3.7\cdot10^{-8}$ Э·см^2 для случаев 2 ат.% Mn, 4 ат.% Mn и 8 ат.% Mn, соответственно.

Для определения концентрационной зависимости жесткости D в неупорядоченных ферромагнитных системах можно воспользоваться связью между D и проводимостью σ эквивалентной сетки сопротивлений [3, 4]. Как показано в работах [4, 5] справедливо соотношение $D \sim \sigma/n$ (здесь σ – прыжковая проводимость дырок в системе хаотически расположенных примесных центров марганца, n – концентрация примесных атомов марганца). Концентрационная зависимость σ хорошо известна и подробно описана в работах [5, 6]. Запишем окончательное выражение для концентрационной зависимости обменной жесткости [6]:

$$D \sim n^{-(1-\nu)/3} \exp\left(-\frac{0.87}{Rn^{1/3}}\right), \qquad (2)$$

где ν – критический индекс радиуса корреляции, характеризующего размер конечного кластера при $x < x_c$ или характерный размер неоднородности бесконечного кластера при $x > x_c$ (здесь x = 2, 4, 8 ат.% – номинальная концентрация примесных атомов Mn; x_c – номинальная концентрация, соответствующая порогу протекания); R – радиус потенциала косвенного обменного взаимодействия. Экспоненциальный множитель в формуле (2) соответствует энергии косвенного обменного взаимодействия между спинами примесных центров марганца на расстоянии $r_0 \pm R$ (здесь $r_0 = 0.87\cdot n^{-1/3}$ – значение среднего расстояние между примесными центрами, при котором возникает бесконечный кластер). Это означает, что в бесконечном кластере, в котором распространяются спиновые волны, в обменную жесткость вносят вклад только те примесные центры марганца, расстояние между которыми не меньшее $r_0 - R$ и не больше $r_0 + R$. В первом случае спины колеблются синфазно, во втором – за счет обрыва обменных связей отклонение спина локализуется на примесном атоме, а не распространяется в виде спиновой волны тонкой пленки.

В рамках теории ферромагнитного упорядочения, происходящего по перколяционному сценарию, была получена формула, устанавливающая связь между константой обменной жесткости D и температурой Кюри T_c. Приведем значения температуры Кюри для тонких пленок Ge:Mn с различной номинальной концентрацией марганца: T_c = 5 К, 9 К и 13 К для случаев 2 ат.% Mn, 4 ат.% Mn и 8 ат.% Mn, соответственно. Концентрационная зависимость температуры Кюри $T_c(n)$ описывается формулой, полученной в рамках теории протекания:

$$T_c \sim \frac{R}{r_0}\exp\left(-\frac{0.87}{Rn^{1/3}}\right). \qquad (3)$$

Из (2) и (3) следует, что следует, что концентрационная зависимость отношения D/T_c не содержит экспоненты и определяется лишь индексом радиуса корреляции ν:

$$\frac{D}{T_c} \sim n^{-(2-\nu)/3}. \qquad (4)$$

Формула (4) позволяет экспериментально определить значение индекса ν. Используя значения константы обменной жесткости и температуры Кюри, можно проверить справедливость формулы (3), устанавливающей связь между D и T_c. На рис. 1 приведена концентрационная зависимость отношения D/T_c в двойном логарифмическом масштабе.

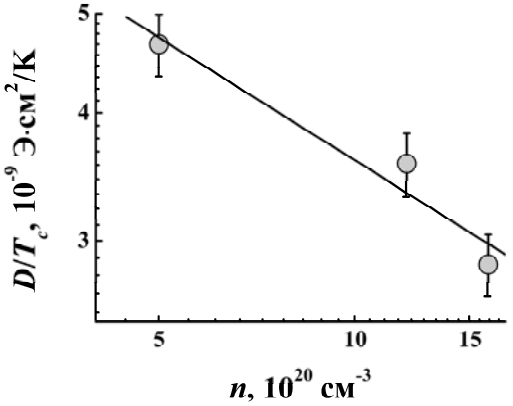


Рис. 1. Концентрационная зависимость отношения D/T_c в двойном логарифмическом масштабе. Сплошной линией показана аппроксимация

Сплошной линией показана аппроксимация выражение (4). Угловой коэффициент аппроксимирующей прямой составляет $-(2-\nu)/3 = -0.39$, откуда легко находится значение индекса $\nu = 0.83$, оказавшееся близким к соответствующему значению $\nu = 0.85$, определенному с помощью численных расчетов [5].

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н., с.н.с. ИПХФ РАН А.И. Дмитриеву за внимание к работе и помощь на всех этапах ее выполнения.

Литература:

1. Дмитриев А.И., Буравов Л.И. Конкуренция зонного и прыжкового механизмов переноса носителей заряда в тонких пленках Ge:Mn // ФТТ. – 2017. – Т. 59. – С. 523–527.

2. Hoekstra B., Stapele R.P., Robertson J.M. The effects of ion implantation on La, Ga:YIG films as observed by spin wave resonance // J. Appl. Phys. – 1977. – Vol. 48. – P. 382-395.

3. Kirkpatrick S. The nature of percolation channels // Sol. State Comm. – 1973. – Vol. 12. – P. 1279–1283.

4. Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф. Спиновые волны в разбавленных ферромагнитных сплавах типа PdFe // ЖЭТФ. – 1976. – Т. 71. – С. 1564–1571.

5. Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф. Ферромагнетизм неупорядоченных сред // УФН. – 1978. – Т. 126. – С. 233–268.

6. Ambegaokar V., Cochran S., Kurkijarvi J. Conduction in random systems // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 8. – P. 3682–3688.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕЛЕНА ПУТЕМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Зозуля А.П.

Донецкая Народная Республика, ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», zozulyanastya@yandex.ua

В данной работе изучалась кинетика кристаллизации селена методами термического анализа (ТА) в координатах температура – время, а также методом ДТА.

Исследования проводили на образцах селена марки В5 массой 1 г, помещённый в кварцевый сосудик Степанова, запаянный под вакуумом ~10^{-4} Па. Во внутреннюю полость сосуда вставляли хромель-алюмелевую термопару. Нагревание и охлаждение образцов проводили в установках по ТА и ДТА со скоростями 0,25-0,30°С/с. Запись кривых нагревания и охлаждения вели с помощью двухканального термоизмерителя UNIT 325 через интерфейс на персональный компьютер. Термографирование вели в пределах от 250°С с поэтапным понижением температуры

изотермической выдержки до: 70, 100, 130, 160, 190°С. Изотермическую выдержку контролировали прибором Temperature Controller MYPIN TA4.

На рис. 1 в качестве примера схематически изображены последовательные записи кривых нагревания и охлаждения методами ТА (внизу) и ДТА (наверху) при изотермических выдержках 0, 150, 300, 600, 1200 с при температуре выдержки 130°С.

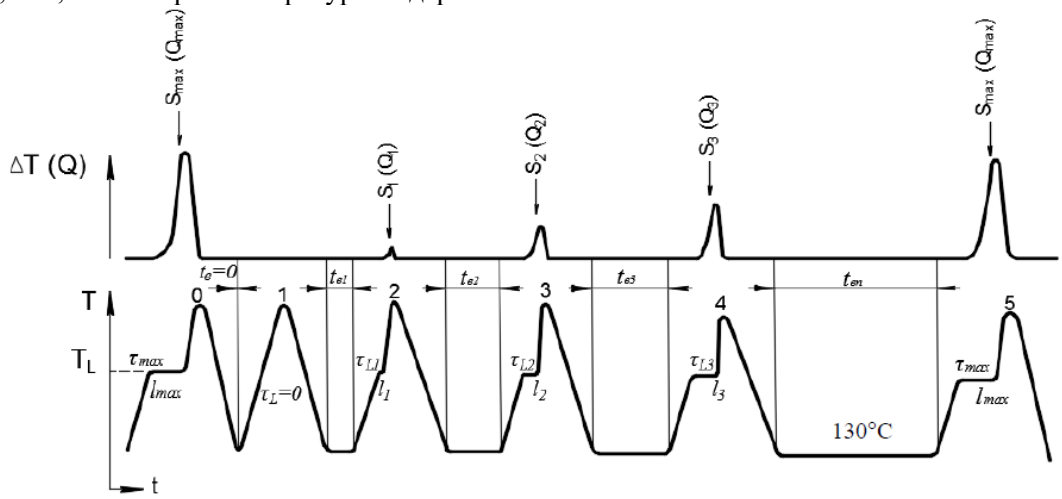


Рис. 1. Схематические ТА – (внизу) и ДТА – (наверху) термограммы, отражающие влияние продолжительности t_{ei} изотермических выдержек селена на длительность τ_i плавления от цикла к циклу, S_i – площади пиков ДТА, эквивалентные теплотам Q_i плавления частично и максимально закристаллизованных образцов.

Степени кристалличности η определяли путём измерения длин плато плавления l_i по методу ТА и по теплотам плавления методом ДТА. Установлено, что по мере увеличения времени изотермической выдержки переохлаждённых расплавов ниже температуры плавления величины l_i и Q_i закономерным образом увеличиваются.

Степени кристалличности вычисляли по формулам: $\eta_i = l_i / l_{max}$ и $\eta_i = Q_i / Q_{max}$, где l_{max} и Q_{max} – параметры максимально закристаллизованных образцов. Максимальную степень кристалличности, соответствующую полностью закристаллизованному состоянию, сверяли как методами ТА и ДТА между собой, так и со справочными данными.

Кинетику кристаллизации изучали с привлечением уравнения Аврами-Колмогорова:

$$\eta = 1 - \exp(-Zt^n), \qquad (2)$$

где Z – константа кристаллизации, n – параметр Аврами.

Для изучения кинетики кристаллизации использовали экспериментальные значения ηi при разных температурах и одинаковом времени выдержки, а также при разном времени выдержки, но при постоянной температуре (рис.1-2).

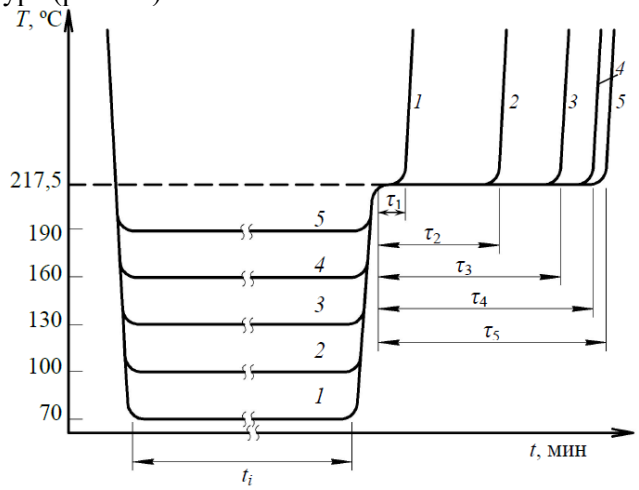


Рис. 2. Схематическое изображение термограмм плавления образцов селена после изотермической кристаллизации при 70 (1), 100 (2), 130 (3), 160 (4), 190°С (5) и одинаковой продолжительности t_i = 30 мин.

Результаты измерений позволили вычислить параметры Z и n при всех условиях термообработки и кристаллизации. В частности, при температуре выдержки 160°С (т.е. при переохлаждении 57°) $Z = 7{,}94 \cdot 10^{-7}$ и $n = 2{,}1$, что хорошо согласуется с литературными данными [1].

Термограммы плавления образцов селена, закристаллизованных при различных температурах расплава и при одинаковой продолжительности изотермического отжига, представлены на рис. 2. Так, при $t = 30$ мин повышение температуры кристаллизации от 70 до 130°С способствует быстрому увеличению длины плато плавления, а в интервале 130-190°С дальнейшее удлинение плато заметно уменьшается.

Анализ полученных результатов свидетельствует о сложном характере кинетики кристаллизации переохлажденного расплава селена. Расплав селена состоит из ~60% искажённых цепочек $\bullet Se_n \bullet$ и ~40% замкнутых колец [2]. При кристаллизации из расплава образуются кристаллы гексагональной модификации, сложенные из вытянутых вдоль оси *c* макроцепей. Кольца Se_8^* для данной модификации являются некристаллизующейся фракцией и во многом способствуют образованию сферолитов [3]. С понижением температуры расплава селен постепенно деполимеризуется по схеме [4]: $\bullet Se_n \bullet \rightarrow \bullet Se_8 \bullet \ldots \leftrightarrow_{Se_8^*} \ldots$ Этот процесс достигает максимальных значений в области 100–130°С. Именно при этих температурах максимальной становится и скорость зародышеобразования селена, а минимальным – параметр Аврами.

Т.о. изучена кинетика кристаллизации селена путём непрерывного определения степени кристалличности.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору, заведующему кафедрой «Физики, математики и материаловедения» ГОУ ВПО ДонНАСА Александрову Валерию Дмитриевичу за ценные советы и оказанную помощь при проведении данного исследования и написании настоящей статьи.

Литература:

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. – М.: Химия, 1979. – 335 с.
2. Dresner J., Strigfellow G. B. // J. Phys. and Chem. Solids. – 1968. –V. 29. –P. 303-311.
3. Coughlin M.C., Wunderlich B. // Kolloid. and Z. Polvm. – 1972. – V. 250, № 5. – P. 485-491.
4. Eisenberg A. // J. Polym. Sci. –1963. –№ 1. –P. 177-182.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Иванников А. Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivannikov-a@mail.ru

В данном исследовании представлены результаты математического моделирования полей напряжений, деформаций и безразмерных параметров напряженного состояния для процесса электромеханической обработки (ЭМО) плазменного покрытия без дополнительного подогрева. Решение задачи по определению температурного поля в ходе ЭМО было получено ранее [1, 2].

В ходе анализа характерных областей, формируемых в процессе ЭМО плазменного покрытия, выделено 4 зоны (рисунок 1).

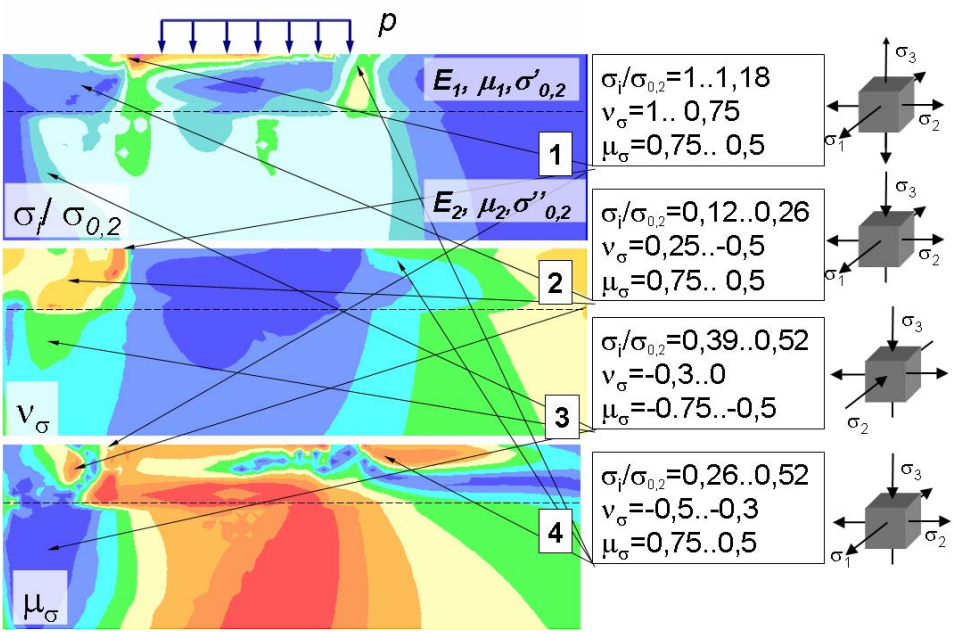


Рис. 1. Продольное сечение двухслойного полупространства.

1) Первая область формируется на границе задней кромки ролика в области с максимальным температурным полем. В этой зоне параметры напряженного состояния (НС) имеют значения $\mu_\sigma \approx$ 0,75..0,5 и $\nu_\sigma \approx$1..0,75. Согласно классификации напряженное состояние близко к трехосному растяжению [2]. Отношение интенсивности напряжений к пределу текучести $\sigma_i/\sigma_{0,2}$=1..1,18. Сочетание этих параметров указывает на возможность развития хрупкого разрушения в данной области.

2) Во второй зоне параметры следующие: $\mu_\sigma \approx$ 0,75..0,5 и $\nu_\sigma \approx$0,25..-0,5; отношение $\sigma_i/\sigma_{0,2}$=0,12..0,26. Согласно классификации НС там формируется два растягивающих и одно сжимающее напряжения, но, поскольку отношение интенсивности напряжений к пределу текучести меньше единицы, возможность развития трещины в этой области низкая.

3) Третья зона формируется ниже второй области в основном полупространстве рядом с границей слоев с параметрами $\mu_\sigma \approx$ -0,75..-0,5 и $\nu_\sigma \approx$0..-0,3. Значение данных параметров указывает на одно растягивающее и два сжимающих напряжения, интенсивность напряжений в два раза меньше предела текучести.

4) Четвертая зона образована перед штампом $\mu_\sigma \approx$ 0,75..0,5 и $\nu_\sigma \approx$-0,3..-0,5, что согласно классификации НС соответствует двум растягивающим и одному сжимающему напряжениям, интенсивность напряжений соизмерима с пределом текучести.

Полученные результаты позволяют оценить вероятность образования трещин в процессе ЭМО плазменных покрытий, а, следовательно, рекомендовать дополнительные операции обработки, которые позволят снизить вероятность трещинообразования.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (грант МК-1429.2017.8) и государственного задания № 007-00129-18-00.

Автор благодарит заведующего лабораторией физико-химии и технологии покрытий д.т.н. В. И. Калиту за неоценимую помощь в осуществлении научной деятельности, также коллег проф., д.т.н. В. П. Багмутова и д.т.н. И.Н. Захарова.

Литература.

1. В.П. Багмутов, И.Н. Захаров, А.Ю. Иванников, Е.В. Поплавский. Компьютерное моделирование тепловых процессов при электромеханическом упрочнении плазменных покрытий. Вестник Воронежского государственного технического университета. 2007. Т. 3. № 8, 135-140.

2. V.P. Bagmutov, I.N. Zakharov, D.S. Denisevich, A.Y. Ivannikov. Nonlinear and coupled thermal effects during finite element simulation of contact thermo-force surface hardening. PNRPU Mechanics Bulletin, 1(2017), pp.233-250.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ PbTe

Извин А.В.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, izvinav309@gmail.com

Как показывает статистика, примерно 60% получаемой в наши дни энергии безвозвратно рассеивается в окружающей среде, не совершая полезной работы [2]. Для решения данной проблемы исследователи предлагают использовать полупроводниковые материалы с особыми термоэлектрическими свойствами, которые способны преобразовывать разность температур, приложенную к разным концам устройств на их основе, в разность потенциалов, что приводит к появлению электрического тока в цепи. Устройства, работающие по данному принципу, называют термоэлектрическими генераторами (ТЭГ). К их преимуществам относятся простота исполнения, экологичность, а также способность напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую.

К сожалению, несмотря на все преимущества ТЭГ, они обладают довольно низким КПД, который определяется добротностью ZT материалов, входящих в его состав. К примеру, ТЭГ на основе скуттерудитных материалов имеют КПД 8% и показатель ZT=1.1 [3].

Таким образом, для увеличения конкурентоспособности ТЭГ по отношению к классическим генераторам, их добротность должна вырасти в несколько раз.

Значения ZT прямо пропорциональны электропроводности, квадрату коэффициента Зеебека и температуре, но обратно пропорциональны значениям теплопроводности. Вследствие чего, материалы для ТЭГ должны обладать высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью, что усложняет процесс оптимизации их химического состава из-за наличия прямых зависимостей между этими величинами.

Одним из самых перспективных термоэлектрических полупроводников для использования в диапазоне температур от 400К до 800К, является теллурид свинца (обладает ZT = 0.7 – 0.8 при T = 450 – 480 °C). За счет легирования, можно добиться значительного увеличения ZT у PbTe [4].

Помимо оптимизации состава полупроводников, немаловажную роль играет размер зерна конечных образцов. В образцах с большими зернами может присутствовать анизотропия термоэлектрических характеристик, которая связана с тем, что в пределах одного зерна, эти характеристики обладают значительными показателями, лишь в одном кристаллографическом направлении. Таким образом, для создания изотропного материала, требуется получать образцы с как можно меньшими размерами зерен.

В данной работе, проводилось исследование структур соединений PbTe(I)(63.364%Pb, 36.620%Te, 0.014%I) и PbTe(Sb)(61.911%Pb, 37.889%Te, 0.001%Sb), полученных методом направленной кристаллизации в вертикальной печи, с разными скоростями закалки.

Образцы получали путем сплавления элементов в кварцевой ампуле при температурах, превышающих температуру плавления PbTe (924°C) на 100-150°C. После чего, образцы охлаждались вместе с печью со скоростью 4 - 4.5 град./мин до температуры 400 - 450°C, после достижения которой, закаливались либо под струей холодной водопроводной воды, либо в стружке охлажденного железа. Затем, полученные образцы нарезали и запрессовывали в эпоксидной смоле DuroFast, при помощи пресса Struers CitoPress – 20. Для травления применяли 30% раствор азотной кислоты. Структуру полученных шлифов, затем исследовали на оптическом микроскопе Struers Tegramin – 25. Результаты исследований представлены на рисунках 1 - 2.

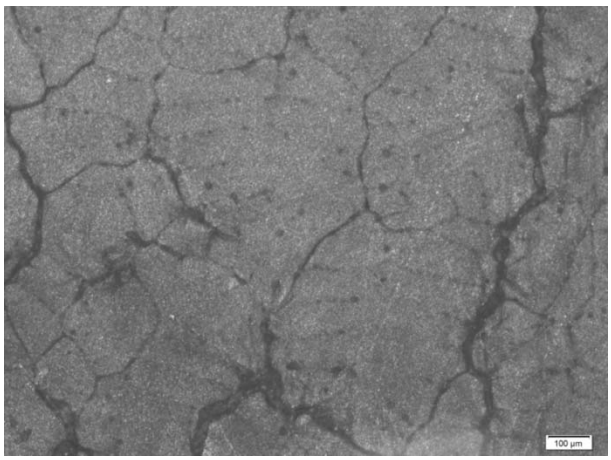


Рис.1 Структура образца PbTe(I), закаленного в холодной воде

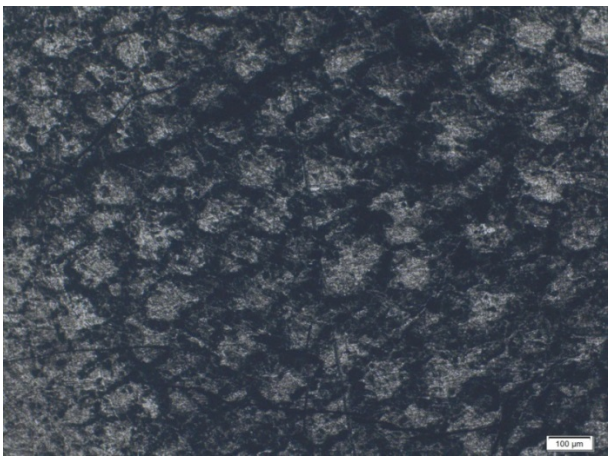


Рис.2 Структура образца PbTe(Sb), закаленного в стружке охлажденного железа

Средний размер зерна определяли методом случайных секущих, с применением программы Autocad для нанесения и определения размеров отрезков взаимно-перпендикулярных линий, нанесенных на изображения образцов под углами 45° и 135° по отношению к основным осям изображений. После чего проводили статистический обсчет полученной выборки диаметров зерен. В результате чего, было выявлено, что средний размер зерна образцов, закаленных в холодной воде, составляет 274.5±49.5мкм, а для образцов, закаленных в охлажденной стружке Fe 134.1±13.3мкм. Таким образом, закалка в охлажденном железе значительно уменьшает размер зерна. Кроме того, получаемый при таком режиме термообработки размер зерна, оптимален для проявления изотропии свойств в макро-масштабе, что, в свою очередь, позволяет полупроводникам, полученным методом направленной кристаллизации, конкурировать с материалами, полученными методами порошковой металлургии, за счет уменьшения числа технологических операций, таких как измельчение и экструзия, и большей химической чистоты готовых изделий.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. Ю.М. Иванову, чл.-корр. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову и М.А.Каплану.

Список литературы:

1. Патрушева Т.Н., Подорожняк С.А., Шелованова Г.Н., Термоэлектрическая добротность в низкоразмерной полупроводниковой среде// Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2013. №6. С. 657-664.

2. Zhang X, Zhao L-D, Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity// Journal of Materiomics, 2015.

3. Такенобу Кадзикава, Риодзи Фунахаши, Новейшие технологии в области термоэлектрического генерирования энергии в Японии // Термоэлектричество, 2016. №1. С. 5 – 18.

4. M.Tritt, M.A. Subramanian, Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird’s Eye View// MRS BULLETIN, 2006. №31.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ НИТЕЙ

Клеусов Б.С.

АО «НИИграфит», kleu-boris@yandex.ru

Углеродные нити (УН) находят широкое применение в углерод-углеродных материалах.

Целью настоящей работы являлось определение степени структурной упорядоченности и законченности процессов карбонизации и графитации углеродного волокна, применяемого для изготовления углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Так как эти материалы производятся и могут использоваться при температурах выше 2000 °С, дополнительная усадка армирующего наполнителя в процессе изготовления или эксплуатации приводит к возникновению некомпенсированных внутренних напряжений, которые, в свою очередь, могут вызвать коробление в особенности заметное для тонкостенных изделий.

Объектом исследования послужили образцы углеродной конструкционной нити УКН/5000 по ГОСТ 28008-88 четырёх партий производства ООО «Аргон», углеродного жгута ВМН-4 по ТУ 1916-122-00200851-2009 двух партий производства ООО «ЗУКМ», волокна марки UMT45-12K-EP производства ООО «АЛАБУГА-ВОЛОКНО» Umatex Group.

Все нити на основе ПАН прекурсора, со сходными характеристиками, различающиеся текстильной плотностью и заявленной производителем температурой конечной термообработки. Содержание углерода не менее 92%, основные примеси: азот (около 6%) и водород (около 0,5%).

Две серии экспериментов проводилась на образцах нитей в состоянии поставки и после их термообработки при температуре 2170±35 °С (ТО) в электровакуумной печи ЭВП-1500 с выдержкой в течение 1 часа. Содержание углерода после ТО увеличивалось до 99%.

Сбор данных осуществляли на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия). Волокна помещались в кремниевую кювету с низким фоном. Параметры съёмки: медное излучение с длиной волны λ=1,5418 Å, шаг сканирования 0,02°, экспозиция в точке 60,8 с.

Обработка данных проводилась с помощью программы TOPAS, описание велось одной или двумя фазами. Параметр Lc, характеризующий размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) в направлении перпендикулярном графитовому слою рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера:

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta},$$

где Lc – средний размер кристаллитов;

k – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), для графита принят k = 0,89;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах);

θ – угол дифракции (Брегговский угол).

Степень графитации рассчитывали по формуле:

$$g = \frac{d_т - d_{002}}{d_т - d_{пр}} = \frac{3{,}44 - d_{002}}{0{,}086},$$

где g – степень графитации;

dт – межплоскостное расстояние турбостратного графита;

dпр – межплоскостное расстояние природного графита;

d002 – межплоскостное расстояние исследуемого материала.

Дифрактограммы УН описывались как одной, так и двумя фазами. Одной фазой описывается хуже, чем двумя фазами. Характеристика описания дифрактограммы, так называемый R-фактор. Чем лучше подгонка, чем R-фактор ниже, причём если R-фактор меньше 10, то подгонка считается хорошей. Для описания одной фазой R-фактор лежит в пределах 14-15, а для описания двумя фазами R-фактор равен 10-11. Хотя вопрос о реальном существовании двух фаз остаётся дискуссионным.

При ТО происходит рост размеров кристаллитов и уменьшение межплоскостного расстояния, но степень графитации всё равно отрицательная.

Выводы.

Установлено, что сравнительный анализ параметров кристаллической решётки углеродных нитей разных производителей позволяет судить о достигнутой степени структурной упорядоченности. Таким образом, метод рентгенофазового анализа наряду с более современными, но косвенными методами, такими как рамановская спектроскопия и измерение магнетосопротивления может использоваться для качества углеродных нитей.

Автор выражает благодарность сотруднику АО «НИИграфит» Меламед А.Л. за предоставленные на исследования образцы и осуждение результатов.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Климашин А.А.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, klim@imet.ac.ru

При разработке высокотемпературных материалов часто приходится сталкиваться с явлениями, связанными с ускоренным переносом различных ионов. Такие явления могут как положительно, так и отрицательно влиять на целевые свойства разрабатываемого материала. Например, активный поиск новых материалов для ионно-транспортных мембран (ИТМ), которые позволяют выделять высокочистый кислород из воздуха при повышенных температурах дешевле традиционного криогенного метода, привел исследователей к новым пластичным расплавно-оксидным мембранным (РОМ) материалам. РОМ-материал состоит из электрон-проводящих твердых зерен и обладающей смешанной проводимостью жидкой матрицы. Именно жидкая матрица обеспечивает РОМ высокой ионной проводимостью, газоплотностью и пластичностью, которых так не хватает традиционным материалам ИТМ: перовскитам, керамическим композитам и керметам. Проницаемость кислорода через РОМ обеспечивается химической диффузией кислорода по жидкой матрице под действием градиента электрохимического потенциала кислорода. Напротив, явление катастрофического окисления металлов (КОМ), которое обеспечивается все тем же ускоренным транспортом ионов кислорода в расплаве, создает значительные проблемы при проектировании систем охлаждения жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) нового поколения. По своей сути, формирующийся на поверхности металла при КОМ оксидный слой идентичен РОМ: твердые зерна основного оксида и матрица оксидного расплава, образующегося выше температуры плавления эвтектики между основным и примесными оксидами. Таким образом, всестороннее изучение и понимание механизма ионного транспорта в оксидных расплавах позволит прогнозировать как ресурс высокотемпературных конструкционных материалов (ЖРД), так и создавать новые функциональные материалы (РОМ).

В данной работе проведен сравнительный анализ протекания высокотемпературного окисления в системах Cu-MoO_3, Cu-WO_3, Cu-V_2O_5, Cu-PbO и Cu-TeO_2, включающий кинетику процесса, микроструктуру оксидных слоев и фазовые превращения. Также была разработана адаптированная модель разрыва – объединения полимерных цепей в оксидных расплавах, количественно объясняющая высокую скорость переноса ионов кислорода. Данная модель была использована для оценки основных кинетических параметров: в случае КОМ - константы параболической скорости окисления; в случае РОМ – удельного потока кислорода через мембраны $BiVO_4$ – V_2O_5, ZrV_2O_7 – V_2O_5, CuV_2O_6 – V_2O_5, NiO – Bi_2O_3, Co_3O_4 – Bi_2O_3 и ZnO – Bi_2O_3. Средняя абсолютная ошибка прогнозирования (MAPE) составила 11,9 и 10,7 %, соответственно.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. В.В. Белоусову.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-33-00737 мол_а.

РАСЧЕТ ФУНКЦИИ ВЗАИМНЫХ РАЗВОРОТОВ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Колянова А.С.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, sasha-kolianova@yandex.ru

Как правило, металлы и сплавы используют в виде поликристаллов. Механические свойства поликристаллов определяются дефектной структурой, которая включает в том числе и межзёренные границы. Известно, что для описания малоугловых границ используют модель стенок дислокаций, которая, однако, неприменима для участков кристалла, разориентированных более чем на 10° [1]. Таким образом, описание границ зерен зависит от угла разориентации, поэтому интерес представляет определение функции взаимных разворотов для поликристалла.

Цель настоящей работы – предложить аналитический метод получения функции взаимных разворотов (ФВР) из функции распределения ориентации, полученной из математической обработки полюсных фигур.

Описать ориентацию кристалла в пространстве можно несколькими способами, но одним из наиболее распространённых является использование углов Эйлера. Углы Эйлера в свою очередь

могут быть заданы несколькими разными способами, в данной работе использованы обозначения $\varphi_1 \Phi \varphi_2$ [2].

Так же известен способ описания разориентации двух кристаллов A и B [2], [3]:

$$\Delta g = g_A \cdot g_B^{-1},$$

где g_A и g_B – ориентационные матрицы, получаемые из сечений ФРО.

У каждой ориентировки на сечении ФРО есть свой вес p – вероятность, с которой данная ориентировка встречается в кристалле. При перемножении матриц для двух ориентировок их вес также перемножается, так как ориентации в кристалле рассматриваются как независимые события:

$$\Delta p = p_A \cdot p_B.$$

Для получения функции взаимных разворотов для какого-либо образца предлагается выбрать достаточное количество точек на каждом из сечений ФРО для этого образца и, перемножив их между собой, получить набор ориентационных матриц $\Delta g(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ и соответствующие им вероятности Δp. Функция распределения ориентации в пространстве Эйлера получена путем вычисления углов Эйлера из ориентационных матриц Δg и последующего построения линий равной вероятности.

Полученная ФВР для прокатанной меди со степенью деформации η = 95% представлена на рис. 1.

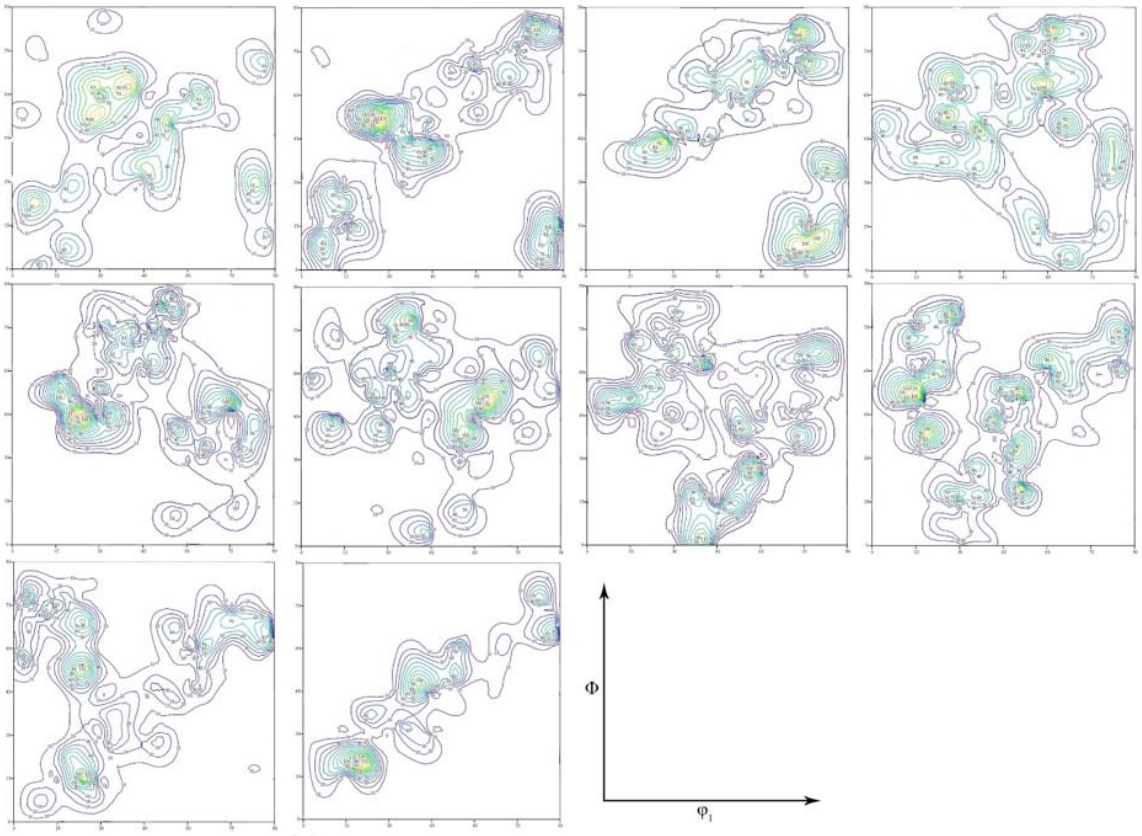


Рис. 1. ФВР для прокатанной меди со степенью деформации η = 95%.

Полученные ФВР в дальнейшем будут использованы для оценки специальных границ зерен в данном прокатанном материале с целью изучения зависимости механических свойств от текстуры взаимных разворотов.

Литература:

1. Орлов, А.Н. Границы зерен в металлах / А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин. – М.: Металлургия, 1980. – 153 с.

2. H.-J. Bunge. Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods / Elsevier, 2013 – 614 p.

3. U. F. Kocks. Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties / U. F. Kocks, C. N. Tomé, H.-R. Wenk, Armand J. Beaudoin, Cambridge University Press, 2000 – 676 p.

Автор выражает благодарность научному руководителю доценту кафедры физических проблем материаловедения НИЯУ «МИФИ» к.т.н. Яльцеву В.Н. и в.н.с. лаборатории кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН к.ф.-м.н. Серебряному В.Н. за постоянное внимание к результатам работы и полезные замечания.

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПЛЕНКАХ FEPT

Костюченко С.А.
Россия, МГУ им. М.В.Ломоносова, seriykostu4enko@gmail.com

Магнитная запись является широко распространенным способом регистрации информации. Увеличение плотности записи информации достигается за счет уменьшения размеров доменов, соответствующих отдельным битам. Если размеры домена слишком малы, то энергия термических флуктуаций может превысить значение энергии магнитной анизотропии, что приведет к опрокидыванию вектора намагниченности, а значит – к потере информации. Для предотвращения спонтанной релаксации требуются материалы с большим значением констант магнитной анизотропии. Одним из таких материалов является тетрагональная фаза сплава железа с платиной $L1_0$ – FePt. Константа магнитной анизотропии этого соединения превышает 10^7 эрг/см^3 [1]. Этого значение достаточно, чтобы уменьшить размер домена до 3 нм, что приводит к увеличению плотности записи информации свыше 1 Тб/дюйм^2 [2, 3]. Более того, ось легкого намагничивания тонких пленок FePt перпендикулярна ее поверхности (так называемая перпендикулярная магнитная анизотропия) [3], что позволяет использовать их в технологии перпендикулярной магнитной записи, при которой биты записываются в вертикальных доменах. Эта технология позволяет осуществлять сверхвысокоплотную запись информации.

Методами ферромагнитного резонанса (ФМР) и магнитометрическими методами исследована магнитная анизотропия тонких пленок FePt. Разделены вклады от кубической фазы $L1_2$ – Fe_3Pt и тетрагональной фазы $L1_0$ – FePt в спектр ферромагнитного резонанса образца. На рис. 1 представлены спектры ФМР в тонкой пленке FePt при температуре T = 300 K при различных ориентациях между ее плоскостью и постоянным магнитным полем. Спектр состоит из двух линий с резонансными полями H_{res} в окрестности 0.6 кЭ (линия 1) и 2 кЭ (линия 2). Высокое значение намагниченности насыщения указывает на то, что основной фазой в образце является тетрагональная фаза $L1_0$ – FePt, поэтому является логичным считать, что линия 1 отвечает кубической фазе $L1_2$ – Fe_3Pt, а линия 2 – тетрагональной фазе $L1_0$ – FePt. Ввиду того, что интегральный вклад линии 1 (кубической фазе $L1_2$ – Fe_3Pt) невелик далее будем обсуждать только линию 2 (тетрагональную фазу $L1_0$ – FePt).

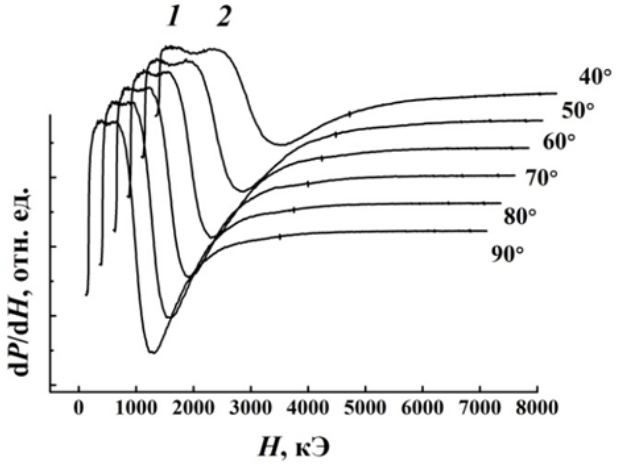


Рис. 1. Спектры ФМР в тонкой пленке FePt при температуре T = 300 K при различных ориентациях между ее плоскостью и линиями напряженности постоянного магнитного поля

Для выделения вклада линии 2 в спектр ФМР была выполнена его аппроксимация. Движение вектора намагниченности M в твердых телах с учетом диссипации описывается уравнением Ландау-

Лифшица-Гильберта: $\frac{\partial M}{\partial t} = -|\gamma|\left[\vec{M} \times \vec{H}_{eff}\right] + \frac{G}{M}\left[\vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t}\right]$. Из аппроксимации были определены значения резонансного поля H_{res} и ширины ΔH для каждой ориентации тонкой пленки относительно угла θ между нормалью к ее плоскости и линями напряженности постоянного магнитного поля спектрометра. Определив из аппроксимации значения H_{res} ~ 822 кЭ и ΔH ~ 387 кЭ (θ = 90°) можно оценить релаксационный параметр Гильберта $G_{\perp}$ ~ 0.4. Высокое значение параметр диссипации делает исследуемые в настоящей работе тонкие пленки пригодными для изготовления магниторезистивных датчиков, применимых в считывающих головках устройств хранения информации [4].

Таким образом, методом ферромагнитного резонанса исследована магнитная анизотропия тонких пленок FePt. С помощью аппроксимации спектров уравнением Ландау-Лифшица-Гильберта определен параметр диссипации Гильберта $G_{\perp}$ ~ 0.4. Исследована зависимость от полярного угла θ резонансного поля H_{res} линии ферромагнитного резонанса, соответствующей тетрагональной фазе. Из аппроксимации зависимости $H_{res}(\theta)$ соответствующим уравнением были определены константы кристаллической анизотропии второго $K_{2\perp} = -4.08 \cdot 10^6$ эрг/см^3 и четвертого порядков $K_{4\perp} = 1.34 \cdot 10^6$ эрг/см^3, $K_{4\|} = -9{,}76 \cdot 10^4$ эрг/см^3. Разделены вклады кристаллической анизотропии и анизотропии формы тонких пленок FePt.

Автор выражает благодарность научному руководителю А.И. Дмитриеву (ИПХФ РАН, Черноголовка) за внимание к работе и помощь на всех этапах ее выполнения; В.Г. Мягкову (ИФ СО РАН) за образцы, предоставленные для исследований; А.В. Куликову (ИПХФ РАН, Черноголовка) за измерение спектров ферромагнитного резонанса.

Литература:

1. Ovanov O.A., Solina L.V., Demshina V.A. Determination of the anisotropy constant and saturation magnetization, and magnetic properties of powers of an iron-platinum alloy // Phys. Met. Metallogr. – 1973. – Vol. 35. – P. 81–85.

2. Dang H., Liu L., Hao L., Jin T., Liu M., Cao J., Bai J., Wei F. Orientation-controlled nonepitaxial L10 FePt thin films // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 115. – P. 17B711–1-3.

3. Sun A.-C., Kuo P.C., Hsu J.-H., Huang H.L., Sun J.-M. Epitaxial growth mechanism of L10 FePt thin films on Pt⁄CrPt⁄Cr bilayer with amorphous glass substrate // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 076109–1-3.

4. Ostler T.A., Ellis M.O.A., Hinzke D., Nowak U. Temperature-dependent ferromagnetic resonance via the Landau-Lifshitz-Bloch equation: Application to FePt // Phys. Rev. B. – 2014. – Vol. 90. – P. 094402–1-10.

РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ АТОМНО-ЗОНДОВОЙ ТОМОГРАФИИ В ИТЭФ

Лукьянчук А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Anton.Lukyanchuk@itep.ru

Исследование структуры материалов и распределения химических элементов в них востребовано во многих направлениях науки и техники, таких как материаловедение, машиностроение, наноэлектроника, атомная энергетика и др. В настоящее время имеется существенная потребность в применении методов ультрамикроскопии, поскольку функциональные и механические свойства материалов зависят не только от микроскопических особенностей, но и от особенностей на масштабах от ангстрем до десятков нанометров. Также характеризация материалов по микроструктуре и химическому составу имеет большое значение для фундаментальных исследований, касающихся фазовых превращений, формирования кластеров и дефектов решетки. Традиционно, для исследований новых материалов используются такие методики как просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов и т. д. Наиболее сложным является определение пространственного распределения различных химических элементов на масштабах близких к атомным. В последнее десятилетие для изучения этих деталей получила интенсивное развитие уникальная методика исследования нано-структуры материала - Атомно-Зондовая Томография (АЗТ).

АЗТ позволяет получать информацию о трехмерном распределении атомов в образце одновременно с определением химической природы каждого атома.

В основе методика АЗТ лежит принцип по-атомной разборки материалов и проекционного увеличения, использовавшегося ранее в полевой автоионной микроскопии, а также времяпролетная масс-спектрометрия, примененная к каждому испаренному иону. Благодаря проекционной геометрии испарения атомов материала методика позволяет получать разрешение в глубину образца 1-2 Å, а латеральное разрешение порядка 2-4 Å. При этом обеспечивается достаточно хорошее разрешение по массе от 500 до 1500 единиц на полувысоте пиков масс-спектра. Методика АЗТ накладывает довольно жесткие ограничения на условия испарения и детектирования атомов материала. Образец должен находится в сверх высоком вакууме не хуже 10^{-10} Торр, под постоянным напряжением от 1 до 20 кВ, температура образца должна лежать в диапазоне от 15 до 75 К. В настоящее время получила развитие компонентная база АЗТ и стали разрабатываться установки, значительно расширяющие возможности этой методики.

В НИЦ «Курчатовский институт» - ИТЭФ на протяжении длительного времени ведутся исследования наноструктуры реакторных конструкционных материалов (см., например [1,2]). Для контроля размеров и химического состава включений в материалах используется методика АЗТ. С 2002 года для исследований использовалась установка ECOTAP (CAMECA). Характерными её особенностями можно назвать оптическую систему детектирования и импульсное полевое испарение, имеющие некоторые ограничения в применении. В настоящее время в ИТЭФ создана установка АЗТ с применением детектирующей системы нового поколения и фемтосекундной лазерной системой испарения – Прототипа Атомного Зонда с Лазерным испарением (ПАЗЛ-3D) [3]. На созданной установке уже отработанным методики исследования широкого спектра материалов: ферритно-мартенситных сталей, сплавов: никелевых, титановых, алюминиевых, циркониевых, ванадиевых, высокоэнтропийных, модельных сплавов Fe-Cr и Nd-Fe, а также чистых металлов W, Al, Mo. Показана возможность исследования материалов на основе кремния.

В качестве примера одного из результатов исследования, на рис. 1 представлены распределения атомов кислорода, титана, азота и углерода в объеме образца из сплава V-4Ti-4Cr. Показана проекция трехмерного объема исследованного образца, где каждой точке соответствует задетектированный атом. На рис. 1 видны кластеры размерами от 3 до 15 нм, также часть двумерного дефекта, декорированного кислородом и титаном.

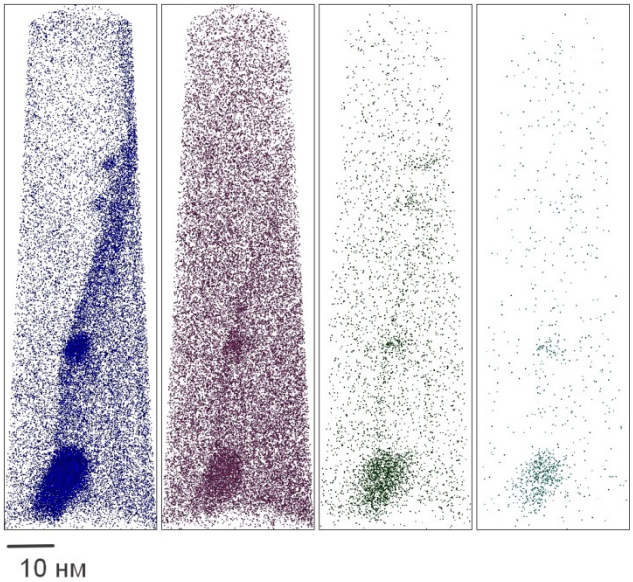


Рис. 1. Распределения в объеме образца атомов в сплаве V-4Ti-4Cr (слева направо: кислород, титан, азот и углерод).

В заключении отметим, что разработанная и собранная в ИТЭФ уникальная научная установка ПАЗЛ-3D позволяет проводить исследования нано-структуры и распределения химических элементов в широком классе материалов на масштабах от 1 до 100 нанометров. Разработаны и апробированы методики проведения исследования различных материалов. Продемонстрированы

возможности установки по исследованию перспективных разрабатываемых материалов для различных областей применения.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Рогожкину С.В., а также коллегам Разницыну О.А., Шутову А.С., к.ф.-м.н. Никитину А.А., Алееву А.А. за помощь в выполнении работ.

Список литературы:

1. Rogozhkin S.V., Nikitin A.A., Orlov N.N., Kulevoy T.V., Fedin P.A., Korchuganova O.A., Kozodaev M.A., Vasiliev A.L., Orekhov A.S., Kolobylina N.N., Leonov V.P., Schastlivaya I.A. Microstructure of Ti–5Al–4V–2Zr alloy in the initial condition and after irradiation with titanium ions Inorganic Materials: Applied Research. (2017) V. 8. No. 2. P. 279–285

2. Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Разницын О.А., Никитин А.А., Залужный А.Г., Кулевой Т.В., Куйбида Р.П., Андрианов С.Л., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М., Никитина А.А. Исследование наноструктуры ферритно-мартенситной стали ЧС-139 в исходном состоянии и после облучения ионами Fe, Перспективные материалы, 2017. № 11. С. 5-17

3. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Разницын О.А., Кириллов С.Е., Прототип атомного зонда с лазерным испарением, Приборы и техника эксперимента, 2017, № 3, С. 129-134

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ ИНТРОСКОПИИ

Мурашев М.М.

Россия, Москва, Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”.

Исследование внутреннего строения объектов различной физической природы методами нейтронной радиографии и томографии проводились на станции “ДРАКОН” расположенной на базе реакторе ИР-8, НИЦ “Курчатовский институт”. Изменение длины волны (λ=1.2-4.5Å) на станции реализовано по средствам двойного монохроматора (состоящего из кристаллов пиролитического графита и меди). Станция включает в себя 3 выходных нейтронных канала: 1. прямой пучок служит для проведения экспериментов на белом излучении; 2. однократно отраженный - на коротковолновом излучении (λ=1Å); 3. дважды отраженный пучок - в широком диапазоне длин волн (λ=1.2-4.5Å).

Томографическая реконструкция позволяет получить информацию о внутреннем строении (с пространственным разрешением ~200 мкм) объекта не разрушая его, что делает этот метод привлекательным для исследования металлических и композиционных материалов, изделий.

Металлические изделия

На рис. 1 показаны томографические срезы турбинной лопатки, применяемой для авиационных двигателей. Одной из проблем данных изделий является закупорка охлаждающих каналов при их изготовлении, что влечет за собой их разрушение. Нейтронная томография позволяет осуществить неразрушающий контроль качества охлаждающих каналов.

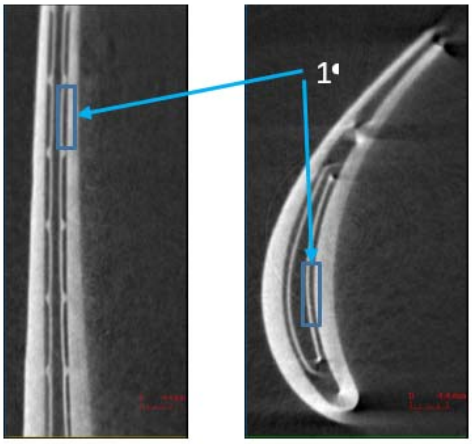


Рис. 1. Томографические срезы лопатки газотурбинного двигателя (1 – охлаждающие

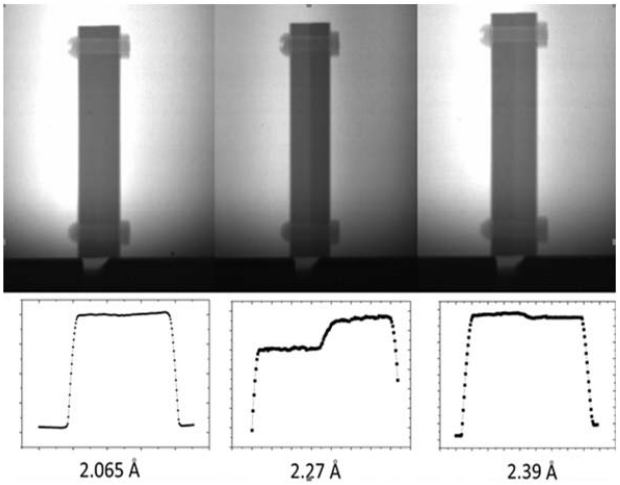


Рис. 2. Зависимость пропускания нейтронов от длины

каналы). волны для ферритной и аустенитной стали.

Дифракционный контраст стальных объектов

На образцах ферритной и аустенитной сталей с изменением длины волны нейтронного излучения установлен эффект обращения дифракционного контраста в зависимости от кристаллической структуры объекта. Расчеты показывают, что при изменении длины волны от 2.27 до 2.39 Å контраст между ферритной и аустенитной сталью должен изменяться на обратный, как и было подтверждено экспериментально (рис. 2).

Композиционные материалы

На рис. 3 показаны томографические срезы образца металл-матричного композита железо-никелевого сплава с малыми концентрациями (до 7%) углерода. Одной из проблем таких композитов является агломерация углерода, поэтому, необходимо не разрушая образец отслеживать распределение углерода во всем объеме. Нейтронная томография позволила определить контрастные области (1.4 мм) неравномерного распределения углерода внутри образца.

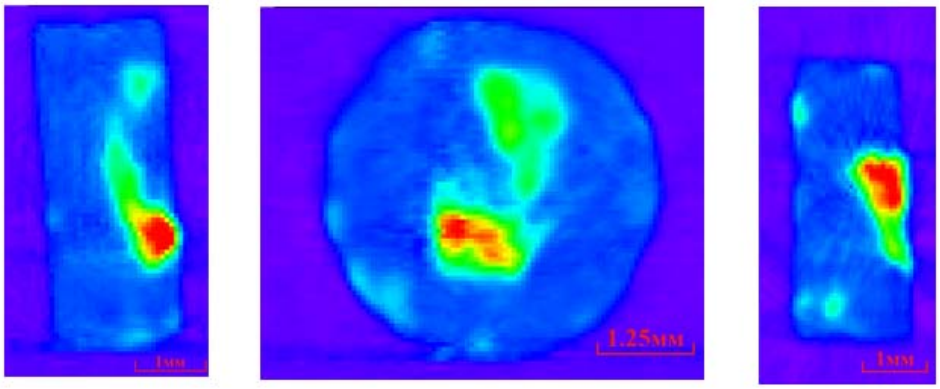


Рис. 3. Томографические срезы образца металл-матричного композита железо-никелевого сплава с малыми концентрациями (до 7%) углерода

Выражение благодарности

Эму В.Т., Глазкову В.П., Борисовой П.А.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-32-00262 мол_а «Исследование нанокомпозитов из железоникелевого сплава с аморфной фазой фуллеренов».

СБОРКА 3D КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ T-X-Y ДИАГРАММ Al-Sn-Zn И ЛЕЙЦИТ ($KAlSi_2O_6$) - АНОРТИТ ($CaAl_2Si_2O_8$) - КРЕМНЕЗЕМ (SiO_2)

Парфенова М.Д.

Россия, Институт физического материаловедения СО РАН, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, vluts@ipms.bscnet.ru

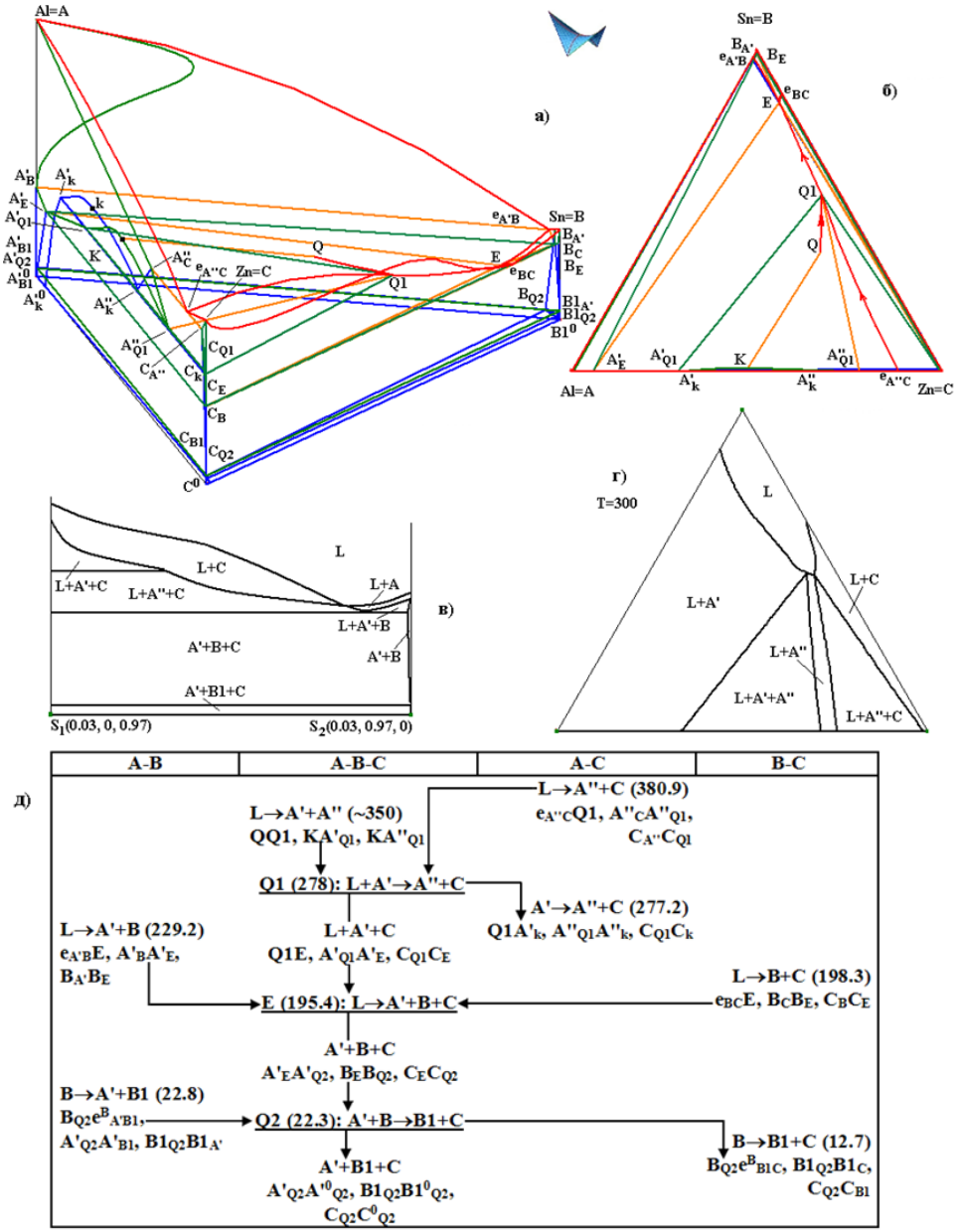


Рис. 1. 3D модель T-x-y диаграммы Al-Sn-Zn=A-B-C (A', A" – расслаивание твердого раствора алюминия; B1 – низкотемпературная модификация олова) (а); x-y проекция (б); изоплета при 3 ат. % Al (в) и изотерма T=300°C (г); схема моно- и нонвариантных состояний (д)

3D модель фазовой диаграммы (ФД), являясь удобным средством визуализации (рис. 1-2), предоставляет возможности строить любые разрезы ФД, а также выполнять расчеты матбалансов на всех этапах кристаллизации, восстанавливая картину формирования микроструктуры путем исследования качественного и количественного состава сосуществующих фаз [1-4]. Вертикальные матбалансы дают возможность наглядно сопоставить поля 3 и Q_eQ (рис. 2). Центр масс G_1(0.59; 0.1; 0.31) в поле 3, характеризуется цепочкой фазовых реакций: $L^1 \rightarrow A^1$, $L^e \rightarrow A^e + B^e$, $L^Q + A^{1,e} \rightarrow B_Q + R_Q$, $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$, $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$ (рис. 1в). Для данного концентрационного поля формируется следующий набор микроструктурных составляющих: B^e, B^Q, R^Q, B^{en}, R^{en}, B^E, C^E, R^E. Кристаллы A полностью расходуются в ходе квазиперитектической реакции $L^Q + A^{1,e} \rightarrow B_Q + R_Q$ и в набор микроструктуры они не входят. Так как сегмент Q_eQ является частью моновариантной линии ликвидуса, то заданный на нем центр масс G_2 (0.545; 0.136; 0.319) попадает сразу в трехфазную область L+A+B и реакция первичной кристаллизации ($L^1 \rightarrow A^1$) для него отсутствует (рис. 1, г). Но поскольку кристаллы A не входят в набор микроструктурных составляющих, то поля Q_eQ и 3 различаются этапами кристаллизации, и, в тоже время, совпадают по микроструктуре.

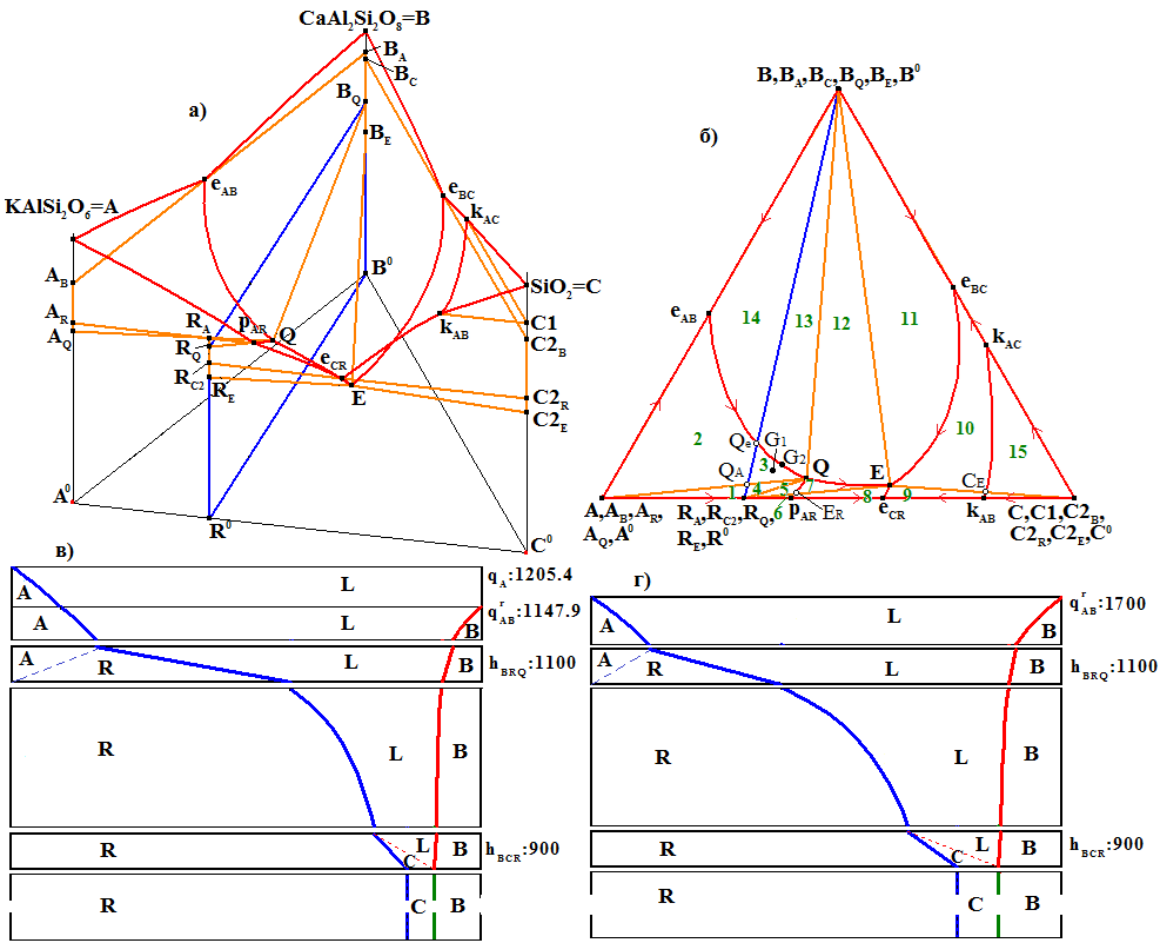


Рис. 2. 3D модель (а) и XY проекция с делением на концентрационные поля (б) T-x-y диаграммы $KAlSi_2O_6$-$CaAl_2Si_2O_8$-SiO_2 (вес.%); диаграммы вертикального матбаланса для G_1 (в) и G_2 (г)

Литература:

1. Парфенова, М.Д. (руководители В.И. Луцык, В.П. Воробьева). 3D модель T-x-y диаграммы системы Au-Ge-Sn как основа для создания бессвинцовых материалов // XIII Рос. ежегодная конф. молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорган. материалов». Москва. 18-21 октября 2016. Сб. материалов. М: ИМЕТ РАН, 2016. - С. 292-294.

2. Парфенова М.Д., Ламуева М.В., Луцык В.И., Зеленая А.Э. Сборка T-x-y диаграммы FeO-SiO_2-Fe_2O_3 для расчета матбалансов и отображения путей кристаллизации // XXIV Всерос. научн. конф. студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-24). Томск, 31.03-7.04 2018 г. С. 511-512.

3. Луцык В.И., Воробьева В.П., Парфенова М.Д., Насрулин Э.Р. 3D компьютерная модель T-x-y диаграммы Al-Sn-Zn // VIII Межд. научная конф. «Химическая термодинамика и кинетика»: Сб. научн. трудов. Тверь, ТГУ, 2018. С. 214-215.

4. Луцык В.И., Зеленая А.Э., Парфенова М.Д., Зырянов А.М. Компьютерная модель фазовой диаграммы системы лейцит ($KAlSi_2O_6$) - анортит ($CaAl_2Si_2O_8$) - кремнезем (SiO_2) // Там же. С. 216-217.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 17-08-00875-а "Сборка компьютерных 4D моделей T-x-y-z диаграмм, формирующих пятерную систему Fe-Ni-Cu-Co-S, для модернизации технологических процессов получения никеля, кобальта и меди"

Автор выражает благодарность научным руководителям: д.х.н., профессору Луцыку В.И., д.ф.-м.н., доценту Воробьевой В.П. и к.ф.-м.н. Зеленой А.Э.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ УДЕРЖИВАНИЯ В ВЭЖХ

Пономарев Ф.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН», filpon@mail.ru

Физическая адсорбция и конкурентная сорбция, характерная для обменных процессов, наряду с процессами сольватации определяют удерживание в жидкостной хроматографии. Существующие в ВЭЖХ теоретические подходы часто выделяют одну из перечисленных проблем, опуская рассмотрение других. Известные подходы Снайдера и Сочевинского рассматривают термодинамику конкурентной сорбции без подробного описания механизма распределения и пренебрегают эффектами физической адсорбции на свободной поверхности; а подход Скотта–Кучеры описывает конкретные модели адсорбции и сольватации с привлечением большого числа эмпирических параметров.

Данные подходы не обладают достаточной точностью и универсальностью для предсказания хроматографического поведения аналитов по их структурной формуле, а применяемые эмпирические параметры не являются переносимыми. Целью моделирования хроматографического процесса является создание модели на основе априорных теоретических расчетов с целью предсказывания (прямая задача моделирования) и сравнения (обратная задача моделирования) получаемых величин с экспериментальными данными.

Теория обобщенных зарядов [1] позволила создать неэмпирическую модель адсорбции в области Генри, развить теоретический подход к описанию удерживания неполярных веществ в обращенно-фазовой ВЭЖХ [2, 3]. В предлагаемом сообщении указанный подход развит на случай удерживания полярных веществ с учетом их дипольных моментов и способности к образованию водородных связей. Элементы новой модели ранее были применены для описания удерживания полярных веществ на полярных фазах в газовой хроматографии [4]. Новая теоретическая модель отличается дополнительным рассмотрением конкурентной сорбции и сольватации, характерных для сплошных сред в ВЭЖХ. Модель применена для расчета реального изократического процесса ОФ ВЭЖХ с водно-ацетонитрильным элюентом, нафталином, урацилом и фенолом в качестве аналитов, пример которого дан в [5].

Оценена возможность влияния гидратации молекул аналита на их адсорбцию. Для молекул, значительно различающихся по гидрофильности, было рассчитано время удерживания, которое с хорошей точностью соответствует экспериментальным данным.

Показано, что разработанная модель, опирающаяся только на переносимые параметры неподвижной фазы, такие как потенциал поверхности и ее емкость, и на структуру молекул аналита и подвижной фазы позволяет прогнозировать поведение веществ в ВЭЖХ.

Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф., в.н.с. Анатолию Михайловичу Долгоносову за создание фундаментальных основ в теории обобщенных зарядов и моделировании хроматографического процесса, а также за всевозможную помощь в выполнении данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-03-00382а).

Цитированная литература:

1. Долгоносов А.М. Теория обобщенных зарядов для межатомных взаимодействий. Журнал физической химии. Т. 75. № 10. Р. 1813–1820.

2. Долгоносов А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М.: КРАСАНД. 256 с. 2003.

3. Пономарев Ф.В., Долгоносов А.М. Проверка модели обращенно-фазовой ВЭЖХ, разработанной на базе теории обобщенных зарядов, и ее применение для оптимизации подвижной фазы. 2018. Т. 18. № 1. С. 15–25.

4. Долгоносов А.М., Зайцева Е.А. Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий. II. Случай водородных связей. Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 3. С. 321–332.

5. Henry R.A. Keys to High Speed HPLC with Isocratic Mobile Phases. Sigma-Aldrich. 2010.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ZR_3FE, $ZRFE_2$ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ZR-FE

Саенко И.С.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivan.s.s@bk.ru

Высоколегированные ферритные стали имеют широкую область применения и высокую технологическую ценность. Введение дисперсных частиц оксида иттрия в ОЦК – матрицу железо–хромовой стали улучшает механические свойства данной стали и препятствует увеличению размеров зерен матрицы при работе сплава в интервале высоких температур, равных 0,5-0,6 от температуры плавления. Разработка таких композитных материалов требует полного понимания термодинамических свойств системы Zr–Fe–O. Поэтому, была поставлена задача экспериментального изучения физических и термодинамических свойств интерметаллидов Zr_3Fe и $ZrFe_2$, и дальнейшее моделирования бинарной подсистемы Zr–Fe.

Для расчета термодинамических свойств применяли квантово-механические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности с учетом квазигармонического приближения. В результате расчета получены значения энтальпий образования интерметаллидов Zr_3Fe и $ZrFe_2$, их стандартные энтропии образования и зависимости теплоемкости от температуры при постоянном объеме (Cv) и далении (Cp), и температурные зависимости термического расширения и модуля упругости начиная с 0 до 1050 К (для Zr_3Fe) и до 1800 К($ZrFe_2$).

В целях тестирования результатов расчета были измерены теплоемкости Zr_3Fe и $ZrFe_2$ методом дифференциально сканирующей калориметрии в интервале температур от 100 до 1023 К и 1423 К соответственно. Два бинарных сплава с номинальными составами: 75Zr-25Fe и 33.3Zr-66.7Fe (ат.%) - были выплавлены с применением дуговой плавки, соответственно ZF-1 и ZF-2. Для достижения хорошей гомогенности образцы переворачивали и повторно переплавляли три раза. Образцы анализировали с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектрометрией и дифференциально сканирующей калориметрией.

Измерения теплоемкости в диапазоне температур от100 до 623 К для образцов ZF-1 и ZF-2 соответственно проводили с использованием устройства DSC 8000 (Perkin Elmer, Pt / Rh тигель, поток Ar/He, скорость нагрева 10 К / мин). Измерения теплоемкости в диапазоне температур от 623 К до 1373 К выполняли с использованием устройства DSC Pegasus 404C (NETZSCH, Титан Pt / Rh, поток Ar, скорость нагрева 10 К / мин). Для измерения удельной теплоемкости использовался классический трехстадийный метод (непрерывный метод) с постоянной скоростью нагрева. Измерительную систему откалибровали с использованием сертифицированного сапфирового стандартного материала. Масса и радиус гранул образцов были такими же, как и для стандартного материала с 85 мг и 5 мм. Измерения двух разных образцов повторялись два раза с максимальной погрешностью 3%. Отметим, что измерения теплоемкости при высоких температурах с использованием ДСК оборудования становятся менее надежными из-за увеличения теплового излучения, которое уменьшает зарегистрированный сигнал. Этот эффект учитывали при подгонке экспериментальных данных. Описание полученных результатов выполняли с использованием уравнения Майера-Келли. Для исключения любого фазового превращения во время проведения измерений теплоемкости, XRD-анализ исследованных образцов выполняли до и после проведения измерений теплоемкости.

Комбинируя результаты теории и экспериментов были описаны основные термодинамические свойства интерметаллидов Zr_3Fe и $ZrFe_2$ от 0К до температур близких к границе стабильности соединений. Основываясь на полученных экспериментальных данных, методом CalPhaD (Calculation Phase Diargram) провели повторную оптимизацию параметров, описывающих энергии Гиббса в системе Zr-Fe. Обобщенный критерий "χ^2" использовали в процессе оптимизации в качестве метода поиска глобального минимума функции цели для выбора оптимальной модели посредством выбора наименьшего значения χ^2 в зависимости от разного числа оптимизируемых параметров моделей.

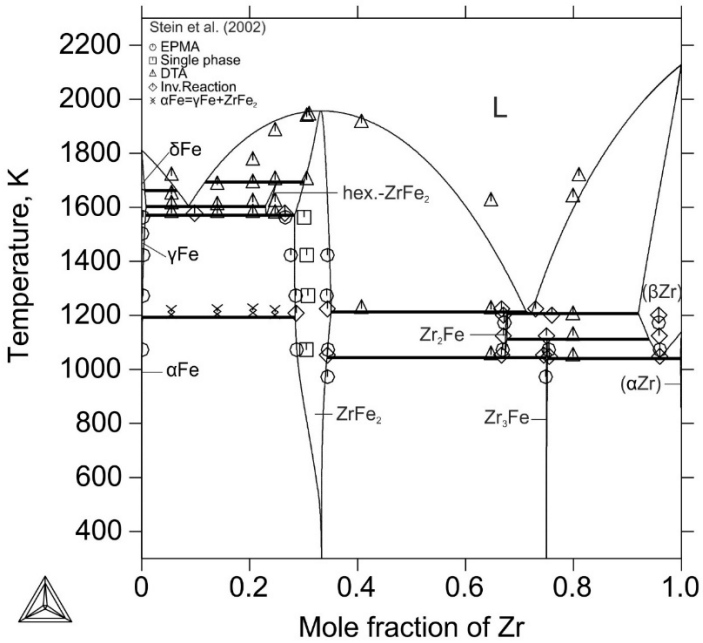


Рис. 1 Диаграмма системы Zr–Fe, рассчитанная согласной полученной модели.

Автор выражает благодарность Б.О. Мухамедову, др. М.Д. Кригель, профессору, д.ф.-м.н. И.А. Абрикосову, 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. Stein F. et al., Experimental Determination of Intermetallic Phases, Phase Equilibria, and Invariant ReactionTemperatures in the Fe-Zr System., J. Phase Equilib., 2002, vol. 23, pp. 480-494.

СТАДИЙНОСТЬ МНОЖЕСТВЕННОГО РАЗРУШЕНИЯ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Синев И.О.

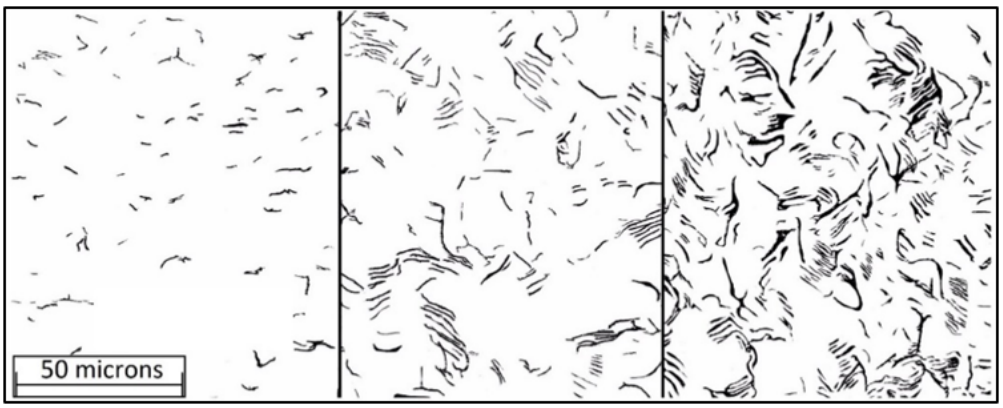
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivan-sinev@yandex.ru

Многие теоретические работы в области механики материалов и материаловедения посвящены моделированию развития и накопления микротрещин при различных условиях нагружения [1-2]. Для подтверждения таких теоретических моделей необходимы экспериментальные исследования.

Поэтому целью данной работы является установление основных закономерностей развития микротрещин при статическом растяжении стальных образцов разной геометрии и выявление взаимосвязи этих закономерностей с физическими и механическими характеристиками материалов.

Для исследования были выбраны плоские гладкие образцы и образцы с концентраторами напряжений из сталей различной структуры: Ст20, Ст45, Х18Н10Т.

В ходе испытаний с периодическими остановками методом оптической микроскопии были получены картины микротрещин на разных стадиях разрушения (Рис. 1) и оценены следующие параметры: концентрация микротрещин различной длины l от относительной деформации ε^* (отношение текущей деформации к деформации разрушения), относительная площадь, занятая микротрещинами S^* и концентрационный критерий k [3], характеризующий среднее расстояние между микротрещинами. Результаты такой оценки представлены на рис. 2.



I II III

Рис. 1. Картины микротрещин в образце с выточками из Ст20 на разных стадиях разрушения

Как следует из рис. 2(а), концентрация микротрещин различных иерархических уровней (меньше одного размера зерна d=30 мкм, от одного до двух d и более двух размеров зерен) обнаруживает немонотонный характер изменения в зависимости от деформации, позволяющий выделить три стадии накопления повреждений – стадию образования микротрещин (I), их слияния (II) и ускоренного раскрытия перед формированием макротрещины (III).

Как видно из рис. 2(б), при переходе от стадии I к стадии II снижается концентрация малых микротрещин, а концентрационный критерий k падает ниже 3, что свидетельствует о начале слияния микротрещин. Переход от стадии II к стадии III сопровождается выходом на плато k-параметра, который принимает значения, близкие к 1. В то же время общая концентрация микротрещин не изменяется, а площадь поврежденной поверхности S^* растет, что свидетельствует о раскрытии микротрещин. Сравнение аналогичных параметров, определенных для образца из того же материала без концентраторов напряжений, показало, что раскрытие микротрещин на этой стадии в таких же образцах было много меньше.

Отмеченная стадийность развития поврежденности согласуется с полученными ранее [4] результатами анализа зависимости от деформации акустических и магнитных параметров, оцениваемых методами неразрушающего контроля. Как видно из рис. 2(в), при появлении первых микротрещин на стадии I $b_{АЭ}$-параметр акустической эмиссии резко снижается, а напряженность собственного магнитного поля (H_P) изменяет характер своего роста. На стадии III $b_{АЭ}$-параметр выходит на плато, образование которого связано с малым числом акустических сигналов.

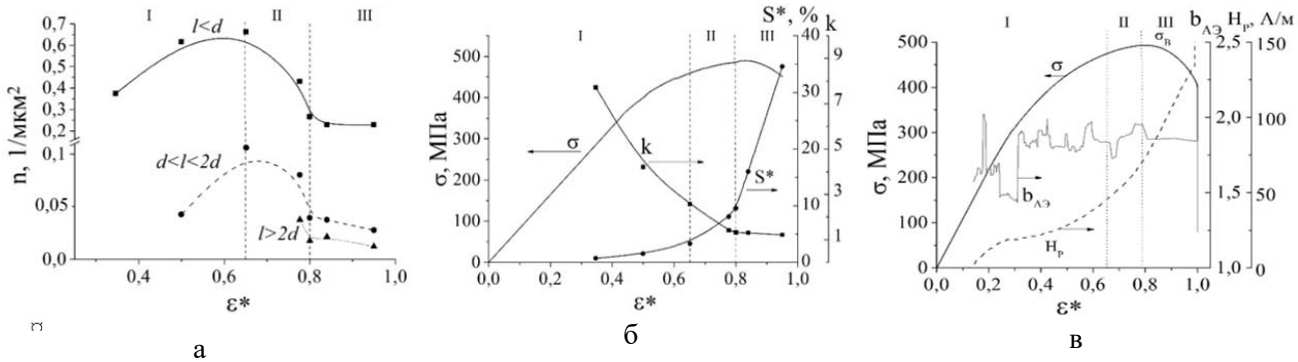


Рис. 2 Зависимость концентрации микротрещин различной длины (а), диаграмма растяжения, изменение k-параметра и относительной площади S^*, занятой микротрещинами (б) и изменение параметров неразрушающего контроля (в) в функции относительной деформации ε* для образца из Ст20 с выточками

В результате проделанной работы были сделаны следующие выводы:

Концентрация малых микротрещин (меньше одного размера зерна) снижается перед достижением максимальной нагрузки на стадии II вследствие начала их слияния, что вызывает падение концентрационного критерия k и ускоренный рост площади поврежденной поверхности S*.

Установлено, что наличие концентраторов напряжений способствует большему раскрытию микротрещин, и, как следствие, большей площади поврежденной поверхности перед разрушением.

Показана взаимосвязь отмеченной стадийности накопления повреждений с временными изменениями характеристик неразрушающего контроля, оцененными ранее. Началу слияния трещин и их раскрытию соответствует резкое изменения параметров неразрушающего контроля.

Автор выражает благодарность проф. Л.Р. Ботвиной за руководство и помощь в проведении исследования.

Литература:

1. Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Нарыкова М.В. и др. Статистическое описание кинетики накопления микротрещин в металлах при ползучести // Физическая мезомеханика 18 1 (2015) 52-61

2. T. Magnin, L. Coudreuse, J.M. Lardon A quantitative approach to fatigue damage evolution in FCC an BCC stainless steels // Scripta METALLURGICA vol. 19, pp.1487-1490, 1985

3. В.С. Куксенко, Л.Г. Орлов, Д.И. Фролов Концентрационный критерий укрупнения трещин в гетерогенных материалах // Механика композитных материалов, 1972, №2, с. 195-201

4. Тютин М.Р., Ботвина Л.Р., Левин В.П., Ефимов А.Г., Кузелев Н.Р. Исследование механических свойств конструкционных сталей акустическими и магнитными методами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017;83(7):44-48.

АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКИХ КРИВЫХ РАЗРУШЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

Судьин В.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, sudin.vlad@gmail.com

Динамические кривые разрушения, получаемые в ходе инструментированных испытаний на ударный изгиб, используются в некоторых нормативных документах для оценки доли вязкой составляющей излома, исходя из усилия на динамической кривой в точках начала и конца нестабильного роста хрупкой трещины и точке максимального усилия [1]. Также, в некоторых работах предлагаются способы оценки критического коэффициента интенсивности напряжений и критического раскрытия трещины с использованием параметров динамических кривых разрушения [2], [3]. Целью данной работы было изучение возможности использования новых подходов, связанных с применением методов машинного обучения к анализу параметров динамических кривых для оценки надежности материала и разработка методик, подходящих для такой оценки.

Подход к оценке доли вязкого излома, предлагаемый в стандарте [1], не учитывает микроструктурные особенности испытываемой стали, которые могут влиять на применимость предлагаемых в стандарте эмпирических формул. В тоже время, эти микроструктурные особенности могут отражаться в других параметрах динамической кривой, доступных для анализа. Включение таких параметров в какую-либо эмпирическую формулу сложно реализовать т.к. многофакторную зависимость между формой динамической кривой и микроструктурой достаточно сложно установить. Решение подобных задач многофакторной оптимизации удобно проводить путём применения алгоритмов машинного обучения с учителем на основе нейронных сетей.

Для реализации этого подхода нами был проведен анализ динамических кривых разрушения 121 образца основного металла и сварных соединений, выполненных пятью различными методами сварки и имеющих различную микроструктуру. Из этих динамических кривых были выделены координаты характерных точек, соответствующих переходу от упругой к пластической деформации, максимуму усилия, началу и окончанию нестабильного роста. Для изломов, соответствующих проанализированным динамическим кривым, путём прямого измерения по фотографии, была определена доля вязкой составляющей. Исходная выборка была случайным образом разделена на тренировочную и тестовую в пропорции 85/15. Затем, на основе многослойного персептрона с обучением при помощи алгоритма обратного распространения ошибки была построена нейронная сеть, которая была обучена на тренировочной выборке, с использованием различных параметров динамических кривых разрушения в качестве входных данных для обучения. Данный алгоритм показал коэффициент детерминированности R^2 = 0.98 на тестовой выборке (рисунок 1). Точность такого алгоритма значительно выше точности оценки доли вязкого излома по эмпирическим

формулам, а сама возможность его реализации говорит о возможности описания разрушения материала на основе силовых характеристик.

Выражаю благодарность за содействие в подготовке работы научному руководителю, академику РАН Солнцеву К.А. и научному консультанту к.т.н. Кантору М.М.

Использованная литература:
1. ISO standard 14556: 2000 – 2006.
2. Toshiro K., Isamu Y., Mitsuo N. Engin. Fract. Mech. – 1986. – Т. 24. – №. 5. – С. 773-782.
3. Jian F., Fulian D., Chengzhong W. Journal de Physique IV, 2003. – Т. 110. – С. 551-557.

ШИРИНА ПИКОВ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

Сыщиков А.А.
Россия, Филиал ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в г. Волжском, alexsyshchikov@yandex.ru

В общем случае спектр рассеяния энергии колебаний состоит из монотонно возрастающей функции температуры, а также серии максимумов (пиков) различной высоты. Существование таких максимумов свидетельствует о различных физических процессах, происходящих в твердом теле, приводящих к преобразованию энергии колебаний во внутреннюю энергию. Взаимное проскальзывание сопрягающихся кристаллитов по сегментам границ приводит к появлению в спектре внутреннего трения пиков.

Рассмотрение проскальзывания [1-3] по сегментам таких границ зерен, ограниченных тройными стыками, приводит к выражению и времени релаксации:

$$Q^{-1} = \frac{p\pi(1-\nu)lE}{RG}\frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}, \quad \tau = \frac{(1-\nu)\lambda^2 S^2 nl}{4GDkT}. \quad \tau = \tau_0 \exp(E/kT) \qquad (1)$$

где E и G – упругие модули, R, l – размеры зерна и сегмента границы, D – зернограничный коэффициент самодиффузии, k – фактор Больцмана, T – температура, ν – коэффициент Пуассона. При получении такого аналитического выражения предполагалось, что скорость межзеренного проскальзывания линейно связана с напряжением, действующим вдоль плоского сегмента границы. Проскальзывание ограничено по краям тройными стыками зерен. В области стыков образуются так называемые стыковые дислокации. Полное напряжение на сегменте оказывается суперпозицией внешнего напряжения и появляющегося напряжения внутри дислокационного диполя.

Время релаксации согласно (1) определяется геометрическими размерами зерен и сегментов границ, а также коэффициентом зернограничной самодиффузии. Для его логарифма можно записать выражение

$$\ln\tau = \ln\tau_0 + \frac{E}{kT}, \qquad (2)$$

где первое слагаемое определяет частотный фактор без термического влияния, а второе связано с энергией активации процесса. Геометрические параметры зерен, упругий модуль и концентрация вакансий в границе определяют величину первого слагаемого, а коэффициент самодиффузии и атомная структура границы – второе слагаемое. Размеры зерен и сегментов границ в реальном материале имеют некоторое распределение. Чаще всего его можно описывать нормальным или логарифмически нормальным законом.

Нахождение величины внутреннего трения при наличии нелинейности связано с решением дифференциального уравнения для взаимного сдвигового смещения сопрягающихся зерен u

$$\frac{du(t)}{dt} = I_n\left|\sigma_0 \sin\omega t - Mu(t)\right|^n \cdot \mathrm{sign}\left(\sigma_0 \sin\omega t - Mu(t)\right). \qquad (3)$$

В случае $n=1$ уравнение (3) решается точно. В других случаях точного решения нет. Приближенное решение для $n=2$ имеет вид:

$$Q_{(2)}^{-1} = \frac{64\sqrt{2}\gamma G}{3\pi^2 Md} F_2\left(\frac{4\omega}{\pi I_2 M\sigma_0}\right), \qquad F_2(x) = \sqrt{x}\left(x+\sqrt{x^2+4}\right)^{-3/2} \qquad (4)$$

Результаты численного расчета [4] частотной зависимости внутреннего трения в установившемся режиме колебаний, основанные на решении нелинейного дифференциального

уравнения (5) приведены на рис. 1. Здесь по оси абсцисс отложено значение десятичного логарифма произведения ωτ.

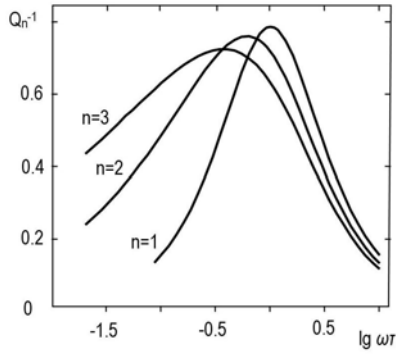


Рис. 1. Частотная зависимость величины внутреннего трения.

Спектральные кривые имеют вид пиков, ширина которых возрастает по мере увеличения степени нелинейности *n*. Здесь же приведена кривая с $n=1$, являющаяся дебаевским пиком. Полуширина пиков для разных значений показателя степени равна следующим величинам: 1,14; 1,75 и 2,1 при *n=1, n=2, n=3* соответственно. Если представлять эти пики в виде суперпозиции дебаевских с логарифмически нормальным распределением, то необходимо параметр β считать равным соответственно β=0; β=1,57 и β=2,63. Однако, в случае нелинейности такая полуширина пиков появляется без использования указанного распределения. Если же учесть его наличие, то полуширина пиков будет еще больше. По-видимому, этим объясняются достаточно большие значения полуширины, наблюдаемые в эксперименте.

Список литературы:

1. Кульков В.Г. Спектр внутреннего трения в поликристаллических материалах с фасетированными границами // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – Т. 2, № 1. С. – 70-72.

2. Кульков В.Г. Внутреннее трение в поликристалле с фасетированными границами // Вестник МЭИ. – 2005. – № 3. – С. 120-123.

3. Кульков В.Г. Внутреннее трение на фасетированных границах зерен с примесями // Известия ВУЗов. Физика. – 2005. – Т. 48, № 4. – С. 93-94.

4. Кульков В.Г. Внутреннее трение на границах зерен с нелинейной вязкостью // Металлы. – 2005. – № 4. – С. 69-73.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ПОНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ В СИЛИКАТАХ

Флягина И.С.

Россия, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, irina.fliagina@gmail.com

Хорошо известно, что прочность силикатов при контакте с водными растворами часто значительно ниже, чем в инертной среде. Причиной этого является то, что силоксановая связь Si-O-Si имеет химическое сродство к воде и водным растворам. Тем не менее, при невысокой температуре скорость реакции взаимодействия силикатов с водой крайне медленная. Однако, механическое напряжение существенно ускоряет эту реакцию, что приводит к разрыву силоксановой связи [1,2].

Считается, что разрушение силикатов осуществляется в процессе автокаталитического процесса:

$$\underset{\text{деформированная}}{\equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv} + OH^- \rightarrow \equiv SiOH + \equiv SiO^-$$

$$\equiv SiO^- + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + OH^-.$$

Скорость первой реакции зависит от напряжения силоксановой связи, в то время как скорость второй почти не зависит от неё. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают правильность этого механизма [1]. Однако, возникает вопрос о том, как адсорбция OH^- или других компонентов водных растворов влияет на деформационные характеристики силоксановой связи и существуют ли

альтернативные, более энергетически выгодные механизмы разрушения силикатов. Чтобы ответить на этот вопрос, было проведено квантово-химическое моделирование явления адсорбционного понижения прочности силикатов на атомистическом уровне.

Квантово-химические вычисления были проведены в программе ORCA (версия 4.0) [3] с использованием метода теории функционала плотности wB97X-D3 и ускоряющего приближения RIJCOSX, а также базисных функций def2-TZVP с ускоряющим приближением def2/J.

Силоксановая связь моделировалась с помощью максимально упрощенной системы H_3Si-O-SiH_3, а адсорбционное понижение прочности - путём добавления молекулы/иона OH^-, NaOH, Cl^-, NaCl, H^+, H_3O^+ или H_2O к модельной системе. Сначала были получены оптимизированные по энергии структуры начального, недеформированного комплекса "H_3Si-O-SiH_3 + адсорбат" и продуктов его диссоциации. Затем для системы H_3Si-O-SiH_3 были проведены две серии вычислений при заданной мультиплетности: в первой пошагово увеличивалось расстояние между атомами Si, R(Si...Si), до разрыва силоксановой связи, а во второй серии пошагово сокращалось R(Si...Si) между продуктами диссоциации, взятыми в качестве исходной точки. Кривая потенциальной энергии, полученная таким образом, позволила сделать оценку энергии активации разрыва силоксановой связи. Путём дифференцирования энергетических кривых для всех систем "H_3Si-O-SiH_3 + адсорбат" были получены силовые кривые, позволившие сделать оценку охрупчивания силикатов в присутствии различных адсорбатов.

В Таблице 1 представлены расчётные значения энергии адсорбции (E_{ads}) разных молекул/ионов, энергия активации (E_a), работа разрыва ($W_{rupture}$), расстояние между атомами Si, соответствующее максимуму на силовых кривых (R_{Fmax}) и брутто-формулы продуктов разрыва силоксановой связи. Расчётная энергия активации в отсутствие адсорбата составила ~ 536 кДж/моль, что сопоставимо с экспериментальным значением для силикатного стекла, ~ 418 кДж/моль [1]. Завышенная расчётная оценка может быть объяснена тем, что поверхностные связи в силикатах, разрыв которых и определяет энергию разрушения силиката, не равнозначны друг другу и связям в объеме материала. Далее, согласно экспериментальным данным, присутствие паров воды уменьшает энергию активации разрыва силикатного стекла до ~ 92 кДж/моль [1], а расчётная энергия активации в присутствии разных адсорбатов составила: ~113 кДж/моль для OH^-,~194 кДж/моль для Cl^- и ~277 кДж/моль для H^+. Заметное понижение расчётных энергетических характеристик для NaOH и NaCl можно объяснить диссоциативным характером адсорбции этих молекул.

Таблица 1. Расчётные энергии адсорбции и энергетические и силовые характеристики разрыва силоксановой связи.

Модельная система	$E_{ads.}$, кДж/моль	E_a, кДж/моль	$W_{rupture}$, кДж/моль	R_{Fmax}, Å	Продукты разрыва силоксановой связи
OSi_2H_6	-	539	539	4.13	$\cdot SiH_3 + \cdot OSiH_3$
$OSi_2H_6...OH^-$	-282	113	113	3.84	$SiH_3OH + OSiH_3^-$
$OSi_2H_6...NaOH$	-129	82	82	3.68	$SiH_3OH + SiH_3ONa$
$OSi_2H_6...Cl^-$	-90	194	194	3.76	$SiH_3Cl + OSiH_3^-$
$OSi_2H_6...NaCl$	-42	139	139	3.75	$SiH_3Cl + SiH_3ONa$
$OSi_2H_6...H_2O$	-12	211	28	3.94	$SiH_3OH + SiH_3OH$
$OSi_2H_6...H^+$	-787	277	277	4.17	$SiH_3OH + SiH_3^+$
$OSi_2H_6...H_3O^+$	-159	191	127	4.09	$SiH_3OH + H_2O\text{-}SiH_3^+$

Силовые кривые разрыва силоксановой связи показаны на Рис. 1 для наиболее показательных случаев адсорбции OH^-, Cl^- и H^+. Смещение максимума силовых кривых для OH^- и Cl^- относительно силовой кривой в отсутствие адсорбата в сторону меньших значений R(Si...Si) указывает на "охрупчивание" силоксановой связи по сравнению с вакуумом, а смещение максимума в противоположную сторону в случае H^+ означает её "пластифицирование".

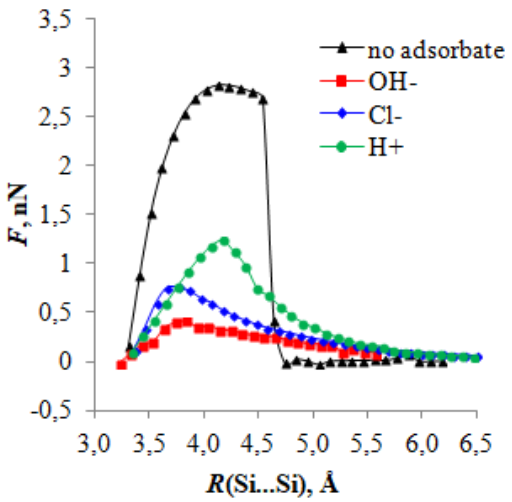


Рис. 1. Силовые кривые разрыва силоксановой связи в отсутствие и в присутствии частиц адсорбата.

1. В.А. Берштейн, "Механо-гидролитические процессы и прочность твёрдых тел", 1987, глава 4, стр. 165: - "Наука", Ленинград.

2. A. I. Malkin, Colloid Journal, 2012, 74, 2, 223.

3. F. Neese,“The ORCA program system, version 4.0”, WIREs Comput Mol Sci 2017, e1327. doi: 10.1002/wcms.1327.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРУЕМОГО ОБЪЕМА МЕТАЛЛА ПРИ ИСПЫТАНИИ ЦАРАПАНИЕМ ИНДЕНТОРОМ

Абусаиф Н.

Россия, НИУ «МЭИ», noha_abo87@hotmail.com

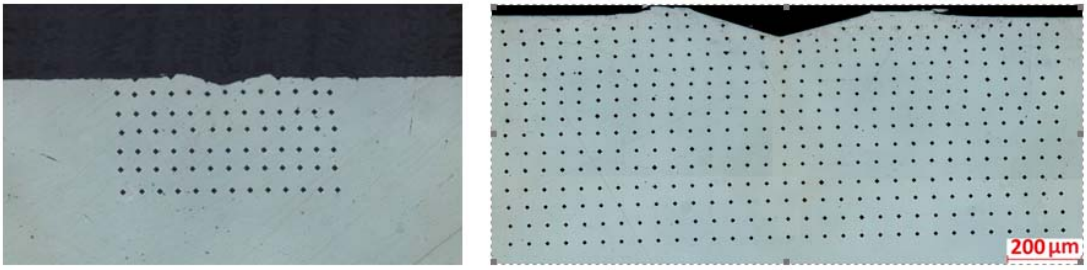
Испытание материалов царапанием индентором является одним из наиболее эффективных методов определения механических характеристик материалов и покрытий. В настоящее время известны различные методики определения механических свойств материалов царапанием [1-3], отличающиеся формой применяемого царапающего наконечника, характером прилагаемой к индентору нагрузки и т.д. Вопрос величины деформируемого объёма материала при царапании индентором является особенно важным при испытаниях покрытий, тонких упрочненных слоев материала и изделий малой толщины. При оценке механических свойств покрытия царапанием необходимо исключить влияние свойств материала подложки на результаты испытаний, т.е. избежать продавливания покрытия и распространения пластической деформации в материал подложки. Для этого необходимо знать характер распространения деформаций в объёме материала под царапиной и глубину, на которую распространяется пластическая деформация при испытаниях царапанием.

Согласно ГОСТ 21318-75 «Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками», отношение толщины контролируемого объекта к глубине получаемого в нем отпечатка должно быть не менее 10. При этом ни в каких-либо нормативных документах, ни в литературных источниках не представлено обоснования выбора отношения толщины объекта к глубине отпечатка. Поэтому существует необходимость в экспериментальном исследовании деформируемого объёма металла при царапании индентором с целью разработки рекомендаций по выбору глубины царапины при испытании изделий малой толщины, в т.ч. тонких пленок и покрытий.

Исследования деформируемого объёма металла при испытании царапанием проводились на армко-железе. В качестве индентора использовалась четырехгранная пирамида Виккерса. Царапание осуществляли ребром пирамиды при обеспечении постоянной заданной глубины внедрения индентора на приборе-склерометре МЭИ-С5А. Для исследования пластически деформированного объёма металла под царапинами использовали метод твердости. Согласно методике Г.Д. Деля [4], для наклепанного металла существуют однозначные связи интенсивности деформаций ε_i с его твердостью при увеличении степени наклепа независимо от способа нагружения и вида напряженно-деформированного состояния. Для каждого материала эти связи носят частный характер, однако имеют одну общую тенденцию – при повышении степени деформации значения твердости

увеличиваются. Таким образом, проводя серию испытаний металла под каждой царапиной индентированием с малыми нагрузками вдавливания и определяя значения твердости в каждой точке деформированного металла под царапиной, можно выявить зону с повышенными значениями твердости и, тем самым установить характер распространения пластической деформации.

Для проведения таких исследований производили подготовку шлифов – их разрезали в поперечном направлении так, чтобы были видны профили нанесенных царапин, после чего плоскости реза подвергали шлифованию и полировке. На подготовленных поверхностях шлифов в металле под царапинами проводились серии испытаний вдавливанием пирамиды Виккерса под нагрузкой 10 Г. Отпечатки в деформированном металле наносились рядами – расстояние между отпечатками составляло ≈ 50 мкм, расстояние между рядами ≈ 50 мкм (см. рис. 1). Для каждого отпечатка определяли микротвердость по Виккерсу *HV0,01*.



а б

Рис. 1. Поперечные сечения царапин с нанесенными отпечатками для определения микротвердости, x200: а – *t* = 15 мкм; б – t = 55 мкм

С использованием полученных результатов строились картины распределения микротвердости металла под царапиной в поперечном сечении шлифа, по которым можно установить характер и глубину распространения зоны пластической деформации. После обработки полученных данных методом сглаживания с применением весовых коэффициентов в программном пакете MathCAD были построены картины распределения микротвердости, показанные на рис. 2. В таблице 1 представлены некоторые геометрические параметры царапин и зон пластической деформации под царапинами.

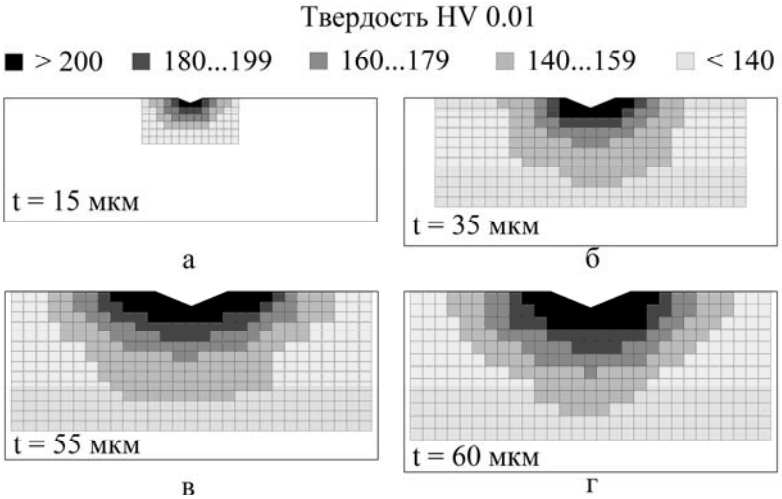


Рис. 2. Экспериментальные картины распределения твердости деформированного металла (армко-железо) под царапинами: а – *t* = 15 мкм; б – *t* = 35 мкм; в – *t* = 55 мкм; г – *t* = 60 мкм

Таблица 1 – Результаты экспериментального определения геометрических параметров царапин и зон пластической деформации под царапинами

№ опыта	Глубина царапины t, мкм	Глубина зоны пластической деформации T, мкм	$\varphi = T/t$
1	15	120	8,0
2	35	275	7,9
3	55	430	7,8
4	60	480	8,0

Из представленных результатов видно, что для всех царапин глубина зоны распространения пластической деформации T составляет ≈ 8 глубин царапин, т.е. $\varphi = T/t \approx 8$.

Полученные данные могут быть использованы при разработке методики определения механических свойств изделий малой толщины, тонких слоев и покрытий методом царапания, а именно для обоснования выбора соотношения толщины контролируемого объекта и глубины царапины. Согласно полученным данным, для исключения влияния подложки при испытаниях царапанием покрытий или влияния предметного столика и оснастки при испытаниях изделий малой толщины на результаты определения их механических характеристик, необходимо обеспечивать отношение толщины контролируемого объекта к глубине царапины не менее 8.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., проф. НИУ «МЭИ» Матюнину Вячеславу Михайловичу, а также к.т.н. доц. НИУ «МЭИ» Марченкову Артёму Юрьевичу за помощь в проведении экспериментов и подготовке материалов конференции.

Литература:

1. Матюнин В.М. Индентирование в диагностике механических свойств материалов. – М.: Издательский дом МЭИ, 2015. – 288 с.

2. Хрущев М.Н. Склерометрия. – М.: Наука, 1968. – 205 с.

3. Мокрицкий Б.Я., Верхотуров А.Д., Пустовалов Д.А., Верещака А.А., Евстигнеев А.И., Кравченко Е.Г. Выбор эффективного материала инструмента по параметрам следа скрайбирования // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. №9. С. 45-49.

4. Дель Г.Д. Определение напряжений в пластической области по распределению твердости. – М.: Машиностроение, 1971.

ТЕРМОЭДС ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $Eu_xYb_{1-x}B_6$

Анисимов М.А.

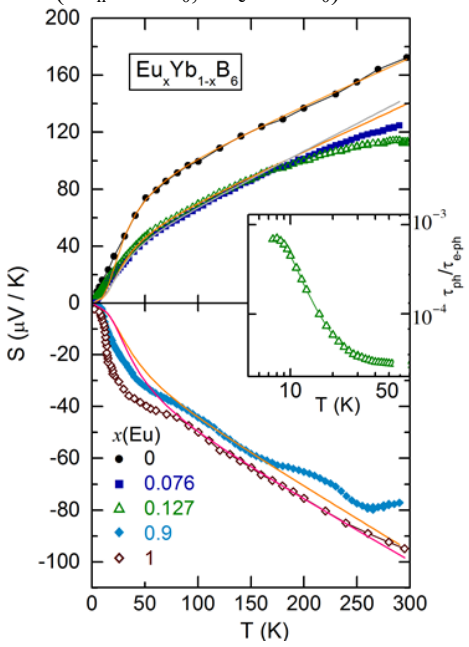
Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, anisimov.m.a@gmail.com

За последние годы в физике конденсированного состояния произошло открытие нового класса материалов – т.н. 3D топологических изоляторов (ТИ). Системы данного класса привлекают внимание исследователей своими необычными физическими свойствами и перспективами применения в области спинтроники. Среди редкоземельных (РЗ) гексаборидов (RB_6) выявлено два возможных кандидата в ТИ − гексабориды самария (SmB_6) и иттербия (YbB_6). Данная работа посвящена изучению твердых растворов замещения $Eu_xYb_{1-x}B_6$.

К настоящему времени установлена сильная зависимость характеристик зарядового транспорта от стехиометрического состава поли- и монокристаллов гексаборида иттербия, включая кроссовер термоэдс S(B/Yb) в диапазоне существования фазы YbB_6 (B/Yb≈5.7−6.3) с переходом от −120мкВ/К ($YbB_{5.7}$) к +100мкВ/К ($YbB_{6.3}$) при комнатной температуре [1-2]. Кроме того, согласно данным ARPES [3], различная степень дефектности образца может влиять на положение химического потенциала, сдвигая его в пределах 0.5эВ. В такой ситуации добавление в матрицу YbB_6, выращенную с разной степенью вакансионности, магнитной примеси европия позволит проследить эволюцию основного состояния гексаборида иттербия.

В работе выполнено исследование коэффициента термоэдс твердых растворов замещения $Eu_xYb_{1-x}B_6$ в широком диапазоне температур 2−300K. Поликристаллы $Eu_xYb_{1-x}B_6$ высокого качества были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона с различной скоростью прохода зоны v_{cr}≈0.25−0.6мм/мин ($0.076 \le x \le 0.127$), определяющей разную вакансионность образцов. Изложение материала настоящей работы будет построено на сравнительном анализе полученных данных с результатами, опубликованными ранее для концентрированных систем YbB_6 [2] и EuB_6 [4].

В работе обнаружена смена знака коэффициента термоэдс с ростом концентрации европия с переходом от положительного (дырочного) к отрицательному (электронному) типу проводимости (рис.1), регистрируемому для полуметаллического EuB_6 и твердых растворов замещения $Eu_{1-x}Ca_xB_6$ в [4]. Учитывая особенности строения гексаборидов, когда РЗ ионы вследствие малой величины ионного радиуса (r_i≈1.01Å) оказываются слабосвязанными с жестким каркасом из атомов бора (т.н. эйнштейновский осциллятор), показано, что в диапазоне температур 2−200К поведение кривой S(T) определяется суммой вкладов (*i*) диффузионной $S_d(T)$ и (*ii*) эйнштейновской $S_E(T)$ составляющих (сплошные линии на рис.1). Оцененные в работе значения температур Эйнштейна $\Theta_E(Yb)$≈91К и $\Theta_E(Eu)$≈122К согласуются с предыдущими структурными исследованиями [5]. Показано, что величину фононного вклада в термоэдс ограничивают малые значения отношения полного времени релаксации фононов к характерному времени их релаксации за счет рассеяния на носителях заряда ($\tau_{ph}/\tau_{e\text{-}ph}$~$10^{-4}$÷$10^{-3}$) (см. вставку на рис.1). Анализ диффузионной компоненты S_d позволил также оценить эффективную массу носителей (m^*_h~$1.1m_0$, m^*_e~$0.5m_0$).



Автор выражает благодарность В.В. Глушкову, А.В. Богачу, Н.Е. Случанко, и С.В. Демишеву (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН) за обсуждение результатов, Н.А. Самарину (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН) и А.А. Колесникову (Московский физико-технический институт) за предоставленное программное обеспечение, Н.Ю. Шицеваловой, А.В.Левченко, А.В.Духненко, В.Б. Филипову (Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАНУ) и В.В. Воронову (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН) за синтез и характеризацию образцов, исследуемых в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 15-02-03166 и Программ РАН «Электронный спиновый резонанс, спин-зависимые электронные эффекты и спиновые технологии» и «Сильные электронные корреляции».

1. Kaymura K., Takeda M., Thermoelectric and electrical properties of *p*-type YbB_6 // IOP Conf. Ser. 2011. V. 20 P. 012007.

2. Glushkov V., Bozhko A., Bogach A., Demishev S., Dukhnenko A., Filipov V., Kondrin M., Kuznetsov A., Sannikov I., Semeno A., Shitsevalova N., Bulk and surface electron transport in TI candidate $YbB_{6-\delta}$ // Phys. Stat. Sol. 2016 V. 10 P. 320.

3. Xia Q., Jiang J., Ye Z., Wang Y., Zhang Y., Chen S., Niu X., Xu D., ARPES study on the surface states of the correlated TI YbB_6 // Sci. Rep. 2014 V. 4 P. 5999.

4. Glushkov V., Baybakov R., Demishev S., Dukhnenko A., Levchenko A., Seebeck effect near quantum MIT in $Eu_{1-x}Ca_xB_6$ // Phys. Stat. Sol. 2006 V. 243 P. R72.

5. Korsukova M., Vacancies and thermal vibrations of atoms in the crystal structure of rare earth hexaborides // JJAP Series. 1994. V. 10 P.15.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА КОНЕЧНО-РАЗНОСТНЫМ МЕТОДОМ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ С УЧАСТИЕМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Асадов С.М.

Азербайджан, Институт катализа и неорганической химии, salim7777@gmail.com

В настоящей работе сформулирована и решена задачи тепло- массопереноса в процессе окислительного дегидрирования непредельных углеводородов путем конечно-элементной аппроксимации.

Рассмотрим вычислительные алгоритмы решения поставленной задачи, основанные на методе конечных элементов. Для аппроксимации системы уравнений относительно скорости и давления использовали смешанный метод конечных элементов [1]. Основные сложности при численном решении связаны с выбором уравнения переноса. В рамках подхода конечно-элементной аппроксимации сформулируем постановку задачи решения уравнения переноса на зерне катализатора процесса окислительного дегидрирования [2,3]. Уравнение конвективного тепло- и массопереноса запишем в виде

$$\frac{\partial P_{i,r}}{\partial \tau} = D_i\left(\frac{\partial^2 P_{i,r}}{\partial r^2} + \frac{\alpha}{r}\cdot\frac{\partial P_{i,r}}{\partial r}\right) + w_i\left(P_i, T\right)$$

$$C_p \rho \frac{\partial T_\tau}{\partial \tau} = \lambda^*\left(\frac{\partial^2 T_r}{\partial r^2} + \frac{\alpha}{r}\cdot\frac{\partial T_r}{\partial r}\right) + \sum_{j=1}^{n} h_j r_j\left(P_i, T\right) \qquad (1,2)$$

где P_i – парциальное давление i-го компонента, Па, τ – время контакта, с, D_i – коэффициент диффузии i-го компонента в зерне, м^2/с, r – радиус зерна катализатора, м, α – коэффициент теплопереноса, T – температура, К, w_i – результирующая скорость изменения концентрации i-го компонента реакции по j-тому маршруту, моль/(м^3·с) C_p – удельная теплоёмкость, Дж/(моль·К), ρ – плотность смеси, кг/моль, λ^* – эффективный коэффициент теплопроводности на зерне катализатора, Вт/(м·К), h_j – тепловой эффект реакции по j-тому маршруту, Дж/моль, $i = \overline{1,m}$ количество ключевых компонентов и участников реакции дегидрирования углеводородов по $j = \overline{1,n}$ j-тому маршруту, соответственно.

Решение системы дифференциальных уравнений в частных производных проведено с применением численного метода Рунге–Кутта с постоянным шагом интегрирования по радиусу зерна катализатора.

На рис. 1 и 2 приведены результаты на конечный момент времени при использовании аппроксимации уравнения переноса в процессе окислительного дегидрирования на примере метилциклопентана (МЦП) в циклены с учетом опытных данных. Представленные численные результаты иллюстрируют эффективную применимость конечно-разностного способа аппраксимации для решения задач конвективно-диффузионного переноса (гиперболическое уравнение первого порядка) в многокомпонентных углеводородных системах.

Коэффициенты для расчета скорости переноса и давления компонентов взяты из опыта на примере окислительного дегидрирования метилциклопентана в циклены. Реализован конечно-разностный метод для нелинейных дифференциальных уравнений переноса с переменными коэффициентами.

Получены зависимости между парциальными давлениями зависимых и ключевых компонентов от радиуса зерна оксидного катализатора, а также между температурой и временем контакта компонентов процесса окислительного дегидрирования, на примере, метилциклопентана в циклены. На основе модифицированного уравнения переноса предложена и реализована разностная схема.

Аппроксимация уравнения переноса по разностной схеме в рассматриваемой каталитической системе позволяет существенно сократить количество вычислительных операций. При этом уменьшается вычислительное время и объём исходной информации за счёт сведения численного интегрирования уравнений параболического типа к стандартной процедуре интегрирования дифференциальных уравнений.

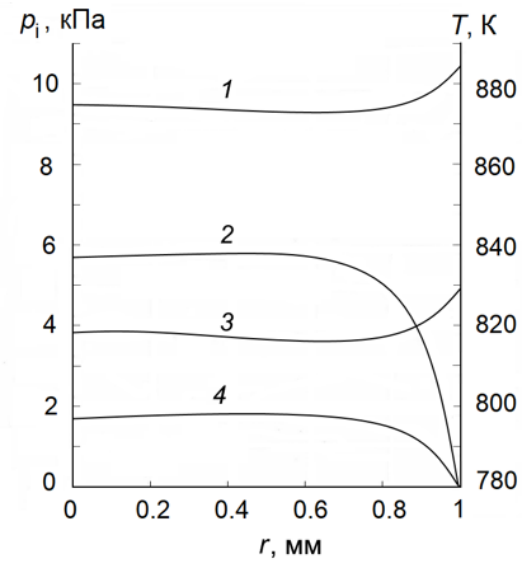


Рис. 1. Изменение парциальных давлений (концентрация) (кривые *1* и *3*) и тепловых профилей (кривые *2* и *4*) по радиусу зерна оксидного катализатора при времени контакта τ = 12 с и P_{O_2} = 4.6 кПа процесса ОД МЦП в циклены.

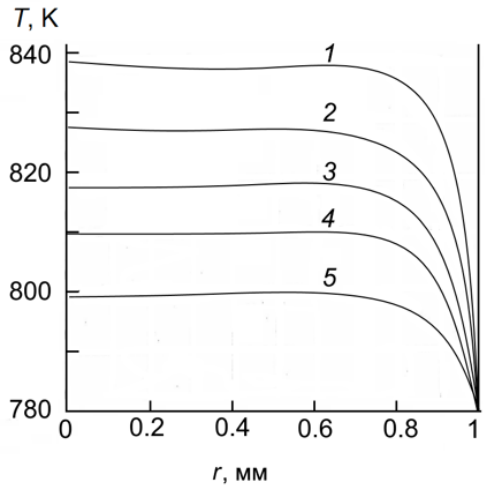


Рис. 2. Радиальные температурные профили по радиусу зерна оксидного катализатора для различных времени контакта (*1* – 0.4, *2* – 0.6, *3* – 0.8, *4* – 1.0, *5* – 1.2 с) при P_{O_2} = 4.6 кПа процесса ОД МЦП в циклены.

Выражаю благодарность д.т.н. Ахундову А.А. за полезные обсуждения.
Работа выполнена при поддержке научного фонда SOCAR (проект № № 12LR-AMEA).

Литература

1. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 2004. 656 с.
2. Асадов С.М. Технологические и математические закономерности процессов окислительного дегидрирования углеводородов в присутствии оксидного катализатора // В сб.: «Физикохимия и технология неорганических материалов». Москва. ИМЕТ РАН. 2014. С. 358-359.
3. Асадов С.М. О математическом моделировании одного каталитического процесса // В сб.: «Грани науки 2015» / Отв. ред. А.В. Герасимов. Казань: Изд-во КФУ. 2015. С. 246-247.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОСБОРКИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ

Бабуркин П.О.
Россия, Тверской государственный университет, guppi_oc@mail.ru

Компьютерное моделирование удобно использовать для исследования различных молекулярных систем, так как оно дает возможность предсказывать результаты, тем самым являясь доступной альтернативой дорогостоящим лабораторным исследованиям. Однако и здесь есть много нерешенных проблем, связанных (например) с моделированием процессов формирования крупномасштабных структур (~1-100μm), что обусловлено необходимостью проведения времяемких вычислений. Поэтому развитие методов моделирования больших молекулярных ансамблей для изучения закономерностей структурных превращений в наносистемах представляет собой актуальную задачу.

В данной работе объектом моделирования является раствор серосодержащей аминокислоты L-цистеина и нитрата серебра. Выбранная система интересна тем, что в результате введения различных солей инициаторов гелеобразования в созревшем ЦСР формируются пространственные гель-сетки различной морфологии. Хотя основные закономерности самоорганизации ЦСР хорошо изучены в ряде экспериментальных работ, тем не менее, остается не до конца понятным, как объяснить процесс гелеобразования в этой системе с помощью теоретической модели. Чтобы разобраться в общих закономерностях эффектов от введения соли, мы построили крупномасштабную модель ЦСР и реализовали ее на базе метода диссипативной динамики частиц (ДДЧ). Разработанная

крупнозернистая модель учитывает введение соли не явно через изменение совместимости полярных групп меркаптида серебра (МС) с растворителем. Модель позволяет наблюдать эволюцию ЦСР в зависимости от времени и количества соли в растворе. В узком диапазоне концентрации соли наблюдается замедление диффузии кластеров МС и формирование короткоживущих агрегатов из нескольких кластеров (образующих короткие цепочки), что можно интерпретировать как переход в гелеобразное состояние. Тот факт, что в исследуемой модели не наблюдаются долгоживущие цепные агрегаты, объясняется тем, что в ДДЧ межмолекулярные силы являются производными от мягких, отталкивающих потенциалов.

Для преодоления недостатков разработанной ДДЧ модели мы построили вторую крупномасштабную модель, в которой в качестве наименьшей структурной единицы используются коллоидные частицы из МС (КЧ). Поскольку созревший ЦСР (согласно экспериментальным данным) является электростатически стабилизированным, для описания электростатического взаимодействия частиц мы используем потенциал теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). Короткодействующее взаимодействие КЧ было восстановлено с использованием полноатомной молекулярной динамики. Для этого последовательно было выполнено моделирование формирования кластеров МС, с последующим изучением их взаимодействия. Также полноатомное моделирование позволило установить заряд кластеров МС. Изучение эволюции системы, помещенной в ячейку с периодическими граничными условиями, производилось методом Монте Карло. Диаметр КЧ и концентрация соли являются главными параметрами модели. При увеличении концентрации соли (т.е. уменьшения радиуса Дебая) в ячейке моделирования наблюдается образование стабильных цепных агрегатов из КЧ, некоторые из которых замыкаются через периодические граничные условия. Таким образом выполненное моделирование позволяет наблюдать формирование волокон гель-сетки в ЦСР.

Автор выражают благодарность М.Д. Малышеву за помощь в работе, а также П.В. Комарову, С.Д. Хижняк и П.М. Пахомову за ценные советы и обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проект № 18-33-00146 мол_а) и с использованием вычислительных ресурсов кластера МВС-100k МСЦ РАН и суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова".

DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕРИИ ЦИКЛОПЕНТЕНОФУЛЛЕРЕНОВ

Биглова Ю.Н

Россия, Башкирский государственный университет, bn.yulya@mail.ru

Функционализация фуллерена C_{60} различными органическими функциональными группами является важным предметом химии фуллеренов, так как эти производные могут быть использованы в разнообразных функциональных материалах и лекарственных целях.

В настоящей работе методами квантовой химии проведен расчет энергетических уровней циклопентенофуллеренов, представленных на рисунке 1. В результате [3+2] - присоединения алленоатов к фуллереновому каркасу в УфИХ РАН синтезированы неописанные в научной литературе циклопентенофуллеренов, содержащие терпеновые фрагменты.

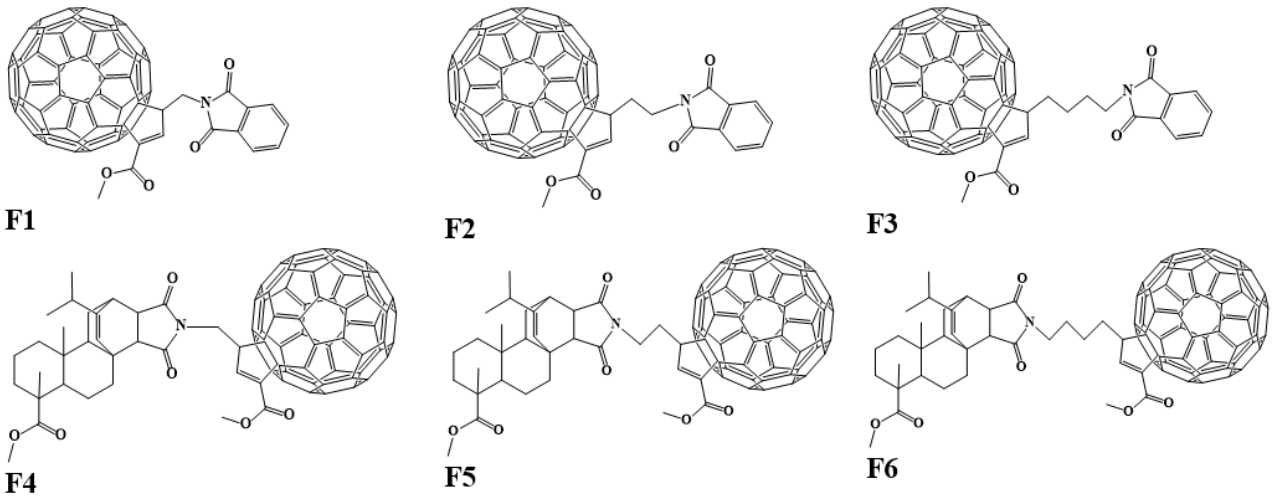


Рис. 1. Структуры исследуемых циклопентенофуллеренов

Для проведения квантово-химических расчетов применялась программа Gaussian09 Revision D. Вычисления проводились с помощью базисного набора 6-31G(d). Учет электронной корреляции производился на уровне теории функционала плотности DFT с использованием гибридного функционала B3LYP.

Суть расчетов заключалась в нахождении оптимальной равновесной геометрической структуры аддуктов F1- F6 и величины энергий высшей занятой молекулярной орбитали (E_{HOMO}) и низшей свободной молекулярной орбитали (E_{LUMO}) и их сопоставлении с наиболее эффективным фуллеренсодержащим представителем - [60]PCBM (рис. 2).

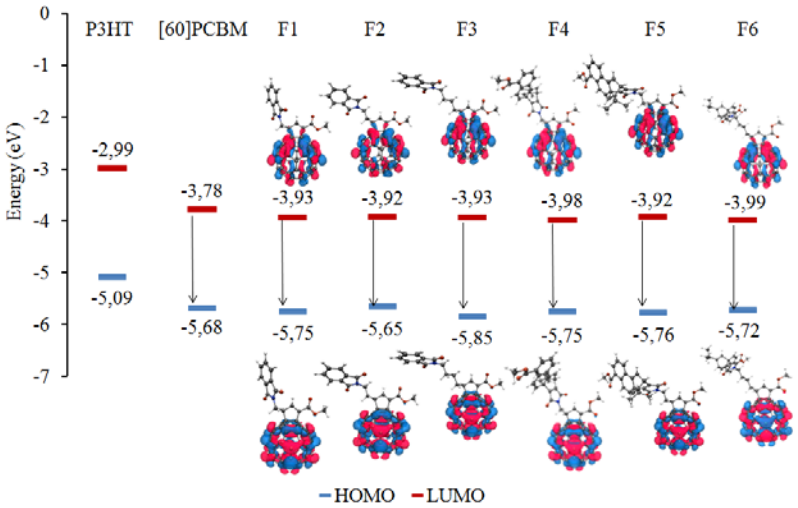


Рис. 2. Схема энергетических уровней HOMO-LUMO циклопентенофуллеренов

Анализ расчетных данных обнаруживает тот факт, что первые потенциалы восстановления циклопентенофуллеренов F1- F6 близки к таковым для [60]PCBM.

К ИССЛЕДОВАНИЮ ТЕРМОУПРУГОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК

Зуев С.М.

Россия, Московский политехнический университет, sergei_zuev@mail.ru

Данная работа посвящена исследованию термических режимов работы соединений металл-полупроводник, в результате которого были обнаружены явления образования трещин при токовом-импульсном воздействии. В ходе экспериментов наблюдалось как частичное нарушение целостности соединения, так и полное разрушение исследуемого образца.

В связи с этим встал вопрос о физическом описании данного процесса. Это явление можно проанализировать с помощью методов механики разрушения и теории взрыва проводников [1-2].

В более ранних работах независимых научных групп, посвященных тематике исследования, показано, что данный процесс осуществляется в результате возникновения высокого давления [3]. Данное давление, воздействующее на металлизацию (которая при пропускании взрывного импульса [4] находятся в жидком состоянии и удерживает форму благодаря лишь силе поверхностного натяжения) генерирует импульс, который при выходе приводит к образованию волны на поверхности данной металлизации.

Данное давление можно описать формулой 1:

$$P_{имп} = \rho_0 S U_p \quad (1),$$

где $P_{имп}$-давление, ρ_0-плотность вещества металлизации, S и U_p – скорости ударной волны и частиц.

Ток, при котором взрывается металлизация может быть предсказан с помощью интеграла действия, где i-ток. Величина этого интеграла к моменту взрыва пропорциональна квадрату площади поперечного сечения A в широком диапазоне изменения условия взрыва металлизации [4].

Температурную зависимость теплового давления для исследуемой системы можно выразить выражением:

$$P_T = \Gamma(V)\frac{\varepsilon_T}{V} \quad (2),$$

где Г(V) – коэффициент Грюнайзена, ε_T - энергия теплового движения атомов; V – объем.

При нормальных условиях $\Gamma(V)= \Gamma_0$, где:

$$\Gamma_0 = \frac{\alpha c_0^2}{c_V} \quad (3).$$

Некоторые характеристики *Al* при нормальных условиях представлены в таблице 1:

Таблица 1.

	ρ_0, г/см3	cV ·10-6, эрг/г·рад	$\chi 0 \cdot 10^{12}$, см2/дин	$\alpha \cdot 10^5$, град-1	Γ_0	c_0, км/с	$\varepsilon_0 \cdot 10^{-8}$, эрг/г	$\beta_0 \cdot 10^{-8}$, эрг/г·град^2
Al	2,71	8,96	1,37	2,31	2,09	5,2	16,1	500

С учетом:

$$\varepsilon_T = 3Nk(T - T_0) + \varepsilon_0 \quad (4).$$

$$P_T = \Gamma(V)\frac{3Nk(T - T_0) + \varepsilon_0}{V} \quad (5),$$

где N-число атомов в грамме вещества.

Рассчитаем N для 1 грамма алюминиевой дорожки металлизации. Плотность алюминия 2,7 г/см^3. Масса 1 см^3 - 2,7 г. Количество вещества Al:

n = m/M = 2,7/27 = 0,1 моль. $N = 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 0{,}1 = 6{,}02 \cdot 10^{22}$ атомов.

В 1 см^3 содержится $6{,}02 \cdot 10^{22}$ атомов, следовательно, в 1 грамме алюминиевой дорожки металлизации $N=2{,}23 \cdot 10^{22}$ атомов.

При нормальных условиях $\Gamma(V)=\Gamma_0=\alpha c_0^2/c_v$, следовательно, для алюминиевой дорожки $\Gamma_0=6{,}97 \cdot 10^{-5}$.

В итоге, тепловое давление для исследуемой системы P_T, рассчитанное по формуле 5 будет иметь вид (рис. 1):

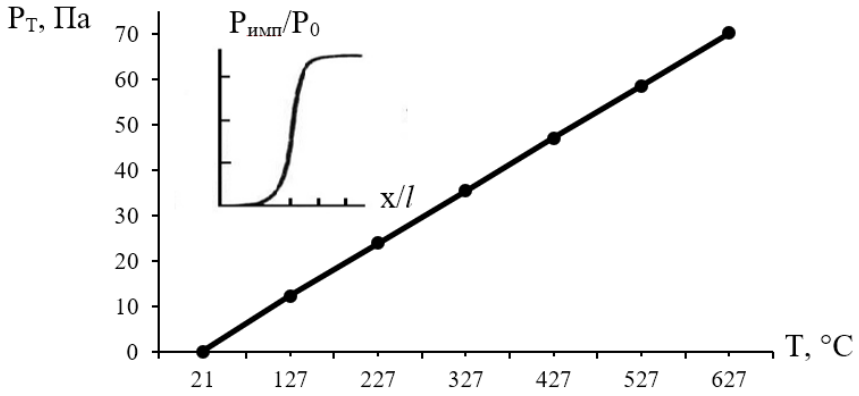


Рис. 1. Зависимость теплового давления $P_T(T)$ для исследуемой системы Al-Si в заданном диапазоне температур. На вставке оценочный вид зависимости [3] удельного давления импульса по траектории его распространения x вдоль дорожки металлизации, отнесенной к длине свободного пробега молекул *l*.

Суммарное же давление P описывается уравнением:

$$P = P_T + P_{имп} \quad (6),$$

подробный анализ которого требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ №СП-327.2018.1.

Автор выражает благодарность проф., д.ф.-м.н. А.А. Скворцову за активное участие в проведенных исследованиях и обсуждении полученных результатов.

Литература:

1. Баранов М.И., Лысенко В.О. Основные характеристики электрического взрыва металлического проводника при больших импульсных токах. Электричество. 2013. № 4. С. 24-30.

2. Woodward W.H., Utyuzhnikov S., Massin P. On the applications of the method of difference potentials to linear elastic fracture mechnics. International Journal for Numerical Methods in Engineering. 2015. T. 103. № 10. C. 703-736.

3. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П., Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, 2 изд., М., 1966, 688 с.

4. Skvortsov A.A, Zuev S.M, Koryachko M.V, Glinskiy V.V. Thermal shock and degradation of metallization systems on silicon. //Microelectronics International. 2016. Volume 33. Issue 2. 2016. Pages 102-106.

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИАНИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ КАТИОНОМ

Корабельников Д.В.

Россия, КемГУ, dkorabelnikov@yandex.ru

Сравнительно недавно были синтезированы энергетические соли нитрат и перхлорат 3,3′-диамино-4,4′-азо-1,2,4-триазола (DATN и DATP) [1]. Эти соли имеют хорошие термические и детонационные свойства, которые в ряде случаев превосходят аналогичные для TNT, TATB, HMX и представляют оптимальный баланс между энергией и стабильностью.

Теория функционала плотности (DFT) является эффективным инструментом в моделировании и прогнозировании физических и химических свойств широкого спектра материалов. В настоящей работе геометрия и электронная структура для DATN и DATP были изучены с помощью программы CRYSTAL09 [2], которая использует базисный набор линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) в рамках теории функционала плотности. Для того чтобы учесть межмолекулярные взаимодействия дальнего порядка, используются полуэмпирические схемы дисперсионной коррекции. В настоящем исследовании использовалась наиболее известная схема Гримма [3], учитывающая дисперсионное взаимодействие на основе демпфированных атом-атомных потенциалов. Полная энергия систем определялась выражением $E_{DFT\text{-}D} = E_{DFT} + E_{disp}$, где E_{DFT} - обычная Кон-Шэмовская энергия, а E_{disp} - дисперсионная поправка. Расчет атомной структуры был

проведен минимизацией полной энергии, межатомных сил и смещений. Сходимость по энергии не хуже 10^{-7} эВ. Распределения зарядовой плотности для DATN и DATP [4] показаны на рисунке.

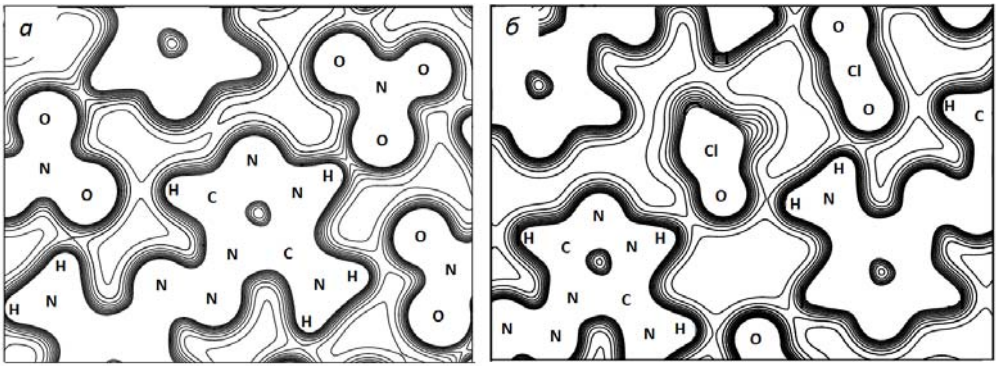


Рис. Распределения электронной плотности для DATN (а) и DATP (б) [4].

Внутри органического DAT- катиона и нитрат (перхлорат) - аниона химическая связь является существенно ковалентной и имеется ковалентная составляющая водородной связи. Установлено, что кратчайшая длина водородной связи для DATN и DATP составляет 1.645 и 1.865 Å, соответственно. Длина N-O (Cl-O) связи для атома кислорода, участвующего в образовании наиболее сильной водородной связи, является максимальной. Заряды атомов органического DAT- катиона нитрата отличаются от соответствующих зарядов перхлората незначительно. Зарядовые состояния неэквивалентных атомов существенно различны, что приводит к значительным химическим сдвигам до ~ 5.5 эВ. Заселенности водородных связей имеют заметные величины. Для DATP заселенности анионных и водородных связей меньше, чем для DATN. Имеет место корреляция между заселенностями водородных связей и длинами связей. В формировании нижних незанятых состояний определяющими являются N- катионные состояния и ширина запрещенной зоны составляет ~1.7 эВ, что значительно меньше, чем для других нитратов и перхлоратов с более простыми катионами без N-N связки, которая характерна для комплексного DAT- катиона.

Список литературы:
1. Qi C., Li S., Li Y., et al. // Chem. -Eur. J. 2012. V. 18. pp. 16562
2. Dovesi R., Saunders V.R., et al. CRYSTAL09 User’s Manual, 2010. P. 258
3. Grimme S. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. pp. 18A301.
4. Korabel'nikov D.V., Zhuravlev Yu.N. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. pp. 446-453.

Автор выражает благодарность своему научному консультанту, д.ф.-м.н., Журавлеву Ю.Н.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМОГРАФИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВОЙ СОЛИ

Мавлонов Б.А.
Узбекистан, БухИТИ, Voxid7@mail.ru

На термограмме отработанного цеолита видно, что интенсивный экзотермический эффект при 360°С, от выгорания органических соединений, перекрывает более слабые эндотермические эффекты от дегидратации цеолита. Наличие этих эффектов свидетельствует о сохранении специфической кристаллической структуры цеолита и ее способности к обратимой адсорбции воды. Сохранность кристаллических структур доказана методом РФА, ИКС и весовым методом по «адсорбции–десорбции» воды. Выявлена связь эффектов на термограммах образцов катализаторов с нанесенными ионами переходных металлов. На термограмме (рис.1.б) кристаллического нитрата никеля были обнаружены следующие эффекты: узкий пик при 65ºС, два более интенсивных широких пика при 190 и 320°С, а также небольшой «эндоэффект» наблюдается при 255ºС.

На термограмме нитрата никеля, нанесенного на терморегенериро-ванный цеолит (рис.2.б. образец ЦНМ) и высушенного при 20-25ºС, τ = 24-26 часов, просматривается очень широкий эндоэффект малой интенсивности с максимумом при 150ºС, сопровождающийся незначительной потерей массы на кривой ТГ, обусловленной удалением остатков физически адсорбированной воды. Не наблюдается специфический узкий эндоэффект от термического разложения кристаллического

нитрата никеля, положение более высокотемпературных пиков также не соответствует исходному веществу, все это свидетельствует о протекании глубоких химических превращений уже на стадии пропитки. Учитывая сильно щелочную среду в процессе нанесения нитрата никеля, обусловленную выходом в раствор компенсирующих ионов кальция, можно предположить образование гидрогеля $Ni(OH)_2$, для которого характерны два мало интенсивных широких пиков эндоэффекта при 150 и 470°С,помимо мощного эндоэффекта, при пике температуры 330°С наблюдается основная потеря веса образца (рис. 1.в).

Сравнение термограммы образца ЦМН с термограммами $Ni(OH)_2$ и $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ позволяет рассматривать данную кривую ДТА как суперпозицию ступенчатого термического разложения наиболее вероятных продуктов основного гидролиза, а именно гидроокси комплексов нитрата никеля, его основных солей и гидрооксидов. По-видимому, ДТА исследованного образца ЦМН наиболее близка к ДТА $Ni(OH)_2$, где присутствуют сильно уширенные эффекты при 150 и 290-330°С, а «эндоэффекты» при 400 и 620°С, вероятнее всего, обусловлены удалением внутрикристаллической цеолитной воды.

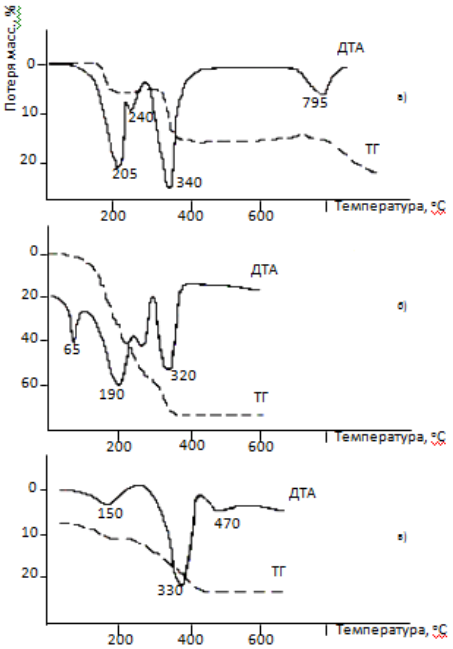


Рис. 1. Термограмма соединений никеля и молибдена
а) пара-молибдата аммония; б) нитрата никеля; в) гидроксида никеля.

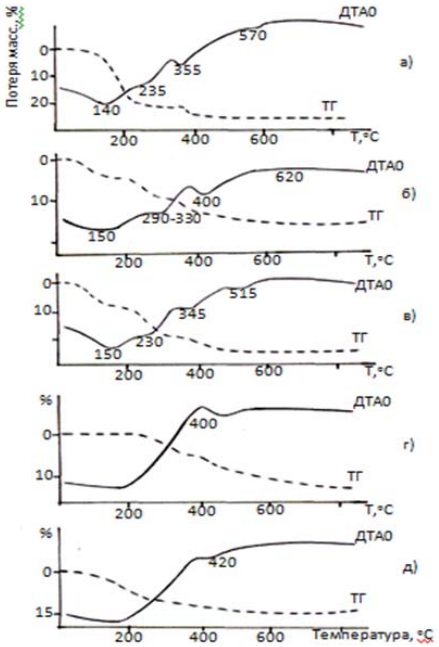


Рис. 2. Термограмма цеолитсодержих катализаторов
а) образец ЦН;б) образец ЦНМ;в) образец ЦМН;г) образец ЦМ; д)

В случае термического разложения нитрата никеля, нанесенного на кислотно – активированный цеолит, (рис.2. а образец ЦН), термические эффекты от дегидратации и термического закрепления никелевых структур на цеолите смещаются в низкотемпературную область.

Это может свидетельствовать, согласно данным ЭСДО, о преобладании гидроксокомплексов никеля над гидрооксидом никеля в высушенном, но не прокаленном образце; в прокаленном образце наблюдаются разнообразные никелевые структуры.

Концентрация ионов водорода pH пропитываюшего раствора еще более понижается при нанесении никеля на образец с предварительно нанесенным парамолибдатом аммония и прокаленным при 550°С, (рис.2.в., образец ЦМН), а ступенчатый характер кривой ДТА сохраняется. Продукты взаимодействия гидролизованного нитрата никеля с соединениями молибдена, термически закрепленными на поверхности активированного цеолита, дегидратируются при более низких температурах, чем в случае активированного и тем более терморегенирированного образца и могут быть связаны с дегидратацией никель – молибдатных ассоциатов. На кривой ДТА образца ЦМ можно отметить «экзотермический» эффект (рис.2.г., образец ЦМ), сопровождающийся потерей веса, который можно объяснить термическим разложением аммонийной формы цеолита, образовавшейся в результате ионообмена компенсирующих ионов кальция на ионы аммония в процессе пропитки

цеолита раствором пара-молибдата аммония. На кривой ДТА пара-молибдата аммония согласно (рис.1. а) «экзоэффект» не наблюдается, отмечены только «эндоэффекты» при 205, 240, 340 и 795°С.

В нашем случае, при предварительном нанесении нитрата никеля с последующем прокаливанием (рис.2.а.), катионы никеля прочно зафиксированы в полостях цеолита, ионообмен Ca^{2+} на NH_4^+ не происходит, в связи с этим «экзотермический» эффект перехода аммонийной формы цеолита в водородную не проявляется. Отсутствие «эндоэффектов», специфичных для термического разложения пара-молибдата аммония, свидетельствует о глубоком химическом взаимодействии цеолита уже при его пропитке. Плавная потеря веса образца в области температур 100 – 500°С без выраженных термических эффектов обусловлена постепенным удалением воды. Ионы аммония вытесняются из пара-молибдата аммония более сильным основанием – гидроксидом кальция, затем удаляются в процесс сушки образца. В связи с тем, что термическое разложение образовавшегося молибдата кальция происходит при температуре 1000 – 1100°С, он не проявляется в исследуемом диапазоне на кривой ДТА.

Соавторы: Атауллаев Ш.Н., Ахмедов В.Н, У.Севиндиков

Литература:

1. Кадыров И.К., Салимов З.С., Молодоженюк Т.Б., Манапова Р.А., Бектурдыев Г.М., Атауллаев Ш.Н. Исследование процессов, происходящих при нанесении молебдена и никеля на регенерированный цеолит. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2002. №2(9). С.72 – 75.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЗРЕВАНИЯ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА

Малышев М.Д.

Россия, Тверской государственный университет, bggf@bk.ru

Отличительная особенность супрамолекулярных гидрогелей (СГ) — гель-сетка, состоящая из волокон супраполимерной природы. Т.е. формирование внутренней структуры в таких системах происходит за счет обратимых межмолекулярных связей между молекулами или молекулярными агрегатами. Изучение СГ является интересной фундаментальной задачей, поскольку выявление факторов управляющих поведением таких систем имеет прямое отношение к построению теоретических принципов управляемой самосборки наносистем. К супрамолекулярным гидрогелям относят систему, приготавливаемую на основе водных растворов L-цистеина, нитрата серебра и соли инициатора. Уникальность СГ на основе цистеин-серебряного раствора (ЦСР) — способность к гелеобразованию при очень низкой концентрации реагентов ~0.01% за счет обратимых межмолекулярных связей после введения различных солей металлов.

Выполненные экспериментальные исследования СГ на основе ЦСР в целом позволяют судить о механизме формирования гелеобразного состояния в этой системе. Установлено, что на первом этапе, при сливании растворов L-цистеина и нитрата серебра, образуются молекулы меркаптида серебра (МС). Далее, на стадии созревания в ЦСР формируются заряженные агрегаты из МС. Добавление низкомолекулярных солей приводит к формированию гель-сетки из агрегатов МС. Тем не менее, каким образом происходит формирование надмолекулярных структур из агрегатов МС остается не ясным.

В докладе обсуждается многоуровневое исследование цистеин-серебряного раствора (ЦСР) с использованием компьютерного моделирования. На первом этапе в рамках метода функционала электронной плотности (МФП) было реализовано моделирование структуры кластеров меркаптида серебра (МС). Квантово-механические расчеты свидетельствуют, что кластеры МС стабилизируются за счет формирования тиол-серебряных олигомерных цепочек, а также перекрестным связыванием амино- и карбоксильных групп. Оценка числа свободных функциональных групп на поверхности кластеров показывает, что агрегаты МС могут выступать в роли супрамономеров при формировании волокон гель-сетки.

Вторым этапом стало построение модели созревания ЦСР. Реализации модели осуществлялась с использованием метода атомистической молекулярной динамики (МД) с использованием пакета LAMMPS. С помощью созданной модели было выполнено изучение кинетики формирования кластеров меркаптида серебра (МС) из компонентов раствора и их структурных свойств. Анализ результатов расчетов позволил пронаблюдать формирование агрегатов из нескольких кластеров МС за счет перекрестного связывания функциональных групп на их поверхности. Стоит отметить, что

кластеры, полученные в рамках двух методов моделирования, имеют сходную структуру поверхности.

Дополнительно в рамках метода функционала электронной плотности было изучено взаимодействие цвиттер-ионов МС друг с другом и различными ионами, содержащимися в растворе, что позволило подтвердить корректность МД моделирования.

Полученные результаты полезны для понимания механизма самоорганизации супрамолекулярных систем на основе серосодержащих аминокислот, реализации управляемой самосборки наноразмерных частиц и позволяют сформулировать рекомендации для синтеза новых низкомолекулярных загустителей.

Работа выполнена в рамках НИР по заданию Министерства образования и науки РФ на 2017-2019 (№ 4.2246.217/ПЧ). Автор выражает благодарность П.В. Комарову (ИНЭОС РАН, ТвГУ) и П.О. Бабуркину за обсуждения и ценные советы, фонду РФФИ за финансовую поддержку (проект №18-33-00146 мол_а), МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера MBC-100k и НИВЦ МГУ за предоставление доступа к кластеру Ломоносов-2.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ С ВАКАНСИЯМИ, ИНИЦИИРОВАННОГО УДАРНЫМИ ПОСЛЕКАСКАДНЫМИ ВОЛНАМИ

Маркидонов А.В.

Россия, филиал ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» в г. Новокузнецке, markidonov_artem@mail.ru

Известно, что имплантация низкоэнергетических ионов в твердое тело приводит к образованию малой области перегрева, в которой реализуются температуры до нескольких тысяч градусов и давления в десятки гигапаскалей. В таком нелокальном термоупругом пике формируется мощный акустический импульс, влияющий на кинетические процессы на значительном расстоянии от падающего иона [1]. Воздействие концентрированных потоков энергии также может приводить к формированию ударных волн, получивших название послекаскадных [2].

Целью настоящей работы является исследование влияния ударной волны, генерируемой при ускоренном внедрении ионов, на процесс взаимодействия краевой дислокации и точечных дефектов на примере вакансий.

Исследование проводилось с помощью пакета молекулярно-динамического моделирования XMD [3]. В качестве потенциальной функции межатомного взаимодействия использовался потенциал Джонсона, рассчитанный в рамках метода погруженного атома. Расчеты проводились на прямоугольной расчетной ячейке, моделирующей кристаллит никеля. В реальных кристаллах дислокации, как правило, жестко закреплены узлами дислокационной сетки, или, например, комплексами примесей. Поэтому при проведении компьютерных экспериментов фиксировалась группа атомов, расположенных в области пересечения дислокационной линии и границы расчетной ячейки, что создавало эффект дислокационного отрезка. Для структурного анализа кристаллической структуры, содержащей дефекты, использовался метод параметра локальной центральной симметрии, основанный на расчетах ближайшего окружения атома [4].

Проведенное исследование показало, что дислокационный сегмент выгибается после прохождения ударной волны и в дальнейшем возвращается в первоначальное положение, совершая колебания около положения равновесия. При определенных условиях проведения эксперимента отрезок изгибается настолько сильно, что остается в таком положении достаточно длительное время. При прохождении ударной волны через расчетный блок вблизи дислокационного сегмента упругое поле напряжений становиться нестационарным. Компьютерные эксперименты показали, что если вблизи изогнутого сегмента располагается вакансия, то она притягивается к дислокационному ядру, делокализуется, и после выпрямления отрезка вносит свой вклад в трубочную диффузию. Таким образом, ударная волна при воздействии на дислокационную структуру увеличивает радиус взаимодействия точечных дефектов и дислокаций. Следовательно, ускорение диффузии при радиационном воздействии может быть обусловлено не только перемещением дефектов вдоль линии дислокации, но и увеличением расстояния спонтанного взаимодействия точечных дефектов и дислокационной структуры. Причиной ускоренного захвата дислокациями дефектов является их изгиб в результате образования в облученной области ударных волн.

Не исключено, что ударные послекаскадные волны могут инициировать срабатывание источников дислокаций по аналогии с моделями Франка-Рида или Бардина-Херринга [5], но эта гипотеза требует дополнительного исследования, выходящего за рамки данной работы.

Литература:

1. Калиниченко А.И., Стрельницкий В.Е. Упругие волны, возбуждаемые при ионной имплантации, и их влияние на процессы в облучаемом материале // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (88). 2005. №5. С. 159-163.

2. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук. 2008. Т.178. №9. С.991-1001.

3. XMD – Molecular Dynamics for Metals and Ceramics // [Electronic resource]. Mode of Access: http://xmd.sourceforge.net/about.html.

4. Kelchner C.L., Plimpton S.J., Hamilton J.C. Dislocation nucleation and defects structure during surface indentation // Physical Review B. 1998. V.58. 11085.

5. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-СКОРОСТНЫХ РЕЖИМОВ НА КИНЕТИКУ ДИФФУЗИОННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВЫСОКОХРОМИСТОЙ СТАЛИ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА

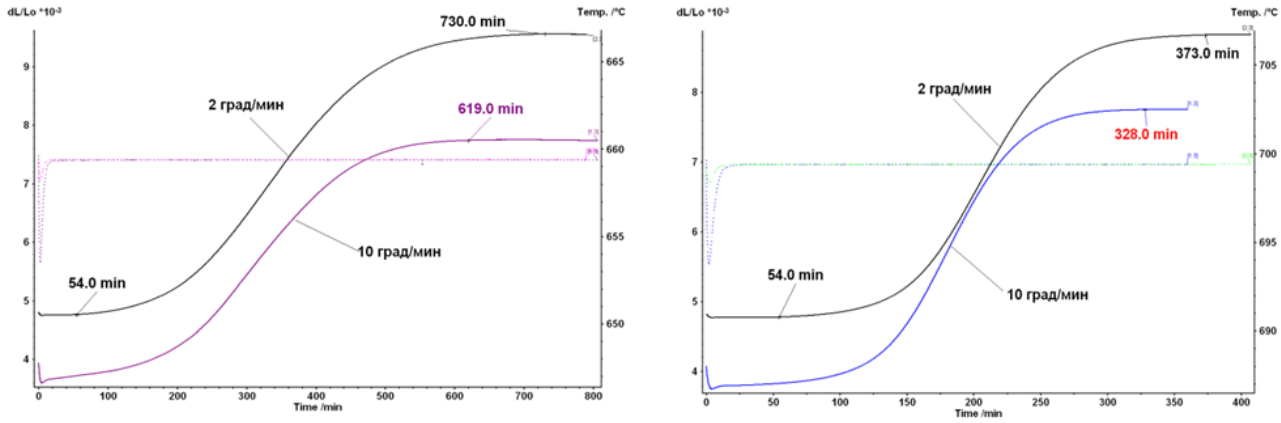
Маркова Ю.М.

Россия, Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина национального исследовательского центра «Курчатовский институт», yulia.markova@inbox.ru

В соответствии с ранее проведенными исследованиями [1] определено, что для сталей мартенситного и бейнито-мартенситного классов для интенсификации процессов диффузионного превращения рекомендуется проведения изотермического отжига на стадии ПТО. В работах [2, 3] показано, что оптимальным режимом ПТО для стали марки 15Х12ВНМФ является изотермическая выдержка при температуре 700°С после предварительного нагрева при температуре 900 °С.

Целью данной работы является исследование влияния скорости охлаждения с температуры нагрева перед изотермической выдержкой на кинетику диффузионного превращения. Для сравнения были выбраны скорости охлаждения 10 °С/мин и 2°С/мин и температуры изотермической выдержки 700 °С и 660 °С.

Для исследования были проведены эксперименты с охлаждением со скоростями охлаждения 10°/мин и 2°/мин до температур изотермической выдержки 660°С и 700°С (рис.1). Анализ кинетики диффузионного превращения проводился в соответствии с методикой, разработанной автором.



а) б)

Рис. 1. Исследования влияния скорости охлаждения от температуры нагрева до температуры изотермической выдержки: а) 660 оС, б) 700 оС

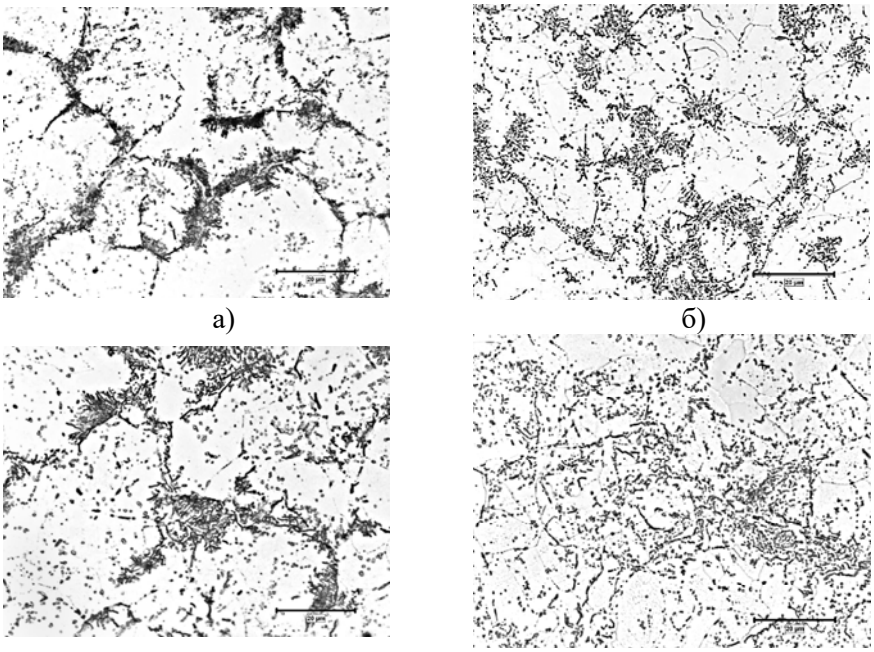
Проведенные эксперименты показали, что при снижении скорости охлаждения с 10°/мин до 2°/мин увеличивается длительность протекания диффузионного превращения. При всех исследованных режимах диффузионное превращение при изотермической выдержке происходит полностью, превращения при охлаждении не происходит.

Также следует отметить, что при охлаждении с меньшей скоростью (2°С/мин), диффузионное превращение начинается не сразу, а после инкубационного периода, величина которого при обеих температурах изотермической выдержки составила ~55 минут. При скорости охлаждения 10°С/мин диффузионное превращение начинается сразу, без инкубационного периода, сначала оно идет замедленно, затем интенсивность превращения увеличивается.

Влияния скорости охлаждения на интенсивность диффузионного превращения не выявлено.

Также были проведены исследования микроструктуры после всех проведенных экспериментов (рис. 2).

Исследования микроструктуры показали, что при охлаждении со скоростью 2°/мин крупные скопления карбидной фазы распределяются преимущественно вдоль границ зерен, а отдельные карбиды наблюдаются в теле зерна. При охлаждении со скоростью 10°/мин крупных скоплений карбидной фазы не наблюдается, выделения карбидов более дисперсные, а также более равномерно распределены.



а) б) в) г)

Рис. 2. Микроструктура образцов после изотермического отжига при температурах 660°С (а, б) и 700°С (в, г) с разными скоростями охлаждения от температуры предварительного нагрева: а), в) - 2°/мин, б), г) - 10°/мин

Таким образом, для поковок малых и средних сечений для получения более равномерной структуры, а также более высоких эксплуатационных свойств, рекомендуется охлаждать образцы с температуры предварительного нагрева до температуры изотермической выдержки со скоростью не менее 10°/мин.

Выражение благодарности

Работа проведена под руководством Лебедевой Н.В.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004. («Поддержка и развитие центра коллективного пользования научным оборудованием Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов НИЦ Курчатовский институт

ЦНИИ КМ Прометей для обеспечения реализации приоритетов научно-технологического развития») Уникальный идентификатор RFMEFI59517X0004.

Литература:

1. Цуканов В.В. Современные стали и технологии в энергомашиностроении. СПб: Машиностроение, 2014. 461 с.

2. Цуканов В.В., Лебедева Н.В., Маркова Ю.М., Анализ характера превращения при изотермической выдержке и непрерывном охлаждении в стали мартенситного класса, XIII международная конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», Санкт-Петербург, 18-20 июня 2014г., с. 14

3. Лебедева Н.В., Маркова Ю.М., Громова Н.Б. «Анализ характера превращений при изотермической выдержке и непрерывном охлаждении в высокохромистой стали мартенситного класса» Сборник трудов Международной научно-технической конференции «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2017» 23-24 марта 2017 г., Санкт-Петербург, с.334-335.

РАСЧЕТНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА ПОВЫШЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА РАБОЧИХ ЛОПАТОК ТУРБИН РЕМОНТОМ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Новиков А.И.

Украина, Институт проблем прочности им. Г.С.Писаренко НАН Украины

Целью данной работы является разработка методик оценки кинетики исчерпания ресурса элементами газотурбинных двигателей (ГТД) и наступления предельного состояния на разных этапах эксплуатационного повреждения и расчетно-экспериментальное обоснование влияния ремонтных технологий на восстановленный ресурс элементов. Объектом исследования выбраны рабочие лопатки газотурбинных установок, хотя разработанный подход к оценке остаточного ресурса может быть применен и к другим элементам ГТД, подверженным действию переменных термических и механических воздействий. Так как ресурс элементов конструкций определяется достижением ими предельного состояния, в работе решается вопрос оценки степени деградации поверхностного слоя материала в процессе термоусталости и соответствующего изменения термонапряженного состояния (ТНДС) элемента, влияющего на скорость деградации. Глубина и свойства деградированных слоев снижают усталостные характеристики элемента, поэтому механизм усталости определяет остаточный ресурс. Его значение по найденным свойствам деградированных слоев и основного металла определяется как циклическая долговечность слоистого материала с использованием ранее предложенного критерия определения кинетики и предельного исчерпания локальной циклической пластичности. Варьирование свойств и толщины слоев позволяет выполнить оценку остаточного ресурса элемента с разной степенью их деградации, используя решения для упругопластического НДС в элементе и кривые усталости поврежденного и неповрежденного материала. Для этого применяется модель предельного исчерпания циклической пластичности (ПИЦП) основанная на учете кинетики неупругой деформации [1]. Входными данными для модели есть кривая усталости при симметричном растяжении-сжатии, а также стандартные статические характеристики. Для описания процесса упрочнения-разупрочнения материала, который выражается в изменении циклического предела текучести (ЦПТ), введем в рассмотрение функцию исчерпания пластичности. Текущее значение ЦПТ на (i+1)-ом полуцикле через текущее значение первой производной неопределенного аналитического уравнения диаграммы циклического исчерпания пластичности.

В соответствии с моделью ПИЦП текущее значение повреждения на (i+1)-ом полуцикле нагружения запишется как:

$$D_{\varepsilon,i+1} = D_{\varepsilon,i} + \frac{a \cdot b \cdot \left(\varepsilon_{ine,i}\right)^{a-1}}{\pm 1 - a \cdot b \cdot \left(\varepsilon_{ine,i}\right)^{a-1}} \cdot \varepsilon_{ine,i} \qquad (1)$$

где $D_{\varepsilon,i+1}$, $D_{\varepsilon,i}$ – повреждение в (i+1)-ом и (i)-ом полуциклах нагружения, соответственно; E – модуль упругости I-ого рода; $\varepsilon_{ine,i}$ – амплитуда неупругой деформации в (i)-ом полуцикле

нагружения; a, b – параметры исчерпания пластичности, характеризующие процесс повреждения. Верхний знак применяется для упрочнения, нижний – для разупрочнения.

Рассмотрена модель элемента лопатки ГТД с разной степенью повреждения поверхности материала и после ремонта. Поврежденный и восстановленный материалы представлен в виде слоистого композита с различными свойствами слоев. Уравнение равновесия для изгиба такого слоистого бруса при номинальном напряжении σн и известных диаграммах циклического деформирования каждого из (j)–слоев в виде $\sigma_{a,j}(\varepsilon_a, D_\varepsilon)$, с учетом того, что деформации определяются в зависимости от неизвестной кривизны бруса ρ как ε=y/ρ, можно представить в виде:

$$\int_0^{+h_0} \sigma_{a,j}\left(y/\rho_i, D_{\varepsilon,i}\right) y dy = \frac{h_0^2}{3}\sigma_н \qquad (2)$$

С учетом (1) и (2) рассчитывается кинетика напряженно-деформированного состояние (НДС) элемента, его повреждение и долговечность при циклическом нагружении. В качестве аналитического объекта исследований НДС и ресурса элемента ГПУ после проведения ремонта выбираем трехслойную расчетную модель материала. Рассмотрим случаи ремонтных технологий на примере следующих расчетных моделей со слоями, восстановленными по разным технологиям:

а) Модель материала после термоциклической наработки с восстановленным внешним и не восстановленным подповерхностным слоем принимается трехслойный материал, с одним предельно упрочненным подповерхностным слоем и внешним восстановленным в первоначальное состояние.

б) Модель материала после термоциклической наработки с восстановленными внешним и подповерхностным слоем принимается трехслойный материал, с физико-механическими характеристиками внешних слоев, восстановленными в первоначальное состояние.

в) Модель материала, поврежденного термоциклической наработкой с частично восстановленным внешним и подповерхностным слоем, принимается трехслойный материал с внешними слоями, изменяющими свои физико-механические характеристики линейно по глубине.

На примере расчета усталостной долговечности, поврежденного и отремонтированного элементов лопатки ГТД показана возможность использования выполненных ранее разработок по учету градиента свойств материала по глубине. Для этого выполнена адаптация моделей и алгоритмов, аналитических и численных решений для нахождения НДС элемента лопатки ГТД с учетом специфических условий: наличия поверхностных слоев, деградированных под действием переменного высокотемпературного газового потока, или этих же слоев – после применения ремонтных технологий, при нелинейном изменении свойств материала от температуры и числа циклов нагружения. Использование модели ПИЦП позволяет выполнить проверку эффективности возможных ремонтных технологий. Упругопластический расчет НДС модели лопатки с отремонтированной поверхностью и предложенная схема оценки циклической долговечности показывают, что комплекс ремонтных технологий, формирующих заданные свойства поверхностных слоев, позволяет продлить усталостный циклический ресурс и восстановить работоспособность лопаток. Наблюдается также увеличение предела выносливости и напряжения перехода к малоцикловой области усталости для всех рассмотренных случаев.

Далее предложена схема оценки повреждения материала в условиях переменного циклического асимметричного неизотермического нагружения. Схема включает расчет повреждения материала лопаток от воздействия реальной эксплуатационной нагрузки с изменяющимися параметрами нагружения в зависимости от развиваемой мощности ГТУ. Получены эпюры напряжений и остаточных напряжений по сечению конструкционного элемента для четырех рассмотренных моделей лопаток: в поврежденном состоянии и после ремонта поверхности при варьировании циклического изгибающего момента и растягивающей силы. Далее создана процедура, позволяющая определить НДС и долговечность лопатки длянесимметричного неизотермического нагружения. Проведена адаптация моделей, аналитических и численных решений для нахождения НДС элемента лопатки ГТУ с учетом условий: наличия поверхностных слоев, деградированных под действием переменного высокотемпературного газового потока. Созданная процедура расчета применена к случаю оценки влияния ремонтных технологий на восстановленную долговечность материала лопаток. Расчеты показывают, что комплекс ремонтных технологий позволяет продлить усталостный ресурс и восстановить работоспособность лопаток. Выполнен расчет ресурса моделей лопаток для заданного эксплуатационного цикла. С использованием созданной процедуры рассмотрен вариант полигармоничекого нагружения лопатки, реализованный совместным воздействием термоусталости,

статической, малоцикловой и многоцикловой нагрузок. Расчеты показали целесообразность проведения ремонта. Для рассмотренных ремонтных моделей ресурс лопатки до образования предельно поврежденного слоя составляет 175…192% от ресурса неремонтированной лопатки, что соответствует продлению ресурса практически в два раза.

1. G.V. Tsyban'ov, A.I. Novikov. Ultimate hardening/softening model of material for fatigue crack initiation onset and determination of its parameters. International Journal of Fatigue. 39,2012, P. 15–24

ФУНКЦИЯ ВЗАИМНЫХ РАЗВОРОТОВ ЗЕРЕН ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КУБИЧЕСКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Поречный С.В.

Россия, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», porechnyy.sergey@yandex.ru

Функция взаимных разворотов (ФВР) необходима для описания ориентационных соотношений между кристаллами. Поскольку взаимный разворот двух зерен может быть задан матрицей разворота **g** с углом разворота α и осью разворота ***l*** или эйлеровскими углами φ, θ, ψ, то взаимные развороты можно рассматривать или в кристаллографическом пространстве угол α – ось ***l***, или в эйлеровском пространстве. Если выразить компоненты матрицы **g** через углы Эйлера φ, θ, ψ, то матрица **g** принимает вид [1]:

$$g(\varphi,\theta,\psi)=\begin{vmatrix}\cos\varphi\cos\psi-\cos\theta\sin\varphi\sin\psi & -\cos\varphi\sin\psi-\cos\theta\sin\varphi\cos\psi & \sin\theta\sin\varphi\\ \sin\varphi\cos\psi-\cos\theta\cos\varphi\sin\psi & -\sin\varphi\sin\psi+\cos\theta\cos\varphi\cos\psi & -\sin\theta\cos\varphi\\ \sin\theta\sin\psi & \sin\theta\cos\psi & \cos\theta\end{vmatrix}$$

Если определена матрица разворота соседних кристаллов, то вследствие симметрии кристаллической решетки (группы чистых вращений точечной группы кристалла) разворот может быть описан физически-эквивалентными разворотами с матрицами $\mathbf{R_i}=\mathbf{RB_i}$, где $\mathbf{B_i}$ – элементы чистого вращения. В кубических кристаллах группа чистых вращений содержит 24 элемента, следовательно, разворот двух кристаллов описывается 12 (24) эквивалентными разворотами. Для описания разворота двух кристаллов в данной работе выбиралась матрица разворота $\mathbf{R_i}$, которая обладает наименьшим углом разворота θ_i [1].

При определенных параметрах разворота возникают решетки совпадающих узлов (РСУ), причем, если граница совпадает с наиболее плотно упакованной плоскостью РСУ, то энергия границы минимальна.

Специальные свойства границ зерен сохраняются при небольших отклонениях взаимного разворота решеток соседних зерен от РСУ. Максимальный угол отклонения (в радианах) от специальной ориентировки, когда еще возможна аккомодация с помощью зернограничных дислокаций и сохраняются специальные свойства, определяется как [1]:

$$\Delta\alpha=\frac{10\div15}{\pi\sqrt{\Sigma}}$$

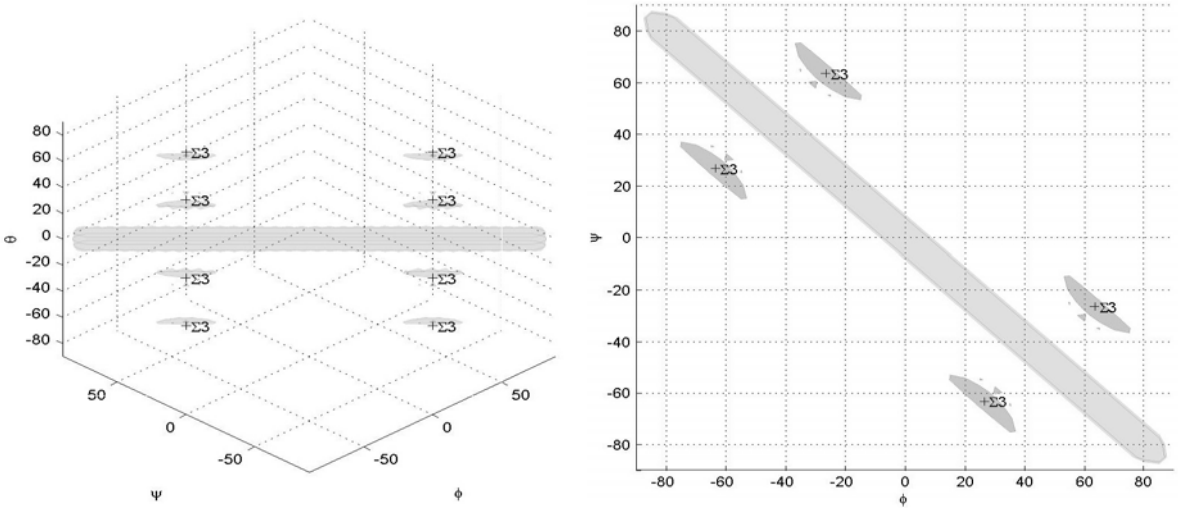
Большинство используемых в настоящее время промышленных материалов являются поликристаллическими, свойства которых определяются не только зернами, но и границами зерен [2]. Границы зерен с ориентационными соотношениями, приводящими к возникновению РСУ, обладают экстремальными свойствами, такими как низкая энергия границ зерен, снижение выделений по границам зерен, пониженная миграция границ зерен, уменьшенное проскальзывание по границам зерен и т.д. [3 – 5]. Новые материалы с повышенным содержанием подобных границ обладают улучшенными свойствами, такими как увеличение свариваемости в 50 раз, уменьшение ползучести в 16 раз [6], увеличение срока службы в 4 раза [7] и увеличение величины критического тока в 7 раз для высокотемпературных сверхпроводников [8, 9]. В связи с этим представляет интерес изучение способов описания материалов с использованием функции взаимных разворотов.

В рамках решения этой задачи создан алгоритм на основе ячеек Вороного и деформации Тейлора для определения взаимных разворотов зерен после пластической деформации прокаткой в кубических поликристаллах без учета двойникования при малой степени деформации. Модель ячеек Вороного может использоваться для описания поликристаллической структуры зерен в поликристаллах [10]. На основе данного алгоритма можно предсказывать функцию взаимных

разворотов, а также распределение углов и осей разворота в материале после прокатки. Алгоритм реализован в программной среде MATLAB с помощью пакета MTEX.

В начале работы алгоритма каждой ячейке Вороного присваивалась случайная ориентация, что соответствует текстуре рекристаллизованного материала. Затем, на каждом шаге алгоритма, случайным образом бралось две ячейки, их ориентации менялись местами, и, согласно заданному критерию, эта перестановки либо принимались, либо отвергались. Данным критерием в работе стала минимизация суммарного минимального угла разворота, требуемого для достижения на границе РСУ типа Σ3, характеризующаяся малой энергией границы и, как следствие, ее более высокой заселенностью в рекристаллизованном поликристаллическом материале в сравнении с полностью случайным распределением. Алгоритм повторяется N^2 раз, где N – число ячеек. Согласно результатам работы [11], в которой описан алгоритм подобного рода, этого количества достаточно для достижения статистически равновесного состояния.

Затем ориентация каждой ячейки Вороного заменялась соответствующей ей ориентацией после модельной деформации. В данном случае использовалась модель деформации Тейлора. Результат для степени деформации ε=0,5 показан на рисунке 1. Доля разворотов типа Σ3 равна 5,9%. Для сравнения, из источника [12] доля разворотов типа Σ3 для деформированного Al равна 5,8±1,5%.



а б

а – ФВР в изометрической проекции; б – ФВР в проекции на плоскость φψ

Рис. 1. Функция распределения взаимных разворотов после деформации прокаткой с ε=0,5 в объеме области минимальных разворотов эйлеровского пространства

Планируется продолжение работы с целью рассмотрения возможности улучшения данного алгоритма для учета возможности двойникования и упрочнения при деформации.

Выражаю благодарность Яльцеву Валерию Николаевичу и Скрытному Владимиру Ильичу за оказанную помощь при подготовке данной работы.

Литература:

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 7 т. /Под общей ред. Б.А. Калина/ – Том 1. Физика твердого тела / Г.Н. Елманов, Г.Н., А.Г. Залужный, Ю.А. Перлович, В.И. Скрытный, Е.А. Смирнов, В.Н. Яльцев. – М.: МИФИ, 2012. – 764 с.

2. Кайбышев О. А., Валиев Р. З. Границы зерен и свойства металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 214 с.

3. Гляйтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. – М.: Мир, 1975. – 376 с.

4. Gleiter H., Chalmers B. High-angle grain boundaries // Progress in materials science. – 1972. – P. 593–602.

5. Patale S., Mason J. K., Schon C. Improved representation information for grain boundary science and engineering. – Progress in material science. – 2012. – Vol. 57. – P. 1383.

6. Lehockey E. M., Palumbo G. On the creep behaviour of grain boundary engineered nickel // Materials Science and Engineering: A. – 1997. – Vol. 237. – P. 168–172.

7. Lehockey E. M., Palumbo G., Lin P. On the relationship between grain boundary character distribution and intergranular corrosion // Scripta Materialia. – 1997. – Vol. 36. – P. 1211–1218.

8. Norton D. P. Formation of artificially-layered high-temperature superconductors using pulsed-laser deposition // Applied Surface Science. – 1996. – Vol. 98. – P. 672–678.

9. Huang W. Evolution of microstructure and grain boundary character distribution of a tin bronze annealed at different temperatures // Materials Characterization. – 2016. – Vol. 114. – P. 204–210.

10. Jungho Cho. Voronoi diagram and microstructure of weldment // Journal of Mechanical Science and Technology. – 2015. – Vol. 29. – P. 371–374.

11. Miodownik M., Godfrey A.W., Holm E.A., Hughes D.A. On boundary misorientation distribution functions and how to incorporate them into three-dimensional models of microstructural evolution // Acta Materialia. – 1999. – Vol. 47. – P. 2661–2668.

12. Randle V. Mechanism of twinning-induced grain boundary engineering in low stacking-fault energy materials // Acta Materialia. – 1999. – Vol. 47. – P. 4187–4196.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В КОРРЕЛЯЦИОННОМ АНАЛИЗЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТОПОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сазанова Т.С.

Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, yarymova.tatyana@yandex.ru

Разработка функциональных полимерных материалов с заданными свойствами и структурой связана с различными физическими, химическими и материаловедческими проблемами.

Сегодня существует целый ряд методов для изучения полимерных материалов. Каждый из методов со своими преимуществами и недостатками имеет определенную область применения. Принимая во внимание известный факт того, что физико-химические и механические свойства полимеров определяются не только их природой, но и структурой их поверхности, важной задачей является установление корреляций типа «структура/свойства».

Структурные особенности поверхности полимерных материалов могут быть оценены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Этот метод подходит для таких исследований не только из-за высокого латерального и вертикального разрешения, но и из-за возможности получения количественной трехмерной информации о топографии без разрушения слабосвязанной структуры полимера. Однако результаты АСМ-визуализации не являются достаточными данными для оценки влияния морфологических особенностей поверхности полимерных материалов на их свойства [1]. К примеру, для установления корреляции структуры поверхности полимеров с их смачиваемостью и механическими свойствами можно использовать подход на основе комбинации АСМ с измерениями краевого угла смачивания и механическими испытаниями.

В настоящей работе этот подход применен для изучения ряда материалов на основе полимеров в стеклообразном состоянии, а именно полисульфона (ПСФ), триацетата целлюлозы (ТАЦ) и поливинилового спирта (ПВС).

Полимерные пленки получали из соответствующих растворов с использованием автоматического поливочного ножа MemcastPlus (Porometr, Бельгия) на трех инертных стеклянных подложках с различной степенью шероховатости. Поверхность подложек (Рисунок 1) и полученных полимерных пленок (Рисунок 2-4) изучали на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония). Эксперименты проводили в условиях окружающей среды. Обработку полученных АСМ-изображений и их анализ осуществляли с помощью инструментов программного обеспечения SPM Manager ver. 4.02 (Shimadzu, Япония).

Согласно АСМ-результатам шероховатость поверхности полимеров возрастает с ростом шероховатости стеклянных подложек (Таблица 1), что вполне логично. Но следует отметить, что шероховатости поверхности пленок в случае самой «гладкой» подложки сильно разняться в отличии от двух других случаев. Это можно объяснить следующим образом. Жесткость цепи исследуемых полимеров уменьшаются в следующем ряду: ПСФ, ТАЦ, ПВС. Следовательно, чем выше подвижность макромолекулярной цепи, тем больше поверхность полимера отражает структуру стеклянной подложки и ее шероховатость. При больших значениях шероховатости стекла этот эффект нивелируется, поскольку размеры неподвижных полимерных сегментов становятся несоизмеримы (много меньше) с перепадами высот поверхности подложки.

Таблица 1. Параметры шероховатости (R_a – средняя арифметическая шероховатость, R_z – высота неровностей профиля).

	R_a, ± 0.01 нм				R_z, ± 0.02 нм			
№	Подложка	ПСФ	ТАЦ	ПВС	Подложка	ПСФ	ТАЦ	ПВС
I	6.93	1.46	2.88	5.62	39.51	47.03	54.16	37.23
II	34.94	54.17	54.95	50.27	126.85	260.53	272.55	205.75
III	137.59	175.20	170.30	173.33	543.51	688.68	710.37	752.47

Механические свойства полимерных пленок (прочность на разрыв) определяли на универсальной испытательной машине Zwick Z005 (Zwick Roell, Германия). С ростом шероховатости поверхности ПСФ его прочность на разрыв уменьшилась с 56 до 44 МПа. Предполагается, что эта тенденция связана с увеличением дефектности упаковки стержнеобразно-ориентированных макромолекул жесткоцепного ПСФ. Противоположная тенденция наблюдалась в случае ПВС. Его прочность на разрыв увеличилась с 61 до 85 МПа, что объясняется вероятным образованием дополнительных межмолекулярных водородных связей в увеличенном за счет рельефа приповерхностном слое этого гибкоцепного полимера. В отличие от ПСФ и ПВС, прочность на разрыв ТАЦ не изменилась (около 57 МПа), что связано с его жесткоцепностью в сочетании со способностью к образованию водородных связей.

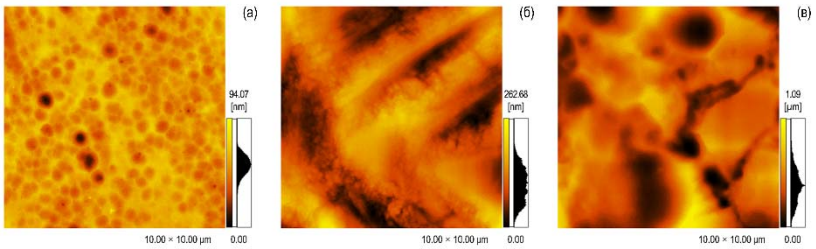


Рис. 1. АСМ-визуализция поверхности подложки: (а) I; (б) II; (в) III.

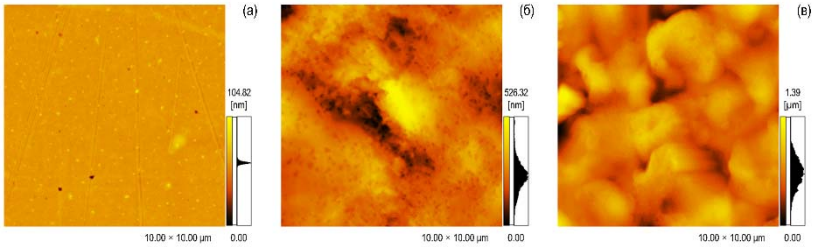


Рис. 2. АСМ-визуализция поверхности полимерной пленки на основе ПСФ, сформированной на подложке: (а) I; (б) II; (в) III.

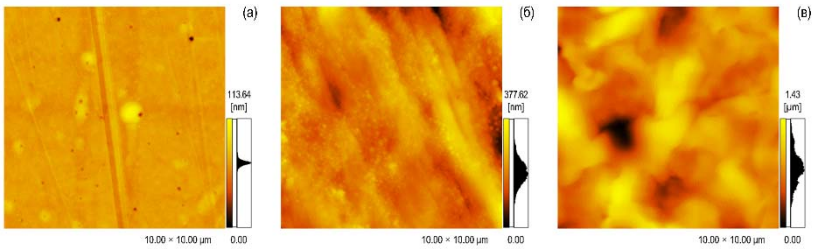


Рис. 3. АСМ-визуализция поверхности полимерной пленки на основе ТАЦ, сформированной на подложке: (а) I; (б) II; (в) III.

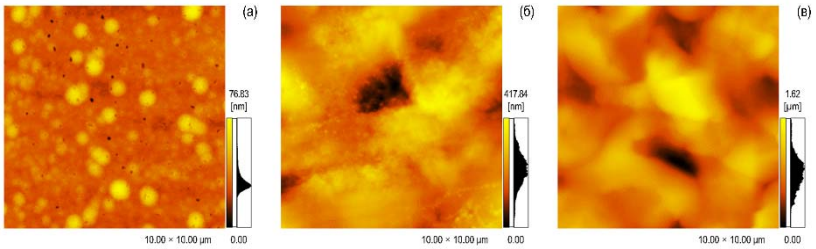


Рис. 4. АСМ-визуализция поверхности полимерной пленки на основе ПВС, сформированной на подложке: (а) I; (б) II; (в) III.

Таким образом, показано, что механические свойства полимеров можно контролировать, изменяя шероховатость их поверхности с учетом их химической природы. При этом необходимые корреляции типа «структура/свойства» могут быть установлены с использованием рассмотренного подхода на основе АСМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 18-19-00453.

Соавторы: Отвагина К.В., Шестоперова Т.А., Воротынцев И.В.

Библиография:

1. Sazanova T.S., Otvagina K.V., Vorotyntsev I.V. The contributions of supramolecular organization to mechanical properties of chitosan and chitosan copolymers with synthetic polymers according to atomic force microscopy // Polymer Testing. 2018. V. 68. P. 350-358.

ПРИРОДА ОРИЕНТАЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ АУСТЕНИТА И ЦЕМЕНТИТА

Симич-Лафицкий Н.Д.

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана, fiksor@mail.ru

Экспериментально определены несколько ориентационных соотношений (ОС) между цементитом и аустенитом в заэвтектоидных сталях. Thomson и Howell [1] показали, что наблюдавшиеся разными авторами ОС аустенит/цементит могут быть записаны в единой форме

{-103}C || {111}A; <010>C || <10-1>A; <30-1>C || <-12-1>A (1)

Данное соотношение записано для установки кристалла цементита, соответствующей пространственной группе Pbnm, в этой установке ребра ромбической элементарной ячейки цементита вдоль осей x,y,z имеют значения соответственно a=452, b=507, c=674 пм [2].

Предложен механизм образования зародыша при взаимном преобразовании кристаллических структур цементита и аустенита. Механизм основан на трактовке рассматриваемых структур как кристаллографических разбиений на триангулированные полиэдры, которые могут быть трансформированы переброской диагоналей в ромбах, составленных из двух соседних треугольных граней (рис.1).

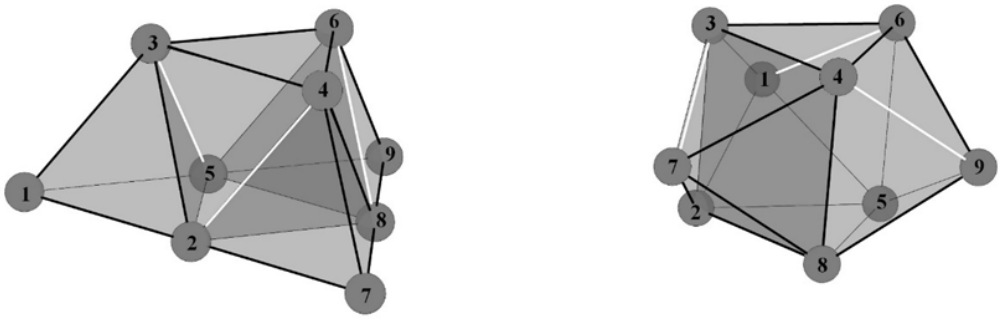


Рис.1. Трансформация объединения правильного октаэдра по общим граням с тремя тетраэдрами (а) в трехшапочную тригональную призму (б). Ребра 2-4, 3-5 и 6-8 заменяются на ребра 3-7 , 1-6 и 4-9 соответственно (выделены белым цветом).

Ориентационное соотношение между аустенитом и цементитом определяется фрагментами данных структур в локальном объеме и распространяется на весь объем кристалла.

Ориентационное соотношение 60-градусного ромбоэдра встроенного в структуру цементита: («внутреннего» фрагмента ГЦК-упаковки), с кристаллом цементита, а также ОС тригональной призмы с тремя полуоктаэдрическими «шапочками», образующейся на границе двойника аустенита по плоскости (113), с окружающим аустенитом, совпадает с ориентационным соотношением Томсона-Хоуэлла «внешнего» аустенита с цементитом (рис.2).

Наблюдаемое ориентационное соотношение ГЦК-аустенита и цементита определяется кристаллографическим соотношением группа-подгруппа между партнерами по превращению, и некристаллографической симметрией, определяющей трансформацию триангулированных кластеров ГЦК-аустенита.

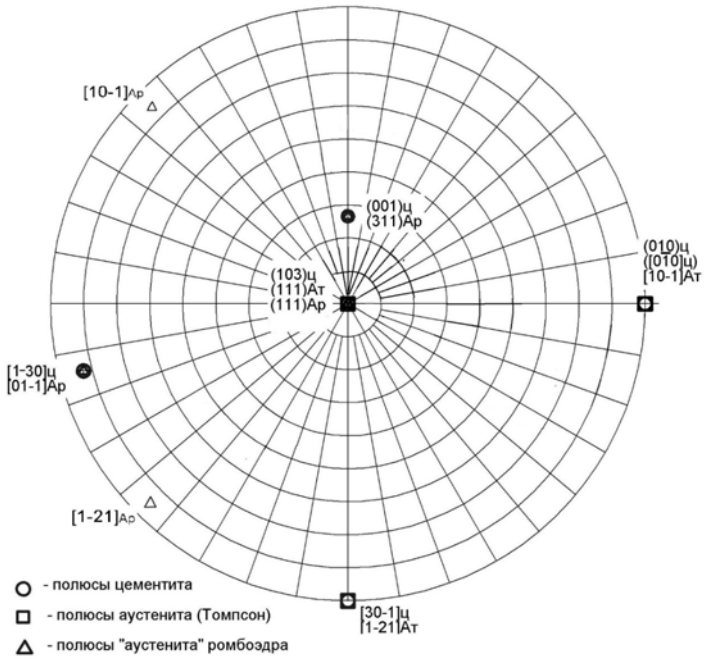


Рис.2. Совмещенная стереографическая проекция цементита-аустенита «внешнего», ромбоэдра «внутреннего».

Выражение благодарности:
Научный руководитель: Крапошин В.С.
Консультант: Талис А.Л.

Список литературы:

1. Thomson S.W., Howell P.R. A preliminary comparison of two apparently diverse cementite/austenite orientation relationships: Scripta Metallurgica 22(1988) 229-233.

2. K. Schubert, Kristallstruckturen zweikomponentiger Phasen, Springer Verlag, 1964. Berlin/Goettingen/Heidelberg, 1964.

3. Исайчев И.В. Журнал технической физики, Т.17 (1947). Вып.6. С.835-838.

4. I.V.Isaichev, Zhur. Tekhn. Fiziki, 17 (1947) 835.

5. Багаряцкий Ю.А. Доклады АН СССР. Т.73 (1950). №6. С.1161-1164.

6. Y.A. Bagaryatski, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 73 (1950) 1161.

7. Wayman, C. M., Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations, Macmillan 1964, New York.

8. Fasiska E.J., Jeffrey G.A. On the Cementite Structure//Acta Cryst. 1965. - V.19.-P.463-471.

9. V. Kraposhin, V. Schastlivtsev, I. Jakovleva, A. Talis, New model for carbon distribution in austenite and steel transformation products: Materials Today: Proceedings 2S (2015) S557 – S560.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОКРЫТИЯМИ ПРИ НАЛИЧИИ ПЛОСКИХ ЖЕСТКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Телятников И.С.

Россия, Южный научный центр РАН, ilux_t@list.ru

Разработка композиционных слоистых материалов, в том числе с покрытиями и армированием жесткими включениями приводят к необходимости развития методов анализа напряженно-деформированного состояния такого рода структур. Изучение динамики множественных включений, моделирующих армирующие элементы, занимает особое место. Свойства материалов определяются подбором типа и количества слоев, характеристик покрытия и схемы армирования. В настоящей работе для исследования задачи об установившихся колебаниях двухслойного пакета с покрытием, содержащего плоское жесткое включение применено обобщение интегрального подхода –

дифференциальный метод факторизации, позволяющий учитывать взаимное влияние физико-механических и геометрических параметров задачи.

Рассматривается задача об установившихся (зависимость от времени всех неизвестных и заданных функций задачи описывается множителем $\exp(-\mathrm{i}\omega t)$) колебаниях пакета из двух упругих слоев с покрытием на недеформируемом основании при наличии внутреннего включения в плоскости раздела упругих свойств. При этом предполагаются идеально плоские параллельные границы раздела и макроскопическая однородность и бесконечная протяженность слоев, плоскости контакта покрытия и подложки и расположения включения рассматриваются как блокообразующие границы.

В принятой модели плоскость x_1Ox_2 совпадает со срединной поверхностью покрытия, ось Ox_3 направлена вверх. Колебания тонкой пластины Кирхгофа с осредненными по толщине свойствами, идеально контактирующей со слоистой подложкой, описываются системой дифференциальных уравнений

$$\mathbf{Rw} - \mathbf{Eg} = \mathbf{b}, \ -\infty < x_1, x_2 < +\infty,$$

где $\mathbf{w} = \{w_k\}$, $k = \overline{1,3}$ – вектор амплитуд смещений покрытия, $\mathbf{g} = \{g_k\}$ – вектор амплитуд действующих со стороны подложки контактных напряжений. Элементы матричного дифференциального оператора $\mathbf{R}$ и диагональной матрицы $\mathbf{E}$ зависят от физико-механических характеристик пластин: модуля Юнга, коэффициента Пуассона, плотности, толщины, – и частоты колебаний ω. Вектор $\mathbf{b}$ описывает воздействия на верхнюю грань пластины. Здесь и далее временной множитель опущен.

Физико-механические свойства каждого из слоев подложки характеризуются упругими константами Ламе λ_j, μ_j, $j = 1,2$, и плотностью материала ρ_j. Движение точек упругого слоя $-\infty < x_1, x_2 < +\infty$, $-h_j < x_3 < -h_{j+1}$ $(h_3 = 0)$, описывается вектором амплитуд смещений $\mathbf{u}_j(\mathbf{x}) = \{u_{jk}\}$, $\mathbf{x} = \{x_k\}$, $k = \overline{1,3}$, удовлетворяющим системе дифференциальных уравнений Ламе

$$(\lambda_j + \mu_j)\mathrm{grad}(\mathrm{div}\mathbf{u}_j) + \mu_j \Delta \mathbf{u}_j + \rho_j \omega^2 \mathbf{u}_j = 0,$$

В занятой включением области Ω_2 на стыке слоев-блоков перемещения считаются заданными, при этом ставится условие равенства перемещений на берегах, для остальной части плоскости раздела задается условие непрерывности перемещений и напряжений

$$x_3 = -h_2: \ \mathbf{u}_1^- = \mathbf{u}_2^+, \ (x_1, x_2) \in \Omega_2; \ \boldsymbol{\tau}_2^* = \boldsymbol{\tau}_2^- - \boldsymbol{\tau}_2^+ = 0, \ (x_1, x_2) \notin \Omega_2,$$

где $\mathbf{u}_j^\pm = \mathbf{u}(x_1, x_2, -h_j \pm 0)$, $\boldsymbol{\tau}_j^\pm = \boldsymbol{\tau}(x_1, x_2, -h_j \pm 0)$.

Нижняя грань пакета сцеплена с недеформируемым основанием $\mathbf{u}_1^+ = \mathbf{0}$.

Применение теории «вирусов» вибропрочности позволяет построить матрицу Грина для подложки с включением. В случае конечной области Ω_2 применение алгоритма дифференциального метода факторизации приводит к необходимости решения системы интегральных уравнений I рода, связывающих перемещения на границе раздела слоев и в плоскости контакта покрытия и подложки со скачком напряжений в области включения.

Исследование выполнено в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, проект № 01201354241 и при поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края (16-41-230184_р «Моделирование влияния эффектов динамического воздействия геологических структур на сооружения с целью определения степени сейсмической опасности»).

Соавтор: К.А. Коломиец

МЕТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ СТАЛИ 10ХСНД

Челноков А.В.

Россия, Военная академия РВСН имени Петра Великого, chelnokov-av@yandex.ru

Низколегированная конструкционная сталь 10ХСНД находит широкое применение при производстве ответственных сварных конструкций, в том числе конструкций подъемных сооружений. Одним из основных проблемных вопросов в области их эксплуатации является большое количество оборудования, отработавшего свой нормативный срок службы. Снижение несущей

способности элементов металлоконструкций (МК) подъемных сооружений в процессе длительной эксплуатации связано с развитием в материале ряда процессов, наибольшую опасность из которых представляют случаи распространения усталостных трещин, способные вызвать преждевременное разрушение, порой с катастрофическими последствиями. В связи с этим актуальны вопросы оценки работоспособности МК подъемных сооружений при наличии трещиновидных дефектов.

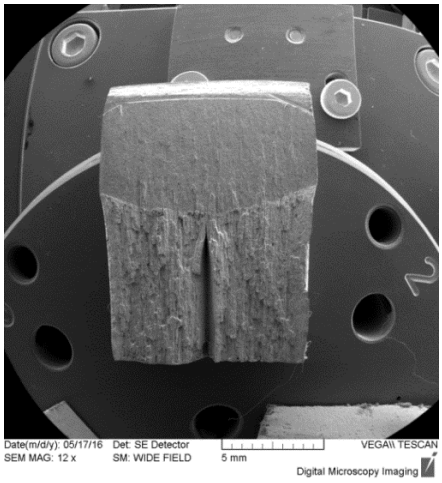
Задачей исследования стало выявление особенностей механизма разрушения сварных МК подъемных сооружений, изготовленных из стали 10ХСНД. В рамках исследования механизма разрушения конструкций были проведены механические испытания образцов при статическом нагружении в соответствии с требованиями ГОСТ 25.506-85 [1]. Характерной особенностью разрушения отдельных образцов явилось расслоение, негативно повлиявшее на трещиностойкость конструкции (снижение на 10-14%).

Особенности механизма разрушения, а также причины снижения трещиностойкости образцов с расслоением были выявлены после проведения комплекса металлофизических исследований: макро-, микроструктурного и фрактографического анализов.

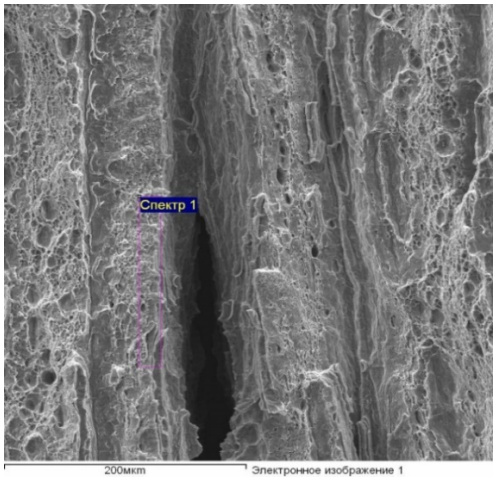
Анализ фрактографий, полученных растровым электронным микроскопом Tescan VEGA II LMU с системами энергодисперсионного и волнодисперсионного микроанализа INCA, анализ химического состава позволяют оценить факторы, способствующие появлению расслоения:

химический состав излома образца (рис. 1, а) соответствует требованиям ГОСТ 19281-89 [2], однако в зоне отрыва вблизи расслоения имеет место повышенное содержание кремния и, что особенно важно, наличие серы (рис.1, б, спектр 1);

в структуре сварного соединения образца (рис. 2, а) имеются неметаллические включения (НВ) (рис.2, б), а также участки несплавления с повышенным содержанием кремния, марганца и серы.



а)

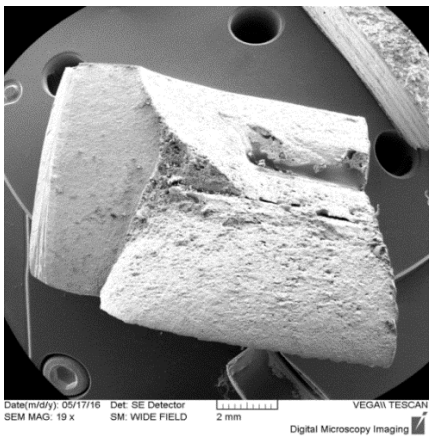


б)

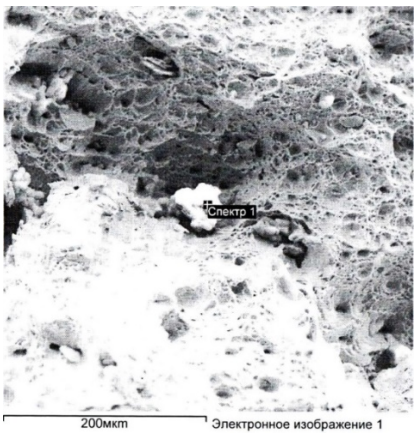
Рис. 1. Поверхность разрушения образца стали 10ХСНД с расслоением: а – х12; б – х600

В соответствии с требованиями ГОСТ 1778-70 [3] проведен анализ металлографических шлифов образцов на наличие НВ. Исследование проводилось на микроскопе AxioVert.A1 при увеличениях до 100 крат. Загрязненность металла НВ определялась методом Ш (сравнение с эталонными шкалами при просмотре всей площади нетравленных шлифов с продольным направлением волокон).

Проведенный анализ подтверждает, что образцы, характеризующиеся наличием расслоения и пониженными значениями трещиностойкости, отличаются повышенным содержанием в зонах, параллельных направлению прокатки, следующих НВ: силикатов недеформирующихся (СН, рис.3), силикатов хрупких (СХ, рис.3), сульфидов [4].



а)



б)

Рис. 2. Поверхность разрушения образца сварного соединений образца стали 10ХСНД (зона термического влияния): а – х19; б – х600, НВ

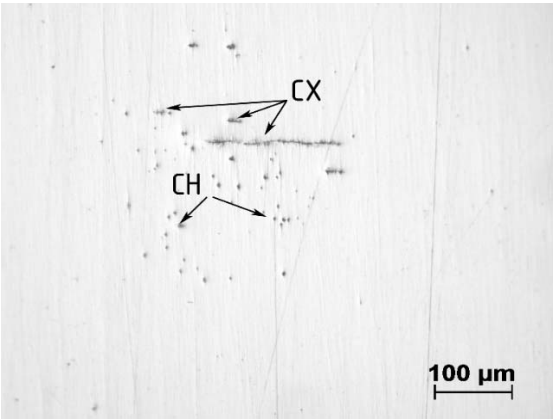


Рис. 3. Загрязненность НВ образца стали 10ХСНД, характеризующегося расслоением

Особенности качества производства (прокатки), выраженные повышенным содержания НВ, способствовали расслоению образцов МК в процессе испытаний. Расслоение проката по требованиям ГОСТ 19281-89 [2] не допускается. Следует отметить, что контроль проката из стали 10ХСНД на производстве не включает обязательную оценку содержания НВ, явившихся основной причиной недопускаемого расслоения металла. На основе выявленной зависимости и в условиях проведения дополнительных исследований возможно сформулировать предложения по установлению требований к загрязненности НВ проката из 10ХСНД.

Таким образом, в ходе исследования выявлены особенности механизма разрушения сварных МК, изготовленных из стали 10ХСНД. Полученные результаты могут быть применены при оценке остаточного ресурса подъемных сооружений, отработавших нормативный срок службы, а также при совершенствовании системы контроля качества МК на этапе производства.

Автор выражает благодарность Гневко А.И., Сове А.Н., Гразиону С.В. за помощь в организации и проведении исследований.

Список источников:

1. ГОСТ 25.506-85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. – М.: Издательство стандартов, 1987. – 37 с.

2. ГОСТ 19281-89. Прокат из стали повышенной прочности. Общие технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 23 с.

3. ГОСТ 1778-70 (ИСО 4967-79). Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений. – М.: Стандартинформ, 2011. – 25 с.

4. Челноков, А.В. Влияние неметаллических включений на трещиностойкость металлоконструкций подъемных сооружений / А.В. Челноков, А.И. Гневко, С.В. Гразион // Механические свойства современных конструкционных материалов: сборник материалов

Международных Научных чтений им. чл.-корр. РАН И.А. Одинга / ИМЕТ РАН. – М., 2016. – с. 139-140.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ТЕПЛОВОЙ ДЕГРАДАЦИИ СИСТЕМ МЕТАЛЛИЗАЦИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ И СТРУКТУР

Швецов А.С.

Россия, Московский политехнический университет, aleksander55_94@mail.ru

В настоящее время, одним из главных направлений исследований в области физики полупроводников является изучение структурных и морфологических свойств материалов, в том числе при их фазообразовании, в том числе как в самом полупроводнике, так и на межфазных границах [1].

В этой связи, с целью исследования процессов плавления-кристаллизации в условии нестационарного нагрева локальных участков полупроводниковых структур, процессов контактного плавления в системах металл-полупроводник, а также сопутствующих механизмов дефектообразования в полупроводнике в условиях локального плавления-кристаллизации проведен анализ публикаций по результатам исследований, который позволяет получить информацию о взаимодействии компонентов в нестационарных условиях, о механизмах динамики зарождения и миграции жидкой фазы как по поверхности, так и в объеме полупроводника [2-8]. Особую значимость этим исследованиям придает то обстоятельство, что они позволяют определить оптимальные режимы работы прибора при импульсных воздействиях и разработать методики экспресс диагностики состояния полупроводниковых структур, входящих в его состав [9]. Именно по этой причине в последние годы усилился интерес к изучению фазовых превращений в полупроводниковых структурах.

В ходе работы рассмотрены и изучены используемые в современной полупроводниковой технологии материалы такие как монокристаллы, системы металлизации, контакты, тонкие пленки, которые являются термодинамически неравновесными, то есть способными вступать в различные реакции на границе раздела фаз [10]. Так, например, в системах металл–полупроводник (Al-Si, Cu-ситалл и т.д.) протекают гетерофазные процессы, которые возникают при наличии градиентов химических потенциалов в контактирующих фазах. Проведен анализ взаимодействия между компонентами, который может осуществляться как на стадии изготовления структур и последующих технологических операциях, так и в процессе эксплуатации полупроводникового прибора [11]. Все это может дать важную информацию о характере возникновения и динамики протекания рассматриваемых явлений.

Выражаю благодарность в постановке и техническом руководстве при выполнении работы заведующему кафедрой «Электрооборудование и промышленная электроника» Московского политехнического университета доц., к.ф.-м.н. С.М. Зуеву.

Литература:

1. Фазовые превращения в системах металлизаций объемных проводников при воздействии электрических импульсов. А.А. Скворцов, С.М. Зуев, М.В. Корячко. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. Инновационный центр развития образования и науки. 2014 г., с. 10-13.

2. Electrothermal degradation of systems of metallization at non-stationary current influences. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko. Conference Proceedings – 2014 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE 2014, 2014, T. 2, №1, p. 340-343. DOI: 10.1109/APEDE.2014.6958273.

3. Metallization systems at pulse current influence. Phase transitions in the conditions of thermal shock. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko. Conference Proceedings - 2014 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE 2014, 2014, T. 2, №1, p. 333-340. DOI: 10.1109/APEDE.2014.6958272.

4. Нестационарные фазовые переходы в системах металлизаций кремниевых структур. А.А. Скворцов, С.М. Зуев, М.В. Корячко. Микроэлектроника, 2016, том 45, № 3, p. 227-234. DOI: 10.7868/S054412691603008X.

5. К вопросу изучения макроскопических включений в полупроводниковых кристаллах. А.А. Скворцов, С.М. Зуев, М.В. Корячко, И.Е. Чернецкая. Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки, 2016 г., с. 1311-1313. DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-1311-1313.

6. Thermal shock and degradation of metallization systems on silicon. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko, V. Glinskiy. Microelectronics International, 33/2, p. 102-106, 2016. DOI: 10.1108/MI-05-2015-0049.

7. Non-stationary phase transitions in systems metallization of silicon structures. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko. Russian Microelectronics, 2016, Vol. 45, No. 3, pp. 215–222. DOI: 10.1134/S1063739716030082.

8. Тепловой удар в системах металлизаций на кремнии. Деградация систем металлизаций и контактов. А.А. Скворцов, С.М. Зуев, М.В. Корячко, Е.А. Лазбаникова. Математические методы в технике и технологиях - ММТТ, №5(87), 2016, с. 58-64.

9. Особенности перемещения расплавленных зон в поле структурной неоднородности кремния. А.А. Скворцов, С.М. Зуев, М.В. Корячко, Е.Б. Волошинов. Письма в ЖТФ, 2017, том 43, вып. 15, с. 42-48. DOI: 10.21883/PJTF.2017.15.44869.16814.

10. Destruction of metallization systems on silicon from overheating to melt migration. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, P.A. Skvortsov. International Journal of Pure and Applied Mathematics, Volume 114, No. 2, 2017, 353-369. DOI: 10.12732/ijpam.v114i2.16

11. К анализу теплопереноса в системах металл-полупроводник. А.А. Скворцов, С.М. Зуев, Д.О. Варламов, В.П. Хортов. Тезисы седьмой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», г. Москва, НИТУ "МИСИС", 2-5 октября 2017 г. 186 с.

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ АНС/ПС/АНС

Макарова Е.А.

Россия, Государственный научный центр РФ Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения» (АО «НПО «ЦНИИТМАШ»), EAMakarova@cniitmash.com

К материалам конструкций, используемых для хранения высоко агрессивных сред, предъявляются высокие требования коррозионной стойкости и прочности. Одним из новых и достаточно перспективных материалом является многослойный металлический материал, который может состоять из нескольких (от трёх до шести) чередующихся слоев аустенитной нержавеющей стали (АНС) и внутренним протектором (МВП) из перлитной стали (ПС).

Для металлоёмких конструкций одним из методов защиты от коррозии является применение наплавки АНС на углеродистую сталь. Подобный материал получают с помощью современных технологий методом сварки взрывом.

Принцип работы такого материала основан на трансформации механизма коррозии: питтинговая коррозия первого слоя (АНС) сменяется анодным растворением второго слоя (ПС), который, корродируя, является протектором по отношению к первому и третьему слоям АНС.

Аустенитные нержавеющие стали (АНС) обладают высокой общей стойкостью к коррозии, однако обладают низкими прочностными характеристиками. Перлитные (ПС) и углеродистые стали обладают повышенными механическими свойствами, но не образуют на поверхности пассивной плёнки, т.е. имеют высокую склонность к общей коррозии в агрессивных средах.

Исследования коррозионной стойкости многослойного металлического материала с МВП проводили согласно ГОСТ 9.912-89, в котором регламентированы методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии, где химическим методом оценивают склонность к питтинговой коррозии монометаллических материалов. Учитывая опыт проведенных испытаний, был сделан вывод, что исследование коррозионной стойкости многослойного материала осложняет ряд особенностей:

-Для материалов, рабочей поверхностью которых является АНС (моно-, биметалл, МВП), электрохимический потенциал металл/среда одинаков, что является причиной равных значений скоростей коррозии до глубины первого слоя МВП.

-Потери металла в процессе питтинговой коррозии весьма малы, и эксперимент, регламентированный ГОСТ 9.912-89, требует длительных выдержек.

-Рабочий раствор, реагируя с металлом, быстро теряет агрессивность. Замена раствора и препарирование образцов для исследований требует прерывания эксперимента, что существенно увеличивает их общую продолжительность.

В настоящей работе проводят оценку особенности коррозионной стойкости многослойных металлических покрытий с МВП и разработку методики исследования, которая нивелирует основные недостатки, связанные с особенностями материала. Эта методика позволит получать результаты испытаний моно-, биметалла и МВП в круглосуточном режиме с применением контроля целостности рентгеновским методом.

Выражение благодарности:

-Руководитель работы, Заведующий лабораторией коррозионных испытаний АО «НПО «ЦНИИТМАШ» к.х.н. Сафонов И.А.

-Заведующий Кафедрой, Профессор ПГУ, Розен А.Е.

-Главный научный сотрудник АО «НПО «ЦНИИТМАШ», доцент, к.т.н. Харина И.Л.

-Младший научный сотрудник АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Рацук Н.Н.

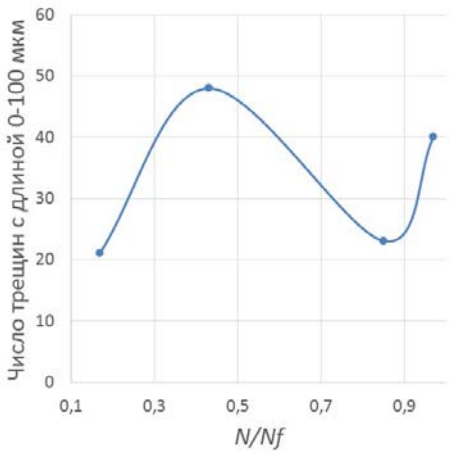
ИЕРАРХИЯ УСТАЛОСТНЫХ МИКРОТРЕЩИН

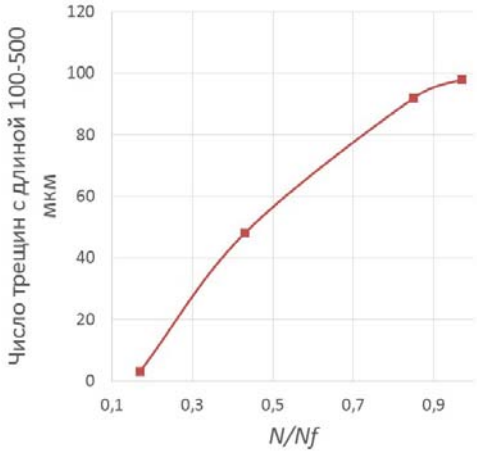
Болотников А.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, kubikmaster@yandex.ru

Конструкционные материалы имеют сложную многоуровневую структуру, включающую дислокации, вакансии, поры, включения и микротрещины, возникающие в процессе нагружения. Поскольку большинство экспериментальных исследований дают лишь интегральную информацию о вкладе этой структуры в процесс разрушения, в последнее время делаются многочисленные попытки развить многоуровневые модели, учитывающие иерархическую структуру материалов [1]. Исследования стадийности разрушения методом реплик или прямого наблюдения под микроскопом в процессе остановок испытания дают возможность не только наблюдать такие структуры, формирующиеся на различных стадиях усталости, но и получать количественную информацию о закономерностях эволюции поврежденности в процессе нагружения.

Выполненный нами анализ картин микротрещин на различных стадиях усталости малоуглеродистой стали, полученных в работе [2], обнаружил два режима эволюции микротрещин, связанных с зарождением и накоплением трещин, меньших и равных 1-2 размеров зерен [трещины I-ранга, режим I], и микротрещин, превышающих 3-5 размеров зерен [трещины II-ранга, режим II]. Как показала оценка числа трещин I – ранга, высокая скорость накопления трещин на ранней стадии усталости сменяется резким ее снижением после достижения максимального их числа, соответствующего 0,4-0,6 относительной долговечности N/N_f (рис. 1, а) вследствие начала процесса слияния одиночных усталостных трещин и формирования трещин II ранга. Последние уже не проявляют резкого снижения скорости накопления их числа вплоть до разрушения (рис. 1, б).





а) б)

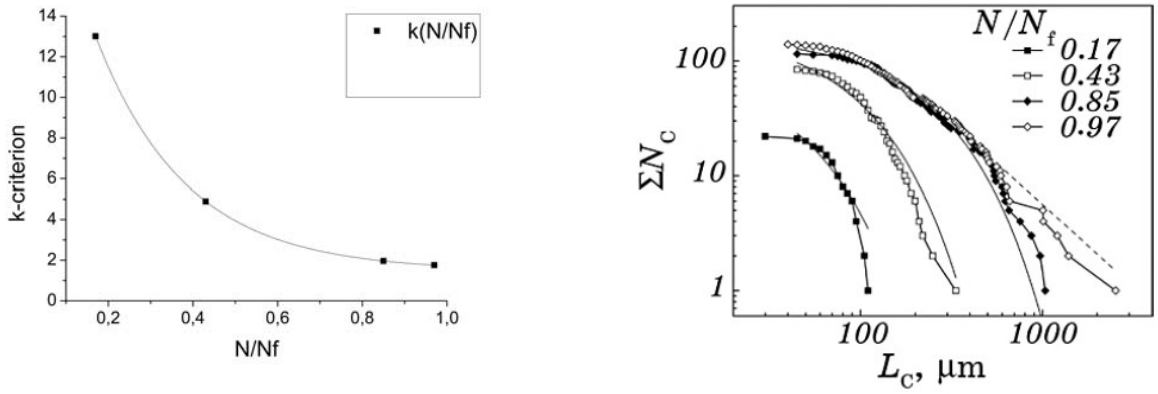
Рис. 1. Зависимость числа трещин I-ранга(а) и II-ранга(б) от относительной долговечности

Результатом процесса слияния микротрещин является и снижение концентрационного k – критерия, оцененного по формуле [3-4] и характеризующего расстояние между микротрещинами (рис. 2, а). При значениях относительной долговечности N/N_f, близких 0,4-0,6, концентрационный критерий снижается до значения 3, отвечающего условию слиянию микротрещин.

Другим следствием перехода ко второму режиму эволюции поврежденности является смена функции, описывающей кумулятивное распределение микротрещин по длине (рис. 2, б). На ранней стадии усталости (при N/N_f~0,17 и N/N_f~0,43) распределения описываются экспоненциальными соотношениями, а при относительной долговечности N/N_f~0,85 и 0,97– степенными.

Итак, исходя из анализа картин поврежденности на различных стадиях усталости и закономерностей их эволюции, следует, что смена иерархии усталостных микротрещин приводит к смене режима процесса накопления, снижению концентрационного критерия и смене функции, описывающей кумулятивные распределения микротрещин по длине.

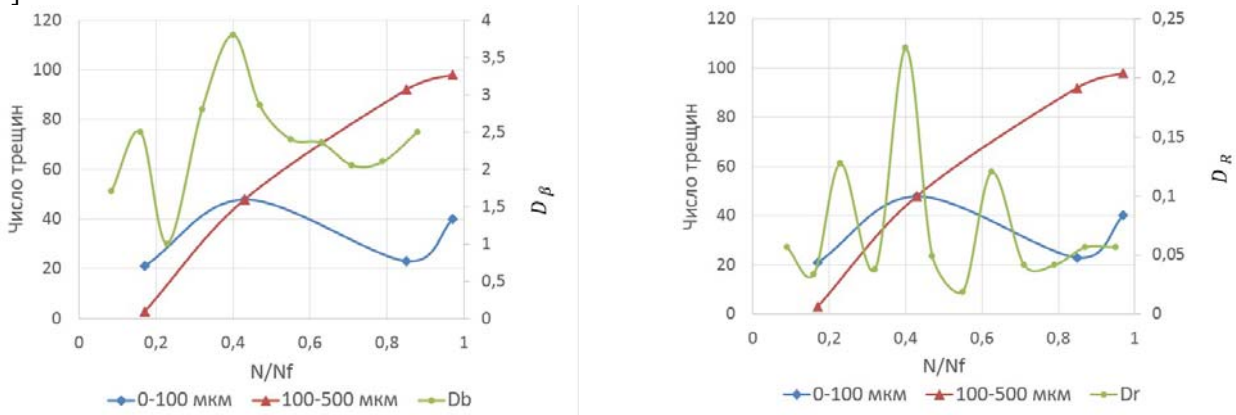
Возникает вопрос, можно ли диагностировать смену режима эволюции микротрещин и переход к критическому режиму их слияния микротрещин и формирования магистральной трещины.



а) б)

Рис. 2. Изменение к-критерия от относительной долговечности (а) и кумулятивные распределения числа микротрещин по их длине (б).

Для ответа на этот вопрос были проанализированы результаты оценки физических свойств малоуглеродистой стали после усталостных испытаний до различной относительной долговечности [5].



а) б)

Рис. 3. Зависимости параметров поврежденности D_β (а), D_R (б) и числа трещин различной длины от относительной долговечности

Характеристиками служили относительные значения поврежденности D_β (рис. 3, а) и D_R (рис. 3, б), оцененные по данным измерения вихретокового параметра (β) и электросопротивления (R) по соотношениям: $D_\beta=1-\beta/\beta_0$ и $D_R=1-R/R_0$, где β_0, R_0- значения оцененных параметров для исходного

образца. Значение N/N_f~0,4 соответствует началу процесса слияния одиночных усталостных трещин и формирования трещин II ранга. Следовательно, смена стадий развития усталостных микротрещин приводит к резкому изменению физических параметров.

Итак, в работе было выделено 2 ранга усталостных микротрещин, установлено, что переход от I-го ранга ко II-му связан со слиянием микротрещин, вызывающим смену функции, описывающей кумулятивные распределения микротрещин по длине, снижение k-критерия и резкое изменение физических свойств, обусловленное изменением иерархии усталостных микротрещин.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Ботвиной Л.Р. за помощь в проведении исследования.

Литература:

1. Коноваленко И.С., Смолин А.Ю., Псахье С.Г. Многоуровневое моделирование деформации и разрушения хрупких пористых материалов на основе методы подвижных клеточных автоматов // Физическая мезомеханика, 2009, Т.12, № 5. С. 29-36.

2. C.M. Suh, R. Yuuki and H. Kitagawa, Fatigue microcracks in low carbon steel // Fatigue Fract. Engng Mater. Struct.

3. S. N. Zhurkov, V. S. Kuksenko, and A. I. Slutsker, Fizika Tverdogo Tela, 11, No. 1: 296 (1969) (in Russian).

4. L. R. Botvina, A. P. Soldatenkov, On the Concentration Criterion of Fracture // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2017, т. 39, № 4, сс. 477–490.

5. Botvina L, Levin V., Soldatenkov A., Trunova V., 2017 Periodical changes in microhardness and physical properties of the low-carbon steel at cyclic loading. Book of abstracts international Conference on Structural Intergity and Durability 2017, 85-86.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТЕПЕНИ ПОВРЕЖДЕННОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Левина А. В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, booobaf@gmail.com

Современные конструкционные материалы при эксплуатации подвергаются неблагоприятным механическим и климатическим воздействиям, что уменьшает их прочность и ресурс вследствие накопления микроструктурных повреждений. Поврежденность, накопленная металлами, может быть вызвана разными факторами, такими как ползучесть, пластическая деформация, охрупчивание сталей и усталостная поврежденность. Для оценки степени поврежденности используемого материала применяются как экспериментальные, так и аналитические методы.

Целью данной работы является использование подхода Качанова-Работнова к оценке поврежденности для анализа экспериментальных данных по кинетике развития дефектов в трех конструкционных сталях

Теоретическое описание процесса развития поврежденности является сложной задачей. Основополагающей в механике повреждений является концепция, предложенная Качановым и Работновым [1, 2]. В ней вводится понятие меры поврежденности ω, определяющей относительную площадь дефектов в области разрушения. Процесс развития поврежденности описывает функция ω(t), зависящая от времени (или от деформации) и изменяющаяся в пределах от нуля, что соответствует отсутствию дефектов, до единицы, то есть до момента разрушения. Для исследования поведения функции в заданных пределах используется кинетическое уравнение $\frac{d\omega}{dt} = f(\omega, q)$, правая часть которого зависит от меры повреждений и вектора нагрузок q.

Существует большое количество способов математического описания закономерностей образования дефектов при статическом нагружении [4, 5, 6].

Эксперименты по оценке поврежденности трудоемки, поэтому экспериментальных данных, подтверждающих модели поврежденности, недостаточно. Кроме того, большие сложности возникают при определении функций и констант, входящих в модели поврежденности.

Экспериментальному изучению накопления поврежденности при статическом нагружении посвящены работы [7, 8], авторы которых исследовали реальную повреждённость стальных образцов путем изучения на оптическом микроскопе картин микротрещин на различных стадиях статического

нагружения (рис. 1) и изучали взаимосвязь повреждённости с характеристиками неразрушающего контроля.

При оценке суммарного числа микротрещин и относительной доли повреждений путем аппроксимации был получен степенной закон изменения характеристик поврежденности с показателем *p*, зависящим от структуры и прочности используемого материала. Распределения кумулятивного числа микротрещин были описаны экспоненциальной убывающей функцией с коэффициентом *c*, становящимся меньше в момент предразрушения по сравнению со стадией начала деформирования. При использовании оптического микроскопа на разных стадиях деформирования были обнаружены закономерности, связанные с изменением ориентации трещин относительно оси нагружения: для сталей 20 и 45 характерно зарождение микротрещин под углом 45°, в случае с 12Х18Н9Т повреждения ориентированы вдоль оси нагружения (рис. 1).

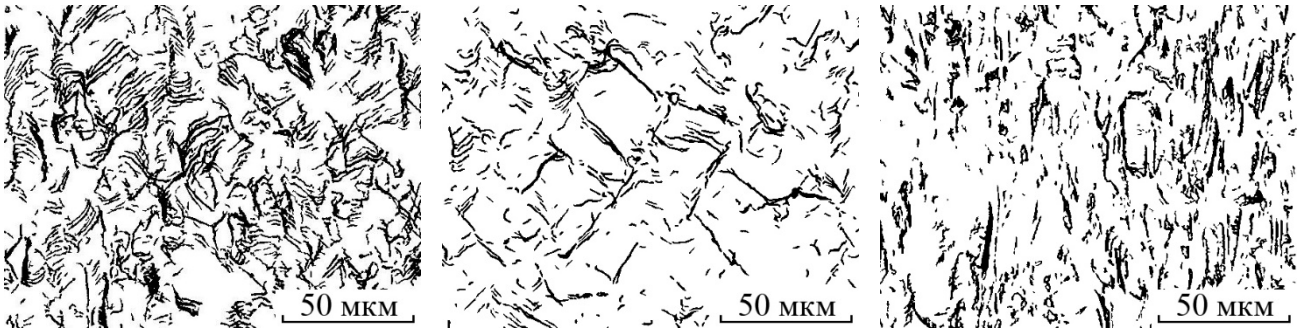
В результате исследований получены зависимости доли поврежденной поверхности *S** от деформации для трех конструкционных сталей (рис. 2). Для описания изменения поврежденности с деформацией были использованы уравнения Качанова – Работнова [1, 2]:

$$\omega = B\frac{\sigma^m}{(1-\omega)^{m+q}} \qquad (1)$$

$$\frac{d\omega}{dt} = C\left(\frac{\sigma}{1-\omega}\right)^m \qquad (2)$$

где *C*, *B*, *m*, *q* – экспериментально определяемые коэффициенты, зависящие от материала; σ – номинальное (начальное) напряжение. Поскольку полученные экспериментальные данные соответствовали разным стадиям накопления повреждений, при описании развития поврежденности были использованы значения напряжения, соответствующие этим стадиям.

На рис. 3 представлены зависимости параметра поврежденности ω (соответствующего доле повреждений *S**, %) и $\frac{d\omega}{dt}$ от отношения $\frac{\sigma}{(1-\omega)}$, входящего в уравнения (1) и (2). Из графиков следует, что эти зависимости описываются степенными соотношениями с показателями, значения которых определяются механическими свойствами исследуемых сталей. Установлено, что коэффициент *m* растет с увеличением коэффициента деформационного упрочнения исследуемых сталей.



(а) (б) (в)

Рис. 1. Картины микротрещин в образцах из стали 20 (а); из стали 45 (б); из стали 12Х18Н9Т (в)

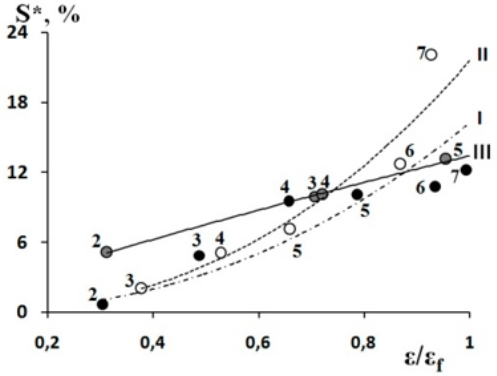


Рис. 2. Зависимость относительной доли поврежденной поверхности S* в образцах из сталей 45(I), 20 (II) и 12Х18Н9Т (III) на разных стадиях нагружения [8]

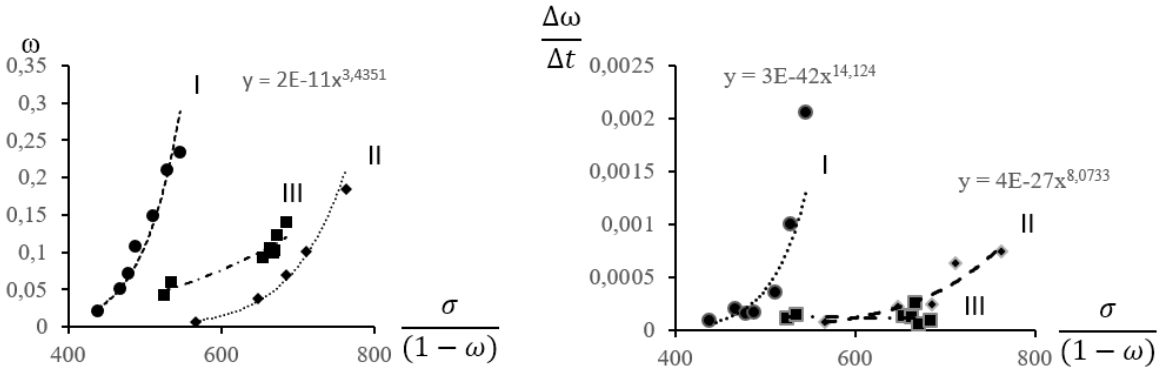


Рис. 3. Параметр поврежденности и скорость его изменения для сталей 45(I), 20 (II) и 12Х18Н9Т (III)

Полученные результаты представляются новыми, позволяющими описать кинетику развития реальной поврежденности с использованием модели Качанова-Работнова и с учетом структуры и свойств материалов, отражающихся в изменении показателя *m* в уравнении (2).

Автор выражает благодарность д.т.н. проф. Л.Р. Ботвиной и к.т.н. М.Р. Тютину за руководство и помощь в проведении исследования.

Литература:

1. Качанов Л.М. Основы механики разрушения. М. Наука. 1974, 311 с.;

2. Работнов Ю.Н. Ползучесть элементов конструкций. М. Наука. 1966, 752 с.;

3. Lemaitre J., Plumtree A. Application of damage concepts to predict creep fatigue failures. Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 1979, №101, pp.284-288;

4. Gurson A L: continuum theory of ductile rupture by void nucleation and Growth. Part I- Yield Criteria and Flow Rules for Porous Ductile Media. J Eng. Mat Vol 99.1977. [

5. Tvergaard.V Influence of voids on shear bands instabilities under plane strain condition. Int.J.Facture 17:389-407.1981.

6. V.Tvergaard and A. Needleman. Analysis of the cup-cone fracture in around tensile bar. Acta Metallurgic, 32:157-169; 1984.

7. Ботвина Л.Р., Солдатенков А.П., Тютин М.Р., Демина Ю.А., Левин В.П., Петерсен Т.Б. О взаимосвязи поврежденности конструкционных сталей с характеристиками акустической эмиссии и магнитной памяти // Металлы. - 2017. - № 1. - С. 13 – 21

8. Ботвина, Л.Р. Оценка характеристик поврежденности малоуглеродистой стали физическими методами / Л.Р. Ботвина, А.П. Солдатенков, В.П. Левин, М.Р. Тютин, Ю.А. Демина, Т.Б. Петерсен, А.А. Дубов, Н.А. Семашко // Металлы. 2016. №1. С.27–39.

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ ТИПА 08Ю

Пазюк А.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, pazyk1997@yandex.ru

Современное развитие техники предъявляет особые требования к качеству и свойствам стали. Одной из широко применяемых в промышленности является сталь типа 08Ю. В отечественном автомобилестроении основным материалом для изготовления кузовных деталей является низкоуглеродистая, стабилизированная алюминием сталь 08Ю. Ее используют для производства деталей, изготавливаемых холодной штамповкой с особо сложной вытяжкой.

В данной работе проведено металлографическое исследование содержания неметаллических включений в стали типа 08Ю, произведенной на отечественном предприятии. На рисунке 1 показаны основные типы неметаллических включений в исследуемых образцах.

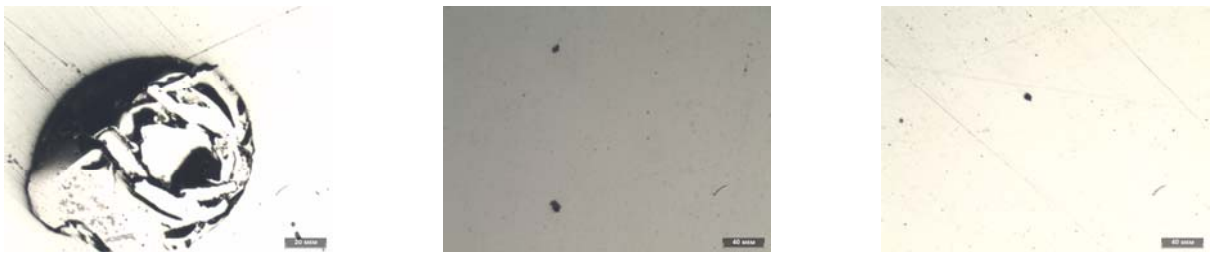


Рис. 1 Оксидные неметаллические включения в стали типа 08Ю.

Определение содержания оксидных неметаллических включений в пробах металла проводили с помощью метода фракционного газового анализ (ФГА)

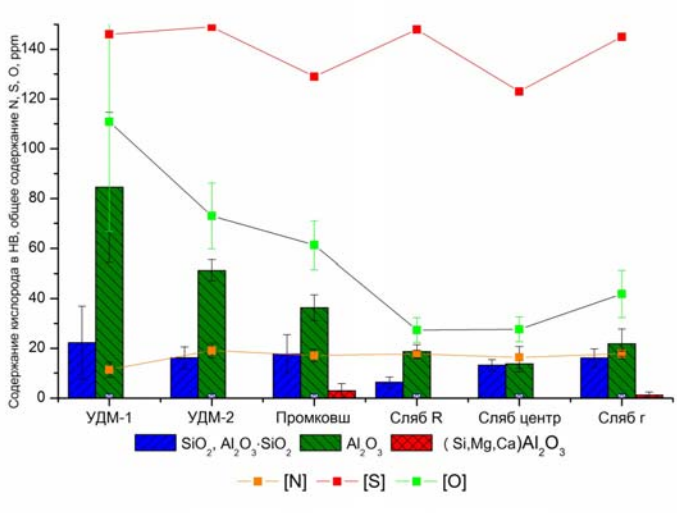


Рис. 2. Содержание кислорода в НВ, общее содержание N, S, O в исследуемых пробах металла

Результаты металлографического анализа и ФГА образцов металла показали, что, основные типы оксидных включений в исследуемой стали типа 08Ю – это включения алюминатов и содержащих глинозем силикатов. Более чем двукратное снижение содержания включений алюминатов в расплаве происходит на этапе разливки металла.

Данная работа была выполнена под руководством члена-корреспондента РАН Григоровича Константина Всеволодовича, к.т.н. Комоловой О.А.

Соавтор работы - Щукина Л.И.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН №55 «Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития» на 2018 год (номер государственного задания 007-00129-18-00).

СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Адршина Е.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, elena-adrshina@mail.ru

В современном мире с каждым днем возрастает потребность в энергии, а значит должно расти и ее производство. В настоящее время наука прилагает усилия, чтобы улучшить производительность, передачу и использование энергии, обеспечить создание новых высокоэффективных и долговечных материалов, оборудования и технологий. Один из способов решения данной проблемы - замена традиционных источников энергии. Для преобразования в электроэнергию уже используется энергия ветра, приливов, солнца и геотермальные источники.

Одними из перспективных источников энергии являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Существуют различные виды топливных элементов (ТЭ), но процесс получения энергии в них одинаковый, различие состоит только в материалах электродов и электролита. Основным плюсом ТОТЭ перед другими ТЭ являются высокий коэффициент полезного действия. Так же у ТЭ есть и другие преимущества: высокая эффективность, отсутствие движущихся, а значит и трущихся частей, тихая работа, отсутствие вредных выбросов в окружающую среду. Материалы, используемые в ТОТЭ, должны обладать следующими свойствами: высокая электропроводность, хорошие магнитные свойства, каталитическая активность, химическая стойкость в окислительных и восстановительных средах. К материалам, обладающим вышеперечисленными свойствами, можно отнести материалы на основе перовскитоподобных оксидов $LaBO_3$ (где B – Fe, Ni, Co).

В данной работе золь-гель методом синтезировали порошки сложных составов $La_{1-x}A_xMO_3$ (где M – Mn, Co, Ni, Fe), легированные Sr и Ca в подрешетке лантана (A – позиция) [1]. 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°C и перемешивая, добавляли гелеобразователь поливинилпирролидон (ПВП). Термообработку гелей проводили в СВЧ-установке и получали ксерогель, который затем обжигали при температуре 750°C ,850°C, 950°C с выдержкой 1 час при конечной температуре. Прессование образцов производили при давлении 250 МПа, используя в качестве временной технологической связки гелеобразователь − поливинилпирролидон (ПВП) 1 масс. %. Полученные образцы размером 4×4×40 мм и 10×3 мм обжигали на корундовых подложках в засыпке в печи с хромитлантановыми нагревателями при температуре 1300°C, 1400°C, 1500°C с выдержкой при максимальной температуре 3 ч. Охлаждение образцов проводили по мере остывания печи до комнатной температуры.

Ксерогели и порошки исследовали методами инфракрасной спектроскопии, дифференциальной термогравиметрии, совмещенной с масс спектроскопией, рентгенофазового анализа, лазерной гранулометрией, а также при помощи сканирующей электронной микроскопии. Были определены керамические свойства (открытая пористость, водопоглощение, средняя плотность), механические, теплофизические свойства материалов и их электропроводность.

В работе было получено 9 видов порошков: $LaFeO_3$(LFO), $La_{0,8}Ca_{0,2}FeO_3$(LCF), $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$(LSF), $LaNiO_3$(LNO), $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$(LCN), $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$(LSN), $LaCoO_3$(LCO), $La_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$(LCC), $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$(LSC) и исследованы более подробно ТКЛР и электропроводность образцов.

Результаты по ТКЛР представлены в табл.1. Исходя из полученных данных, совместимым с циркониевым электролитом является LSN. Самый низкий ТКЛР соответствует составу LCF. Увеличение данного параметра происходит в ряду: LCF < LFO < LSF < LSN ,< LNO < LCC < LCN < LSC < LCO.

Повышение электропроводности с внедрением в структуру перовскита ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} объясняется увеличением количества носителей зарядов. Образцы без добавок характеризуются некоторым дефицитом по кислороду, связанным с разупорядоченным расположением соседних октаэдров в структуре перовскита, что приводит к более низким значениям электросопротивления.

В результате проведенного эксперимента установлено, что феррит и легированные ферриты начинают проявлять свойства проводников до 400 и 300 °C соответственно. Скачкообразные изменения электропроводности до температуры 400 °C объясняются тем, что в этих температурных интервалах происходит удаление влаги с поверхности и из открытых пор образцов. Кислород-ионная и электронная проводимость начинает проявляться при температурах 260°C для LFO, 220°C для LCF

и 220 °C LSF. До этих температур основной вклад в проводимость образцов вносит примесный механизм.

Таблица 1

Состав	Температура синтеза, °C	Температура спекания, °C	Средний ТКЛР $\times 10^6$, K^{-1}	*Истинный ТКЛР при 1000 °C, $\times 10^6$, K^{-1}	σ, См/см
LFO	850	1400	8,0	9,1	$3,7 \cdot 10^{-5}$
LCF	850	1400	7,1	8,1	$1,8 \cdot 10^{-3}$
LSF	850	1400	8,2	8,6	$1,6 \cdot 10^{-3}$
LCO	850	1400	12,2	14,6	$2,8 \cdot 10^{-10}$
LCC	850	1400	10,8	13,1	$2,5 \cdot 10^{-10}$
LSC	850	1400	11,8	15,9	$8,8 \cdot 10^{-6}$
LNO	850	1400	10,7	11,1	$3,7 \cdot 10^{-4}$
LCN	850	1400	11,0	12,1	$7,5 \cdot 10^{-5}$
LSN	850	1400	9,0	10,6	$3,6 \cdot 10^{-6}$

*Истинное значение ТКЛР определяли по зависимости $\Delta l/l = f(T)$.

Электропроводность при нормальных условиях для кобальтитов низкая и по значениям электросопротивления данный материал можно было бы отнести к традиционным оксидным керамическим материалам. Однако, при повышении температуры образцов их электросопротивление снизилось практически до сотен Ом. Изначально, интерес с точки зрения электропроводности представлял LSC так как его проводимость при 1000 °C превышает 1000 См/см [2]. На практике данный состав удалось исследовать только до 250 °C. Но уже по полученным результатам можно предположить, что образец при более высоких температурах может достичь сверхпроводящего состояния. Собственный механизм электропроводности начинает работать при температурах 180, 160 и 220 °C для LCO, LCC и LSC соответственно.

В случае никелитов, сложившаяся последовательность влияния добавок была частично нарушена. Выразилось это в том, что как примесная, так и собственная электропроводность уменьшалась в следующей последовательности: LNO > LCN > LSN. Подобный результат можно обосновать тем, что легированные образцы характеризуются высокой пористостью, снижающей концентрацию носителей заряда. Скачкообразное изменение проводимости при низких температурах, как и в предыдущих составах, объясняется удалением влаги. Преобладание примесного механизма над собственным происходит до 400, 340 и 200 °C для LNO, LCN и LSN. Высокое значение по электропроводности демонстрирует LSC, что показывает его одним из преимущественных материалов для изучения и внедрения в качестве ТОТЭ.

Работа выполнена по государственному заданию № 007-00129-18-00.

1. Анохин А.С., Стрельникова С. С., Адршина Е.А., Щикальцова В.И., Ашмарин А.А. и др. Золь-гель синтез порошков $LaMO_3$ сложного состава с применением поливинилпирролидона //Сб. Третья международная конференция стран СНГ “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем” «Золь-гель 2014» 8-12 сентября 2014 г. г. Суздаль, Рос.

2. Пальгуев С. Ф., Гильдерман В. К.. Кислородный перенос в оксидных электронных проводниках. М.: Институт высокотемпературной электрохимии, 2004. 182 с.

Автор выражает благодарность за оказанную помощь следующим сотрудникам: к.т.н. Стрельниковой С.С., к.т.н. Анохину А.С., к.т.н. Ашмарину А.А.

СВС ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

Акопджанян Т.Г.

Россия, ИСМАН, tigj@yandex.ru

Керамика из оксинитрида алюминия широко известна благодаря сочетанию оптических и высоких механических свойств, что позволяет применять ее в различных областях. Основные методы получения порошков AlON на данный момент это прямая твердофазная реакция между AlN и Al_2O_3 и карботермическое восстановление оксида алюминия при температурах выше 1700°C в течение нескольких часов. В последнее время было предложено несколько других методов, таких как плазменно-дуговое плавление, азотирование прекурсоров полученных алюминий-глицин гель методом и т.д.

Эти методы обладают рядом недостатков, таких как высокая стоимость исходного сырья (например, AlN), примесь углерода (что приводит к порам в спеченной керамике), низкая энергетическая эффективность и сложность технологии.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) известен как эффективный метод для получения порошков и плотных керамических материалов, в частности нитридной керамики. СВС позволяет получать широкий спектр тугоплавких материалов.

С целью получения однофазного порошка AlON в нашей работе изучалось горение смеси Al/Al_2O_3 в азоте высокого давления (10-80 МПа). Но из-за низкого теплового эффекта малого количества алюминия (~12.8 масс. %Al необходимо для получения однофазного AlON с содержанием 35.7 мол.% AlN) было предложено использовать дополнительную, более экзотермическую, реакцию окисления, введя перхлорат магния или перхлорат калия (дополнительный окислителя алюминия). Таким образом, было изучено горение смесей $Al + Al_2O_3 + Mg(ClO_4)_2$ и $Al + Al_2O_3 + KClO_4$ с целью получения однофазного порошка оксинитрида алюминия.

В работе была изучена зависимость температуры и скоростей горения от начального давления азота. Показана необходимость использования высоких давлений газа. Определены оптимальные условия для обеспечения устойчивого распространения фронта горения, полного азотирования алюминия и образования однофазного оксинитрида алюминия. Полученные порошки исследованы с помощью рентгенофазового анализа, химического анализа, а также рассмотрены микроструктуры. Некоторые предположения и заключения подтверждаются термодинамическим анализом.

Благодаря высокой температуре горения и высокому давлению азота были получены однофазные порошки оксинитрида алюминия. Представлена зависимость параметра решетки AlON от содержания азота при СВС под давлениями 10-60 МПа. Показано увеличение параметра решетки с увеличением содержания азота в AlON. Параметр решетки возрастает до 0.7953 нм при 4.1% N2 при начальном давлении 60 МПа и температуре горения 1850°C.

Полученные порошки были использованы для получения прозрачной керамики из AlON. Все известные методы спекания требуют высокой температуры 1800–2000 °C. В данной работе, проводилось свободное спекание порошков оксинитрида алюминия при 1930°C в течении 2-6 часов с добавлением 0,5% Y_2O_3. Была получена прозрачная керамика из оксинитрида алюминия (до 25,5% светопропускания для образца толщиной 1,2мм) спеканием при 1930°C и 6 часах выдержки чистого порошка AlON (с использование 0,5% оксида иттрия), полученного методом СВС.

Автор работы выражает благодарность д.х.н., профессору Боровинской И.П. за постановку задачи исследования и ценные советы, Левашову Е.А. и Рупасову С.И. за помощь в проведении экспериментов по спеканию. Также, автор выражает благодарность Распределенному Центру Коллективного Пользования ИСМАН за помощь в проведении исследований полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №56.

СЛОЖНЫЕ ФОСФАТЫ КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ ВИДА $M^{2+}_{0.5(1+x)}Fe_xA^{4+}_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Co, Ni, Cu; A – Ti, Zr) КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА

Глухова И.О.

Россия, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, IO-Glukhova@yandex.ru

Сложные фосфаты каркасного строения структурных типов $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) и $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) хорошо известны благодаря полезным эксплуатационным свойствам, проявляющимся вследствие особенностей их строения. Основу кристаллических структур указанных типов составляет трехмерный каркас, образованный соединением по вершинам фрагментов из LO_6-октаэдров (L – катион) и PO_4-тетраэдров. Основное различие в строении соединений типов NZP и SW заключается в укладке полиэдров каркаса, приводящей к определенному числу и размерам возникающих полостей.

Каркасный характер структуры обуславливает высокое сопротивление NZP и SW фосфатов к температурному, химическому и радиационному воздействиям, малый коэффициент термического расширения, а также возможность для соединений выступать в качестве катализаторов конверсии спиртов и некоторых продуктов органического синтеза. Совокупность указанных свойств позволяет применять сложные каркасные фосфаты в качестве термостабильных керамик и катализаторов конверсии спиртов, матриц для захоронения радиоактивных отходов.

В настоящей работе изучено фазообразование фосфатов $M^{2+}_{0.5(1+x)}Fe_xA^{4+}_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Co, Ni, Cu; A – Ti, Zr) и их каталитическая активность в реакциях превращения метанола.

Порошкообразные образцы синтезированы золь-гель методом (включая метод Печини). Фосфаты охарактеризованы методами рентгенографии на дифрактометре Shimadzu XRD-6000, ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре FTIR 4000 Shimadzu, электронной микроскопии и микрозондового анализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки). Исследование удельной поверхности образцов перед каталитическими испытаниями проводилось при помощи метода капиллярной адсорбции азота. Характеристики пористой структуры образцов определяли на анализаторе ASAP – 2010N (Micrometrics). Изотерму адсорбции – десорбции азота снимали при температуре 77К. Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения прибора ASAP – 2010N. Для характеристик образцов использовали величины площади поверхности (по методу BET), объёма (при p/p0=0,95) и диаметра пор. Для получения кривой распределения пор использовали метод BJH.

Исследование каталитической активности фосфатов проводили в проточном реакторе в токе аргона при атмосферном давлении в диапазоне температур 200–450°C с использованием метода хроматографии для определения продуктов реакций (хроматограф ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, колонками с порапаком-Т и активированным углем и Chrom-4 с детектором по теплопроводности, колонкой СаА ЦЕОСОРБ).

Результаты исследования фазообразования образцов показали, что титансодержащие фосфаты кристаллизовались в структурном типе NZP (пр. гр. $R\bar{3}c$), цирконийсодержащие фосфаты в структурном типе SW (пр. гр. $P2_1/n$). Средний размер частиц, определенный методом БЭТ, составил от 2 (M – Ni) до 100 мкм (M – Co, Cu).

Конверсия метанола в условиях катализа на изученных фосфатах проходила по двум основным направлениям: дегидрирование и дегидратация.

Использование в качестве катализаторов титансодержаших фосфатов приводило к преимущественному дегидрированию метанола с образованием формальдегида. Выявлены оптимальные условия получения формальдегида: температурный интервал 340–360°C при использовании катализатора $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (x = 0), выход получаемого продукта при этом достигает 3.7 ммоль·ч$^{-1}$·г$^{-1}$ катализатора. Технологически проведение этой реакции безопаснее (не требует использования взрывоопасных смесей метанола с воздухом), а температура процесса значительно ниже, чем для используемой в промышленности реакции окислительной конверсии метанола (650°C).

Испытания цирконийсодержащих образцов показали их высокую селективность по диметиловому эфиру и отсутствию формальдегида в продуктах реакции. Показано, что наиболее высокую активность (A) в сочетании с селективностью (S) по диметиловому эфиру проявляли катализаторы $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (A = 5.75 ммоль·ч$^{-1}$·г$^{-1}$; S = 0.93−0.95, 350−380°C) и $Cu_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ (A = 5.25 ммоль·ч$^{-1}$·г$^{-1}$; S = 0.81−0.83, 350−380°C) при среднем значении степени конверсии метанола 80% за 1 проход. Полученные результаты конкурентоспособны с показателями промышленного катализатора конверсии метанола в диметиловый эфир молекулярного сита ZSM-5. Конверсия метанола для указанного катализатора за один проход составляет от 70% до 85%, и селективность диметилового эфира превышает 98%.

Выражение благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №18-33-00248 «Синтез, фазообразование, исследование теплофизических и каталитических свойств сложных фосфатов каркасной структуры»).

Автор благодарит за консультацию и помощь на всех этапах работы научного руководителя, к.х.н. кафедры ХТТ ХФ ННГУ им. Н.И. Лобачевского Елену Анатольевну Асабину, сотрудников Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН Елену Юрьевну Миронову и к.х.н. Наталью Анатольевну Жиляеву за помощь в проведении каталитических исследований.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ - ОКСИД АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

Гольдберг М. А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, margo.goldberg@yandex.ru

Материалы из частично стабилизированного диоксида циркония ЧСЦ находят применение в медицинской практике в качестве материалов для стоматологии, имплантатов для тазобедренных суставов, а также в качестве материала покрытия для биомедицинских применений [1]. Такие материалы характеризуются высокими механическими свойствами, износостойкостью, химической инертностью, а также биосовместимостью и отсутствием цитотоксичности [2].

Введение Al_2O_3 в количестве 1-5 масс.% препятствует росту кристаллов ЧСЦ керамики и способствует повышению механических свойств, благодаря высокому модулю упругости Al_2O_3 и его ограниченной растворимости в ZrO_2. Дальнейшее снижение температуры спекания будет достигнуто совместным влиянием Al_2O_3 и оксидов металлов, например железа и кобальта. Такие оксидные добавки должны обеспечить понижение температуры спекания материалов, а также препятствовать рекристаллизации.

Целью работы являлось исследование спекания материалов системы ZrO_2- Al_2O_3, содержащего 3 мол. % оксида иттрия (по отношению к диоксиду циркония), 5 масс. % оксида алюминия, а также 0,33% оксидов железа или кобальта.

Материалы спекали в температурном диапазоне 1400-1550 °С. Согласно данным рентгенофазового анализа, и было установлено, что введение оксида железа приводит к снижению количества моноклинной фазы ZrO_2 по сравнению с материалами, содержащими оксид кобальта. Дилатометрическое исследование линейной усадки показало, что использование оксида железа в качестве спекающей добавки позволило достичь большей величины линейной усадки и большей ее скорости.

Наибольшая прочность – 447 МПа на низкую температуру спекания 1400 °С была достигнута для материала с большим содержанием оксида железа – 3 мол.% Это объясняется достижением плотной структуры (П=4,1%) и большим содержанием высокопрочной тетрагональной фазы (t-ZrO2) до 97,0-97,5 масс.%. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уплотнению материала (1450 °С – П=1,1%). Однако при этом происходит увеличение моноклинной фазы в количестве около 30-35 %, что является причиной падения прочности материала до 345 МПа.

Исследования микроструктуры показали, что материалы имели неоднородную структуру – состояли как из мелких кристаллов размером 0,1-0,4 мкм, так и из крупных - размером более 1 мкм. При этом можно отметить тенденцию к увеличению количества крупных кристаллов ZrO2 в материалах с большим содержанием железа и кобальта, размер которых достигает при 1450 °С до 2-3 мкм, а при 1550 °С до 4-5 мкм, не зависимо от состава добавки.

Таким образом, была развита технология керамики на основе ЧСЦ, содержащей Al_2O_3. Было установлено увеличение активности к спеканию и снижение размера частиц, а также рост прочности материалов, содержащих оксидные добавки железа и кобальта.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента МК-5661.2018.8

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., в.н.с., к.т.н. Смирнову В.В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также н.с. Фоминой А.А., к.х.н., с.н.с. Коновалову А.А., к.т.н. Титову Д.Д.

Список литературы:

1. Afzal, A. (2014). Implantable zirconia bioceramics for bone repair and replacement: A chronological review. Materials Express, 4(1), 1-12.

2. Manicone, P. F., Iommetti, P. R., & Raffaelli, L. (2007). An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. Journal of dentistry, 35(11), 819-826

3. Смирнов В.В., Крылов А.И., Смирнов С.В., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Шворнева Л.И., Баринов С.М. (2016) Исследование жидкофазного спекания материалов на основе диоксида циркония, содержащего оксид алюминия. Материаловедение, 6, 46-48.

ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ

Григоренко Р.И.

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, roman.grigorencko2016yandex.ru

Регенерация воздуха в замкнутых объектах – одна из главных задач создания систем жизнеобеспечения (СЖО) человека.

В отличие от регенерирующих систем с применением сжатого кислорода, широкое применение в составе комплексных систем жизнеобеспечения получили устройства для регенерации воздуха по кислороду и диоксиду углерода химическим путем. Регенеративный материал, являющийся по сути хемосорбентом, поглощает углекислый газ и выделяет в процессе реакции химически связанный кислород. В качестве источников кислорода применяются в основном надпероксиды калия, натрия, кальция и их композиции, сформованные традиционно в виде гранул, таблеток или блоков [1].

Наиболее распространенный регенеративный материал – надпероксид калия (KO_2) – используется в средствах индивидуальной и коллективной защиты человека еще с 30-х годов XX века. Основные методы его получения заключаются в окислении кислородом воздуха металлического калия или его расплава; электрохимическом окислении щелочи; синтезе в тлеющем разряде, в среде легко окисляющихся органических растворителей, из кристаллогидратов пероксосольватов; взаимодействии гидроксида калия с пероксидом водорода с последующей дегидратацией [2].

Технология получения надпероксида калия дегидратацией щелочного раствора пероксида водорода позволяет не только избавиться от экологически опасных отходов, но, в перспективе, получать смеси надпероксидов не механическим способом, а в процессе синтеза.

В данной работе для повышения эффективности использования регенеративных материалов предлагается использование малообъемных блочных носителей на основе керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ), которые применяются при синтезе нанесенных катализаторов, сорбентов и других контактных элементах.

Керамические ВПЯМ обладают рядом преимуществ: компактная «жесткая» структура препятствует разрушению и как, следствие, позволит уменьшить содержание исходных активных компонентов, позволяют сформировать регулярный активный слой, обладающий низким гидравлическим сопротивлением за счет лабиринто-арочного строения матрицы. Именно оптимальное сочетание гидродинамических и массообменных характеристик открывает большие перспективы использования высокопористых ячеистых носителей в различных массообменных процессах [3].

Растворы пероксосоединений являются сильными окислителями и легко разлагаются при попадании в них даже незначительного количества примесей с выделением большого количества тепла. В связи с этим, к выбору матрицы для синтеза регенеративного продукта предъявляются следующие требования:

- инертность к пероксиду водорода и его производным;
- негорючесть в контакте с кислородосодержащим веществом;
- термостойкость.

Керамические высокопористые блочно-ячеистые материалы на основе электроплавленного корунда и высокоглиноземистой фарфоровой массы после высокотемпературного обжига полностью соответствуют всем перечисленным характеристикам.

Для синтеза регенеративного материала на керамических ВПЯН использовалась предварительно отрабатывалась следующая методика:

- образец ВПЯН помещали в щелочной раствор пероксида водорода, обеспечивая полное смачивание;
- в горизонтальном положении пропитанный образец помещали в сушильную камеру на фторопластовую перфорированную пластину избегая стекания раствора;
- камеру закрывали, включали вакуум-насос и электронагреватели;
- по окончанию синтеза образцы регенеративного материала вытаскивали и упаковывали в герметичный полимерный пакет.

Задача оптимизации параметров технологического процесса получения KO_2 на пористой матрице многократно усложняется, поскольку требуется осуществить реакцию диспропорционирования $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, в слое высоковлажного пористого материала, то есть

осуществить синтез целевого продукта на пористой матрице. Основной характеристикой является количество кислорода на керамической матрице. В качестве объекта исследования использовали керамические носители с разным диаметром пор -R45, R60, R80 (рис. 1).

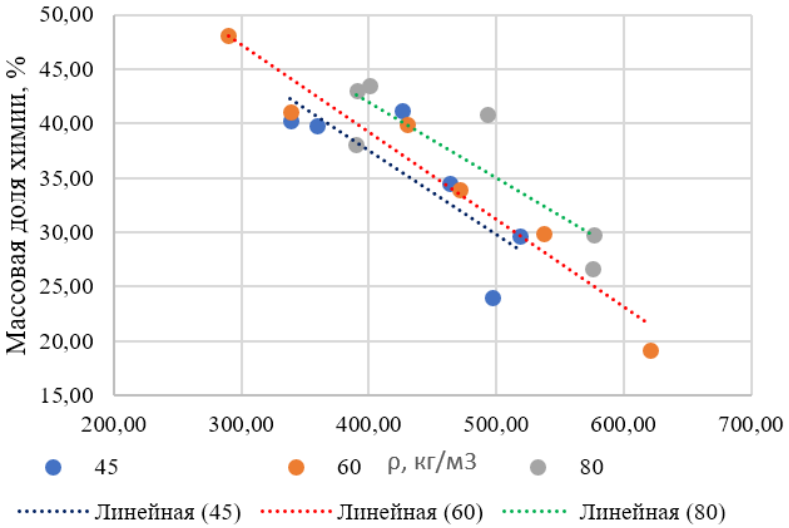


Рис. 1. Содержание активного компонента на поверхности матрицы

По данным рис. 1 можно сделать вывод, чем меньше диаметр пор, тем больше количество активного компонента на керамическом носителе. Были проведены исследования, направленные на выявление показателей поглощения CO_2 и выделение O_2 (рис. 2).

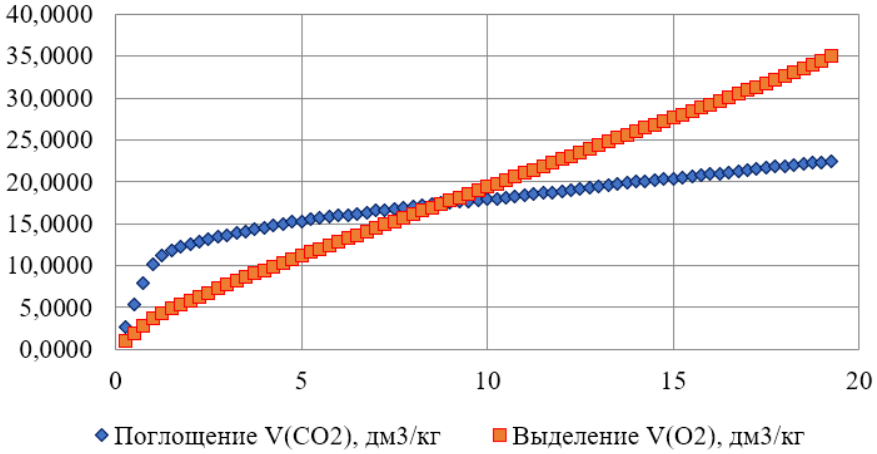


Рис. 2. Показатели поглощения CO_2 и выделения O_2

Регенеративный продукт, полученный на керамической матрице, показал высокие показатели основных эксплуатационных характеристик. Выделение кислорода и поглощение диоксида углерода происходит на разных активных центрах и эти процессы удовлетворительно описываются уравнением «сжимающейся сферы».

Автор выражает благодарность за руководство работой д.т.н., проф., Грунскому В.Н. ик.т.н., доц., ДавидхановойМ.Г..

Список литературы:

1.Гладышева Т. В., Гладышев Н. Ф., Дворецкий С. И. Нанокристалличекий регенеративный продукт. Синтез. Свойства. Применение. М.: Изд. дом «Спектр», 2014. 121 с.

2. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 160 с.

3. Грунский В. Н. диссертация Малообъемные блочные высокопористые каталитические и сорбционные системы ячеистой структуры для очистки от вредных примесей в жидкофазных и газофазных процессах: дис. докт. техн. наук. — М., 2009. — С. 119-121 с.

КИСЛОРОДОТРАНСПОРТНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННОГО δ-Bi_2O_3 И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $In_{2-X}Zr_XO_{3+d}$

Дергачева П.Е.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, polinadergacheva@mail.ru

В настоящее время активно развиваются мембранные технологии, позволяющие получать кислород высокой чистоты из воздуха и других кислородсодержащих сред. Этот процесс можно осуществить при помощи высокоплотных керамических ионотранспортных мембран, изготовленных из материалов со смешанной электронно-ионной проводимостью. К сожалению, существующие материалы ионотранспортных мембран BSCF или SCF недостаточно термически стабильны при термоциклировании, а также химически неустойчивы при наличии в воздухе примесей CO_2 или SO_2 [1]. Вариантом для решения данной проблемы является создание более стабильных керамических композиционных материалов, в которых один из компонентов является электронным, а другой – ионным проводником. Так, ранее в качестве материалов ионотранспортных мембран предлагались керамические композиты на базе In_2O_3 – Bi_2O_3 [2], в которых оксид индия, обладающий электронной проводимостью, химически и термически совместим [3-4] с рекордсменом среди кислород-ионных проводников при 730-825 °C - нестабилизированным оксидом висмута δ-Bi_2O_3 [5]. Однако, поскольку уровень электронной проводимости оксида индия ниже кислород-ионной у оксида висмута, для практического применения данного композита в качестве материала ионотранспортной мембраны необходимо повысить его электронную проводимость, что возможно осуществить заменой чистого In_2O_3 на его твердые растворы, содержащие донорную примесь четырехвалентных катионов [6].

В данной работе синтезированы твердые растворы $In_{2-x}Zr_xO_{3+d}$ (x = 0,005 - 0,1), показано, что их электропроводность превышает таковую для чистого оксида индия на два порядка величины, выявлена неаддитивность значений проводимости от концентрации лигатуры диоксида циркония, установлен предел растворимости циркония в твердом растворе на базе In_2O_3 при 800 °C. Получены и охарактеризованы плотные керамические композиты $In_{2-x}Zr_xO_{3+d}$ – 50 об.% Bi_2O_3, исследованы их транспортные свойства (электропроводность, число переноса ионов кислорода и проницаемость по кислороду) при 750-800 °C. Установлено, что керамический композит $In_{1,98}Zr_{0,02}O_{3+d}$ – 50 об.% Bi_2O_3 может быть использован в качестве материала среднетемпературной кислородотранспортной мембраны, поскольку обладает высокой селективной проницаемостью по кислороду, хорошей химической стабильностью, а также стойкостью к растрескиванию при термоциклировании.

Автор благодарит зав. лаб. функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.В. Белоусова и научного руководителя – с.н.с., к.х.н. И.В. Кульбакина за пристальный интерес к работе.

Литература:

1. Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. – Berlin: Springer, 2017. – 367 p.

2. Belousov V.V., Schelkunov V.A., Fedorov S.V., Kulbakin I.V., Vorobiev A.V. Oxygen-permeable In_2O_3–55 wt.% δ-Bi_2O_3 composite membrane // Electrochem. Commun., 2012. V. 20. P. 60-62.

3. Каргин Ю.Ф. Фазовые взаимоотношения в системах Bi_2O_3 – M_2O_3 (M = Sc, In, Tl) // Журн. неорг. химии, 2000. Т. 45. С. 1553-1555.

4. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. – М.: ИОНХ РАН, 2004. – 316 с.

5. Harwig H.A. On structure of bismuth sesquioxide: the α, β, γ and δ-phase // Z. Anorg. Allgem. Chem., 1978. B. 444. S. 151-166.

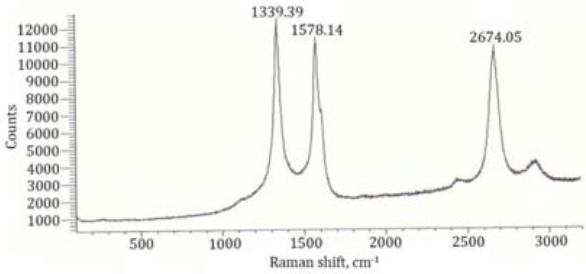
6. Abe R., Fujishiro H., Naito T. Substitution effect of tetravalent and pentavalent elements on thermoelectric properties in In_2O_3-SnO_2 system // Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 2016. V. 41. P. 101-108.

СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКИ-СТРУКТУРИРОВАННОЙ ГРАФЕН-НАНОАЛМАЗНОЙ ПЛЕНКИ В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Елшина В.А.

Россия, Институт Высокотемпературной Электрохимии УрО РАН, yolshina_94@mail.ru

При пиролизе твердых органических прекурсоров на расплавленном металлическом катализаторе под слоем расплавленных хлоридов щелочных металлов впервые синтезирована новая углеродная структура- иерархически упорядоченная графен - наноалмазная пленка со значительными геометрическими размерами – до 200 мкм в длину и ширину толщиной до 1 мкм. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что пленка, образованная на трехфазной границе воздушная газовая среда/расплавленная соль/ расплавленный металл является неизоморфной: гладкой с одной стороны и чрезвычайно развитой, с многочисленными квадратными и прямоугольными ступенями – другой стороны (рис 1 б). Химический состав гладкой и развитой сторон одинаков: это углерод и азот до 18 ат%., при этом содержанием азота значительно повышено в развитой стороне. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, показывает, что азот с гладкой стороны находится только в пиролитическом положении, в то время как с развитой стороны еще и в пиридиновом. Рамановский спектр гладкой стороны представляет собой спектр многослойного графена (рис 1 а). На краю пленки были зафиксированы спектры идеального двухслойного графена. По мере продвижения к центру пленки с развитой стороны помимо обычных графеновых пиков появляются пики на 560 см$^{-1}$, соответствующий азоту, 1095 см$^{-1}$, который обычно приписывают наноалмазам, и пик на 2450 см$^{-1}$, соответствующий пику кубического алмаза второго порядка. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что пленка образована графеном, плавно переходящим в наноалмазную структуру со средним размером кристаллов наноалмазов 2-5 нм, что также подтверждается образованием нанолуковиц углерода, являющихся промежуточной структурой между графеном и наноалмазами. По данным Оже-спектроскопии полученная углеродная пленка состоит из углерода sp^2 и sp^3 гибридизации в соотношении 2:1. По данным рентгенофазового анализа можно так же сделать вывод, что пленка состоит из графена и наноалмаза.



(а)

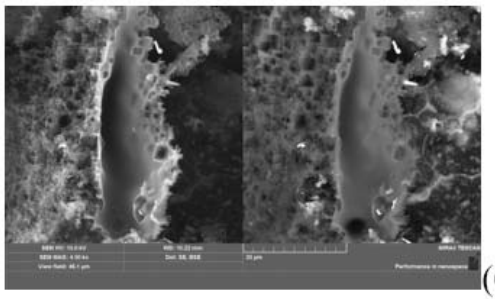

(б)

Рис. 1. а) Рамановский спектр гладкой стороны б) SEM-изображение пленки

Благодарности

Выражаю благодарность своему научному руководителю Елшиной Л.А.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ и «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

НАНОМАТЕРИАЛЫ $Gd_xBi_{0.2-x}Ce_{0.8}O_2$ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ И КАТАЛИЗА

Загайнов И.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, igorscience@gmail.com

В контексте значительного интереса к энергоэффективным технологиям и защиты окружающей среды материалы на основе наноструктурированного диоксида церия являются перспективными для решения существующих проблем. Преимущество таких материалов связано с тем, что CeO_2 обладает большим запасом кислородной емкости (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что может обеспечить его высокую каталитическую активность и электропроводность (а, как правило, эти данные для CeO_2 коррелируют между собой для объяснений зависимостей). Таким образом, для реализации эффективного процесса необходима кристаллическая структура с достаточно высокой концентрацией точечных дефектов кислорода, а повысить величину OSC и количество дефектов возможно посредством допирования диоксида церия различными оксидами.

Серия твердых растворов $Gd_xBi_{0.2-x}Ce_{0.8}O_2$ получена методом соосаждения с одновременной ультразвуковой обработкой из кислых водных растворов солей церия, гадолиния и висмута с

последующим прокаливанием при температуре 500°C [1-2]. Проведена характеризация синтезированных образцов методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота и др. Показано, что все полученные порошки твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру типа флюорита, при этом средний размер частиц составлял 15 нм, а для образца, полученного через промежуточные ацетилацетонатные комплексы [3] – 8 нм. Образцы имели мезопористую структуру с диаметром пор 2-5 нм. Данные системы были испытаны в качестве катализаторов в реакции окисления CO в модельной газовой смеси проточным методом, а также в качестве электролита для СТ-ТОТЭ. Наиболее высокая каталитическая активность, а также электропроводность характерна для системы $Gd_{0.05}Bi_{0.15}Ce_{0.8}O_2$, полученной через промежуточный ацетилацетонатный комплекс, поэтому данный образец может быть использован в качестве катализатора и носителя катализатора для последующего нанесения активной фазы, а также возможного электролита СТ-ТОТЭ.

Литература.:

1. Zagaynov I.V., Fedorov S.V., Konovalov A.A., Antonova O.S. Perspective ceria-based solid solutions $Gd_xBi_{0.2-x}Ce_{0.8}O_2$ // Mater. Lett. 2017. V. 203. P. 9-12.

2. Zagaynov I.V. Gd-Bi-Ce-O materials as catalysts in CO oxidation // Appl. Nanosci. 2017. V. 7. P. 871-874.

3. Zagaynov I.V., Konovalov A.A. Influence of acetylaceton on mesoporous structure and catalytic activity of ceria-based solid solution // J. Porous Mat. 2017. V. 24. P. 1247-1251.

Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории функциональной керамики ИМЕТ РАН. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 17-73-10331.

ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРО- И МАССОПЕРЕНОСА В КЕРМЕТАХ $(Bi_2O_3)_{0,8}(Er_2O_3)_{0,2}$ – Ag – In.

Ковалева В.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, vs14t419@gmail.com

Современное производство ставит задачи, которые могут быть решены при помощи принципиально новых технологий, материалов и источников энергии. Среди наиболее актуальных технологий особое место занимает мембранная. Одним из перспективных направлений электрохимического и мембранного материаловедения является разработка ионно-транспортных мембран (ИТМ) с высокой проницаемостью по кислороду [1]. Интерес к изучению таких мембран обусловлен, прежде всего, их потенциальным применением в топливных элементах (энергетика), керамических мембранных реакторах конверсии метана в синтез-газ (химическая промышленность), сепараторах особо чистого кислорода (нано- и микроэлектронная промышленность) и других электрохимических устройствах.

Известно, что среди среднетемпературных ионно-транспортных мембранных материалов для получения кислорода из воздуха наиболее впечатляющие транспортные показатели при 500-700 °C демонстрируют мембраны, где в качестве электронопроводящего компонента выступает серебро, а в качестве кислород-ионопроводящего – стабилизированный оксид висмута [2-3]. Однако эти материалы имеют ряд существенных недостатков, затрудняющих их практическое применение. Основной проблемой таких мембран является деградация связной матрицы металлической составляющей композита в процессе эксплуатации. Это обусловлено коагуляцией частиц серебра и утратой электронной проводимости в композите, что приводит к значительному снижению производительности мембран. Другой проблемой таких керметов является сложность получения плотного материала при компактировании.

В настоящей работе предложен способ получения методом горячего прессования высокоплотных керметных материалов $(Bi_2O_3)_{0,8}(Er_2O_3)_{0,2}$-Ag-In, лишенных проблемы нежелательной деградации микроструктуры и транспортных свойств в процессе длительной эксплуатации. Для решения этих проблем было предложено введение модифицирующей добавки In, которая совместима с $(Bi_2O_3)_{0,8}(Er_2O_3)_{0,2}$, а также при взаимодействии с Ag образуя твердый раствор α-Ag, что понижает поверхностную энергию металлической фазы и препятствует нарушению связности электронопроводящей компоненты мембраны. Кроме того, In выступает в качестве пластификатора в процессе горячего прессования. В ходе работы была подобранна методика получения газоплотных

керметных материалов на основе стабилизированного оксида висмута и серебра, изучены их микроструктура, электропроводность и проницаемость по кислороду в зависимости от состава и толщины мембран. В результате работы было установлено оптимальное содержание металлическое фазы (30 масс. %) в материале, при котором достигается высокие значения проницаемости по кислороду ($5\cdot10^{-9}$ моль·см$^{-1}$·с$^{-1}$) и электронной проводимости (~10^3 См/см) при 700 °С. Показано, что перенос кислорода через мембрану осуществляется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме в рамках модели Бурггграафа-Боувмистера [4]. Определена критическая толщина мембраны.

Автор выражает благодарность к.х.н. Федорову С.В., к.т.н. Сапронову И.Ю., к.х.н. Кульбакину И.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 17-08-01079-а «Реакционно-затвердевающие керметные мембраны для высокоселективного концентрирования кислорода»).

Литература:

1. J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenberg, S. Liu, Y. S. Lin, and J. C. Diniz da Costa, *J. Membr. Sci.*, 2008, **320**, 13.

2. E. Capoen, M.S. Steil, G. Nowogrocki, M. Malys, C. Provano, A. Lofberg, E. Bordes-Richard, J.C. Bovin, G. Mairesse, R.N. Vannier, Solid State Ionics. 2006. Vol. 177, No 5-6. P. 483-488.

3. E. Capoen, G. Nowogrocki, S.J. Skinner, J. A. Kilner, M. Malys, J.C. Bovin, G. Mairesse, R.N. Vannier, Solid State Ionics. 2006. Vol. 177, No 5-6. P. 489-492.

4. H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf, Solid State Ionics. 1994. Vol. 72. P. 185-194.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Конопацкий А.С.

Россия, НИТУ «МИСиС» konopatskiy@misis.ru

В последние годы наногибридные материалы привлекают все большее внимание по причине больших перспектив, которые они открывают в решении различных научных и технических задач, благодаря уникальной комбинации функциональных свойств, обеспечиваемых каждым из их компонентов. Гексагональный нитрид бора (h-BN) является перспективным носителем для каталитически активных частиц, тогда как наночастицы серебра являются одними из наиболее универсальных, экономически выгодных катализаторов, нашедших свое применение в различных процессах гетерогенного катализа и фотокатализа. Поэтому большой научный и практический интерес представляет изучение особенностей формирования структуры и свойств BN/Ag наногибридов.

BN/Ag были получены методом химического разложения соли $AgNO_3$ под воздействием ультрафиолетового излучения (с длиной волны λ = 185 нм) в присутствии наночастиц h-BN. В качестве среды, в которой проводили синтез, был использован ПЭГ-400. С целью установления влияния химического состояния носителей на размер и концентрацию каталитически активных частиц серебра была выбрана следующая схема термической обработки h-BN: высокотемпературный отжиг в вакууме (1600 °С, 1 час) и последующий кратковременный отжиг на воздухе (1100 °С, 5 мин) с целью формирования на поверхности носителей определенного количества оксида бора (B_2O_3). Таким образом были подготовлены следующие образцы, отличающиеся по схеме предварительной термообработки носителей: BN/Ag №1 (синтезированы на основе h-BN без какой-либо предварительной обработки), BN/Ag №2 (h-BN после высокотемпературного отжига в вакууме), BN/Ag №3 (h-BN после высокотемпературного отжига в вакууме и последующего отжига на воздухе в течение 5 мин).

Исследование полученных материалов на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) позволили установить, что наибольшая концентрация серебра наблюдается в случае образца BN/Ag №1, носители которого не были подвергнуты никакой дополнительной обработке. Для этих образцов концентрация серебра составила примерно 1,8 ат.%. Концентрация серебра для образцов BN/Ag №2 и BN/Ag №3 составила соответственно 0,2 и 0,4 ат.%. Из приведенных результатов видно, что дополнительное окисление приводит к росту содержания Ag на поверхности h-BN по сравнению с образцом, носители которого были подвергнуты только высокотемпературному отжигу в вакууме.

Результаты исследования образцов на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) позволили установить особенности морфологии и структуры наногибридных материалов. На рисунке 1 приведены типичные электронные изображения, полученные методом ПЭМ.

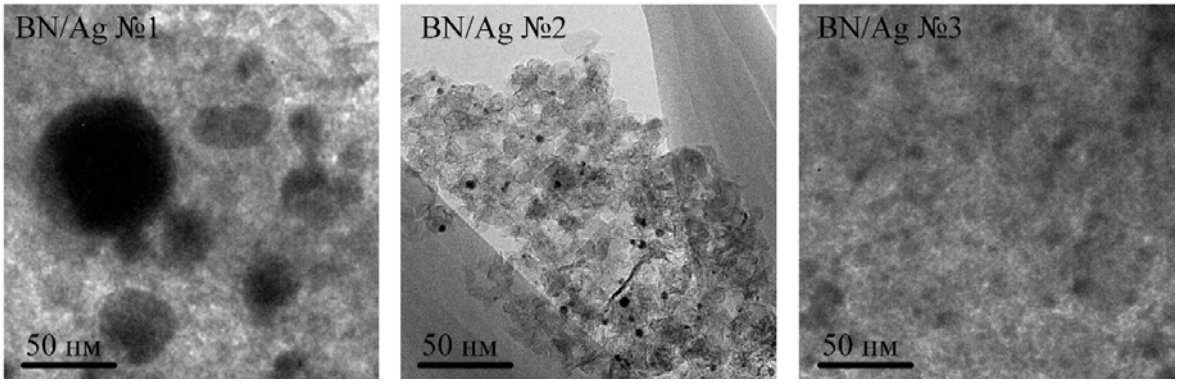


Рис. 1. Электронные изображения образцов BN/Ag №1, 2 и 3, полученные методом ПЭМ.

Из рисунка 1 видно, что наибольший размер (до 70 нм) наночастиц серебра наблюдается в случае образца BN/Ag №1, что хорошо согласуется с результатами СЭМ. Размер наночастиц серебра на образцах BN/Ag №2 и 3, находится в диапазоне 5-10 нм. При этом изображения, полученные методом ПЭМ в режиме высокого разрешения и STEM, позволяют заключить, что, при одинаковой морфологии и размере наночастиц серебра, большее их количество наблюдается в образце BN/Ag №3, что также хорошо согласуется с результатами СЭМ.

Результаты рентгеноструктурного анализа не выявили разницы в фазовом составе между образцами. Однако, наиболее узкие и сильные пики Ag (111) и (200) наблюдались на рентгенограмме образца BN/Ag №1, что также свидетельствует о большом количестве относительно крупных наночастиц серебра на поверхности h-BN. В то же время пик Ag (111) становится заметно слабее и шире на полувысоте, а пик (200) исчезает вовсе в образцах 2 и 3, что также подтверждает установленные в ходе ПЭМ анализа различия в морфологии наночастиц серебра.

Изучение химических связей в наногибридах BN/Ag проводили методами инфракрасной спектроскопии (ИК) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Оба метода показали отсутствие оксида бора на поверхности BN/Ag, в то время как на поверхности носителей h-BN присутствует некоторое количество оксида, зависящее от схемы их предварительной обработки. Результаты РФС позволили установить, что серебро находится в металлическом состоянии.

Результаты проведенной работы позволили отработать методику синтеза наногибридных материалов BN/Ag с различным размером и концентрацией наночастиц серебра на поверхности, установить особенности их морфологии, элементного и фазового состава, а также химического состояния в зависимости от схемы предварительной термообработки носителей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-58-53034 ГФЕН_а «Фотодетекторы дальнего УФ излучения на основе BN наногетероструктур типа ядро-оболочка и квантовых точек»).

Выражение благодарности: автор выражает благодарность своим коллегам, принявшим активное участие в выполнении данной работы: Штейнману А.Э., Ковальскому А.М., Матвееву А.М., Манахову А.М., Гольбергу Д., Штанскому Д.В.).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭДН СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ TIB-TI

Константинов А.С.

Россия, Черноголовка, ИСМАН, konstanta@ism.ac.ru

Наиболее распространенной причиной выбраковки деталей самого разного назначения является поверхностный износ. Также детали могут терять до 5% своих первоначальных геометрических размеров. Эти факторы сопутствуют с возрастанием актуальности снижения ремонтных работ путем восстановления поверхностей изношенных деталей и узлов [1, 2]. Одним из наиболее эффективных

методов восстановления деталей и узлов является электродуговая наплавка (ЭДН). ЭДН позволяет, как восстановить исходную геометрию, так и нанести материал придающий, рабочей поверхности детали, повышенные износостойкость, коррозионную стойкость, жаростойкость и т.д. [3].

Известно, что метод СВС-экструзии, используемый для получения длинномерных металлокерамических стержней, позволяет создавать уникальные по своей структуре и свойствам материалы, за счет совместного влияния высоких температур и больших значений степени деформации [4]. Стержни, полученные методом СВС-экструзии, соответствуют требованиям к применению их в качестве электродов для на несения покрытий методом ЭДН.

В данной работе с применением электродов из материала на основе TiB-30%Ti [5] на подложку ВТ1-0 наносились покрытия. Толщина наплавленного слоя в зависимости от силы тока составила 1,6 – 2,5 мм. При силе тока 50 А электродный материал в дуге расплавляется дольше, чем при более высоких значениях тока, что снижает производительность наплавки. Наилучшее качество поверхности, в частности отсутствие крупных пор диаметром более 20 мкм, было достигнуто при силе тока 60-80 А.

При электродуговой наплавке образуется расплав из материала электрода и частично подложки. Проведение ЭДН в атмосфере воздуха способствовало обогащению приповерхностного расплавленного слоя азотом и кислородом (рис.1). Учитывая высокую химическую активность титана, в расплаве в приповерхностных слоях он взаимодействует с азотом в результате чего образуется фаза TiN. Из-за низкой плотности бора, его содержание на поверхности расплава в избытке, и при его взаимодействии с титаном, образуется TiB_2. Оставшийся титан окисляется на воздухе, с образованием на поверхности покрытия фазы TiO_2.

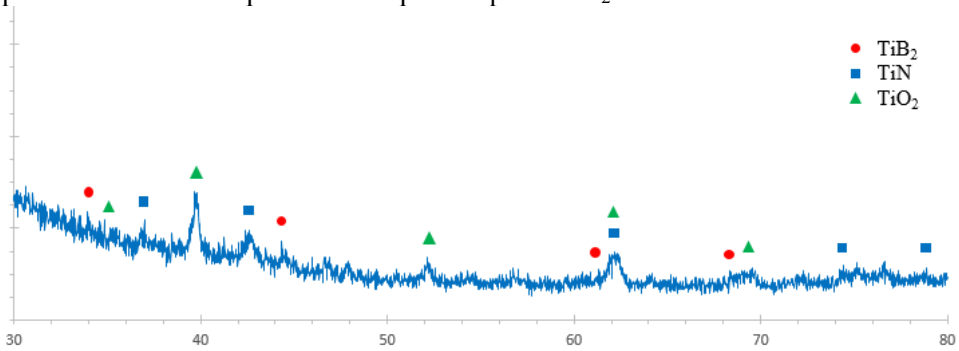


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ покрытия, нанесенного электродом TiB-30%Ti на подложку ВТ1-0 методом ЭДН.

Из СЭМ видно, что структура покрытий имеет зональный характер. Данная структура сформировалась в результате направленного теплоотвода через подложку в процессе нанесения покрытия (рис. 2). В процессе ЭДН капля расплава, содержащего расплавленный материал электрода (состава TiB-30%Ti) попадает на холодную подложку титанового сплава, частично расплавляя ее. Вследствие диффузии в условиях направленного теплоотвода и, следовательно, температурного градиента, бор мигрирует на поверхность (в сторону более нагретой части капли), т.к. имеет низкую плотность. Поверхность становится обогащенной бором и в процессе остывания образуется высокотемпературное соединение TiB_2 в виде вискеров. Вглубь от поверхности образца при остывании наблюдается образование эвтектики TiB_2-TiN.

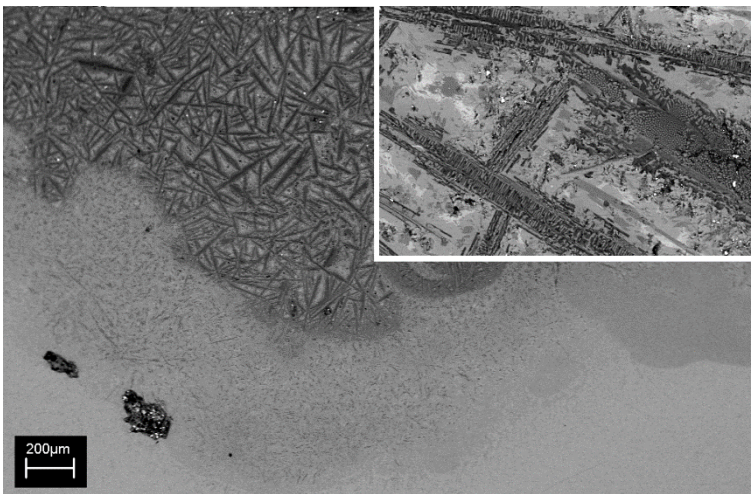


Рис. 2. СЭМ защитного слоя, нанесенного электродом TiB-30%Ti на подложку ВТ1-0 методом ЭДН.

Список литературы:

1. Иванов В.И., Костюков А.Ю. Практика применения электроискровых покрытий при восстановлении деталей машин/ Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2017. № 6. С. 10-17.

2. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Каплан М.А., Сергиенко К.В., Конушкин С.В., Ковалева Е.Д., Леонова Ю.О., Леонов А.В., Колмаков А.Г., Хейфец М.Л., Витязь П.А. Вонно-вакуумная технология формирования защитных покрытий. В сборнике: инновационные технологии в машиностроении материалы международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию академика П. И. Ящерицына и 40-летию машиностроительного факультета ПГУ. Под общей редакцией А. И. Гордиенко, В. К. Шелега. 2015. С. 141-144

3. Титов Н.В., Коломейченко А.В., Столин А.М., Бажин П.М., Савельев А.С. Повышение ресурса долот лемехов плугов электродуговой наплавкой СВС-электродами/ Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2016. №12. С.19-23

4. П.М. Бажин, А.М. Столин, А.С. Савельев, Аборкин А.В. Получение керамических материалов на основе TiC-W2C-Co методом СВС-экструзии/ Новые огнеупоры. 2017. №1. С.21-24

5. Pavel M. Bazhin, Alexander M. Stolin, Alexander S. Konstantinov, Elena V. Kostitsyna, and Andrey S. Ignatov. Ceramic Ti—B Composites Synthesized by Combustion Followed by High-Temperature Deformation/ Materials 2016, 9(12), 1027, DOI: 10.3390/ma9121027

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Бажину П.М.

Работа выполнена по гранту РФФИ № 17-48-500553 р_а.

ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОННОЙ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ Nd^{3+}:YAG ИЗ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ

Косьянов Д.Ю.

Россия, Дальневосточный федеральный университет, kosianov.diu@dvfu.ru

Микрозеренная керамика иттрий-алюминиевого граната, легированная ионами редкоземельных элементов (RE^{3+}:YAG), является перспективным материалом для использования в квантовой электронике и лазерной инженерии. Переход от микрозеренной к субмикро- и нанокерамикам позволяет качественно улучшить физико-механические свойства материала (твердость, вязкость разрушения, пластичность и др.) вследствие возрастания вклада состояний межзеренных границ. Данные керамики потенциально обладают улучшенной оптической прозрачностью по сравнению с микронными аналогами из-за более низкого рассеяния света на порах с характерным размером значительно меньше длины волны видимого света.

Перспективным методом получения прозрачной мелкозеренной керамики RE^{3+}:YAG является метод ИПС. Базовым подходом в рамках данного метода является консолидация коммерческих монофазных нанопорошков RE^{3+}:YAG, характеризующаяся малыми значениями движущих сил уплотнения ввиду агломерации нанопорошков и/или неоднородностью мезоструктуры компакта [1]. Недавно нами был предложен новый подход к получению прозрачных керамик RE^{3+}:YAG методом

реакционного ИПС порошковых оксидных систем $3\text{-}x Y_2O_3 \cdot x RE_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ контролируемой гранулометрии [2]. Данный подход позволяет задействовать внешнее давление, кривизну свободной поверхности частиц (применение разноразмерных нанопорошков) и химические реакции (фазовые превращения по схеме оксиды → YAM → YAP → YAG) в качестве движущих сил спекания для достижения однородной высокоплотной микроструктуры. Работа ставит целью показать особенности формирования структурно-фазового состояния и оптических свойств субмикронных прозрачных керамик Nd^{3+}:YAG в процессе реакционного ИПС порошков оксидов.

Для реакционного ИПС использована разноразмерная порошковая оксидная система $2.88Y_2O_3 \cdot 0.12Nd_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (4 at.% Nd^{3+}:YAG), обеспечивающая оптимальный баланс между температурой формирования фазы граната и активностью порошков к спеканию [3]. Система имела бимодальное распределение частиц по размерам с соотношением средних размеров $(D(Al_2O_3)/D(Y_2O_3,Nd_2O_3)$~2.5. Эксперименты по спеканию проводились в устройстве SPS-515S (Dr. Sinter*LAB^{TM}) в интервале температур 1200-1500°C при давлении на режиме 5.3 кН (~30 МПа).

Впервые методом реакционного ИПС получена высоколегированная прозрачная керамика 4 ат.% Nd^{3+}:YAG. Интенсификация фазовых превращений YAM→YAP→YAG и “подвижность” формируемых зерен YAG в условиях высокоскоростного нагрева под давлением позволило сократить в 10÷20 раз продолжительность спекания в сравнении с базовым подходом в рамках ИПС.

С привлечением методов СЭМ ВР, РФА, и РФЭС подтверждена структурная и химическая однородность материала по границам зерен и в объеме. Керамика 4 ат.% Nd^{3+}:YAG, синтезированная при 1350°C / 5 мин. и давлении 30 МПа, имеет средний размер зерна 520 нм, микротвердость 13.7 ГПа, модуль упругости 254 ГПа, и коэффициент линейного оптического пропускания ≥70 % в видимом диапазоне длин волн (для образца толщиной H=1 мм).

Автор выражает благодарность сотрудникам ДВФУ и ИХ ДВО РАН Ворновских А.А., Погодаеву А.В., Курявому В.Г., Папынову Е.К., Шичалину О.О.

Список литературы:

1. Marder R., Estournes C., Chevallier G., Chaim R. Spark and plasma in spark plasma sintering of rigid ceramic nanoparticles: A model system of YAG // Journal of the European Ceramic Society. 2015, V.35. p. 211–218.

2. Kosyanov D.Yu., Yavetskiy R.P., Vorona I.O., Shichalin O.O., Papynov E.K., Vornovskikh A.A., Kuryavyi V.G., Vovna V.I., Golokhvast K.S., Tolmachev A.V. Transparent 4 at% Nd^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$ ceramic by reactive spark plasma sintering // AIP Conference Proceedings. 2017, №1878(1). p. 040020-1–040020-4.

3. Kosyanov D.Yu., Baumer V.N., Yavetskiy R.P., Voznyy V.L., Kravchenko B.V., Kopylov Yu.L., Tolmachev A.V. Nd^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$ laser ceramics: influence of the size of yttrium oxide particles on sintering // Crystallography Reports. 2015, №60(2). p. 299–305.

СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАСПЛАВНО-ОКСИДНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $Cu_2V_2O_7$ – 20 МАС.% CuV_2O_6 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО КИСЛОРОДА

Кульбакин И.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivkulbakin@mail.ru

Современные исследования в области неорганического мембранного материаловедения, диктуемые текущие вызовами стратегии научно-технологического развития России, нацелены на разработку среднетемпературных материалов кислородотранспортных мембран с функциональными характеристиками, присущим высокотемпературным (> 900 °C) сложным оксидам BSCF или SCF. Хорошо известно, что при понижении рабочих температур эксплуатации этих кобальто-ферритов бария-стронция или стронция ниже 700 °C возможна их деградация ввиду: 1) сорбции углекислого или сернистого газа из атмосферы с образованием химически стабильных карбонатов/сульфатов бария или стронция, сегрегирующихся по границам зерен; 2) диссоциации кобальто-ферритов на кобальтиты и ферриты, имеющие различные коэффициенты термического расширения. Ясно, что эти проблемы, обусловленные химической и термической нестабильностью известных мембранных материалов в процессе их эксплуатации, приводят к ухудшению транспортных характеристик. Кроме того, также существует проблема получения плотной керамики на основе данных кобальто-ферритов, приводящая к недостаточной селективности получаемого кислорода при его концентрировании из

воздуха. Очевидно, что необходимы новые, альтернативные материалы среднетемпературных (< 700 °C) кислородотранспортных мембран, обеспечивающие более высокую чистоту продукта.

В настоящей работе получен и охарактеризован расплавно-оксидный мембранный материал $Cu_2V_2O_7$ – 20 мас.% CuV_2O_6, функционирующий в интервале температур 650-690 °C (объемная доля жидкой фазы ~30 %). Исследованы транспортные свойства этого мембранного материала (общая электропроводность, число переноса ионов кислорода, проницаемость по кислороду), установлены кинетические особенности переноса кислорода и оценена селективность процесса концентрирования кислорода из воздуха. Установлено, что этот расплавно-оксидный мембранный материал обладает хорошей селективностью по кислороду (к азоту) > 2000 и высоким коэффициентом проницаемости 0,5 – 1 · 10^{-9} моль·$см^{-1}$·$с^{-1}$, сравнимым по порядку величины с керметными среднетемпературными мембранными материалами, и поэтому может быть использован для получения высокочистого кислорода из воздуха. В дальнейшем планируются длительные (> 1000 часов) испытания данного мембранного материала на проницаемость кислорода, а также создание и изучение асимметричных систем «плотная расплавно-оксидная мембрана – пористая иерархическая подложка» на его основе.

Автор признателен заведующему лабораторией функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.В. Белоусову за полезные дискуссии и ценные советы. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №16-19-10608 «Расплавно-оксидные мембраны: материалы, свойства, применение».

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО НАГРЕВА И СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА НА КИНЕТИКУ УПЛОТНЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Ланцев Е.А.

Россия, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, elancev@nifti.unn.ru

В последние годы материалы на основе карбида вольфрама привлекают все большее внимание ученых благодаря своей высокой микротвердости и температуры плавления, однако высокая хрупкость данных соединений существенно ограничивает их применение в промышленности. Одним из путей повышения прочности таких материалов является добавление в состав монокарбида легкоплавкой металлической связки, например, кобальта. Стоит отметить, что при спекании данных сплавов из-за узкой области гомогенности на диаграмме W-C и трудно контролируемом растворении отдельных атомов вольфрама и углерода в кобальте существует вероятность помимо основных двух фаз образование тройных карбидов (при недостатке углерода) или фазы графита (при избытке углерода).

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния добавок свободного углерода на микроструктуру, фазовый состав и интенсивность процесса уплотнения при электроимпульсном плазменном спекании твердых сплавов.

Объектами исследования выступали мелкозернистые порошки карбида вольфрама и кобальта, со средним размером частиц меньше 1 мкм. Далее с использованием планетарной мельницы «FRITSCH-PULVERISETTE 6» были получены смеси состава WC-10(масс.%)Co-(0-0,5масс.%)C с различным содержанием свободного углерода от 0 до 0,5(масс.)% с шагом 0,1(масс.%). Скорость перемешивания составляла 150 об/мин, длительность перемешивания составляла – 15 часов. Изготовление образцов проводилось с помощью установки электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) «DR. SINTER model SPS-625» (SPS SYNTEX INC. Ltd.). Скорость нагрева составляла $V_н$ = 50 ^{0}C/мин, величина приложенного давления составляла P = 70 МПа. Спекания проводились в вакууме 2÷6 Па. В процессе спекания варьировалась максимальная температура спекания: 1100°C соответствовало области твердофазного спекания, 1400°C – области жидкофазного спекания.

Анализ графиков усадки (графиков зависимости плотности от температуры процесса спекания) на стадии интенсивного уплотнения (первая стадия в области «низких» температур) показал, что увеличение содержания свободного углерода в составе исходной смеси не оказывает влияния на энергию активации данной стадии спекания. На стадии спекания соответствующей зернограничной диффузии (вторая стадия в области «средних» температур) показано, что увеличение количества свободного углерода в составе исходной смеси уменьшает энергию активации на данной стадии с 40

kTm для смеси без свободного углерода до 25 kTm с количеством свободного углерода 0,5 масс.%, где k – константа Больцмана, Tm – температура плавления самой легкоплавкой фазы.

Показано, что увеличение свободного углерода в составе исходной смеси уменьшает количество η-фазы (тройного карбида). Отмечено, что для того что бы предотвратить образование тройного карбида при спекании в условиях присутствия жидкой фазы кобальта необходимо добавлять больше свободного углерода, по сравнению со спеканием в отсутствии жидкой фазы.

Проведены исследования кинетики роста зерен карбида вольфрама на заключительной стадии жидкофазного спекания. Было показано, что рост зерен контролируется диффузией атомов вольфрама через жидкую фазу и энергия активации данного процесса равна 19 kTm.

Автор выражает благодарность доктору ф.-м. наук Нохрину А.В., а также Болдину М.С. и Попову А.А. за помощь в проведении исследований и анализе результатов.

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ ИНЕРТНОГО ГАЗА АЗОТА НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ В КЕРАМИКЕ

Ларионов М.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

При изготовлении защитных конструкций и изделий двойного назначения сформировалась острая необходимость применения новых материалов, имеющих малый вес, достаточно высокую прочность, при этом обладающих прозрачностью в оптическом, ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах [1,2]. Особенно актуален данный комплекс свойств для защиты цифрового электронного оборудования, в частности: инфракрасных датчиков, объективов, аэрометрических приборов и систем и пр., используемых в «жёстких» условиях. Этим требованиям отвечает керамический материал на основе оксинитрида алюминия.

Оксинитрид алюминия (ALON) - твердый раствор в псевдо-бинарной системе Al_2O_3 – AlN. Состав AlON согласуется с формулой $Al_{(64+x)/3}O_{32-x}N_x$, где состав с x=5 является основной устойчивой фазой в области γ-AlON.

Для исследования влияния газа N_2 на образования целевой фазы и исследования разных методов спекания было получено несколько образцов, разными способами спекания и с разной средой спекания.

В качестве исходных материалов были использованы порошки оксида и нитрида алюминия, Al_2O_3 и AlN, полученные методом плазмохимического синтеза с чистотой – 98% и средним оазмером частиц 0,1 и 10 мкм соответственно. Подготовка смеси следующего состава - 30 мол% AlN и 70 мол% Al_2O_3. Смешивание проведено в планетарной мельнице на протяжении 1-2 часов. Прессование порошковых компактов производилось с усилием 50-60 МПа. Спекание проводили двумя разными методами: в вакуумной печи сопротивления и в вакуумной индукционной печи.

В вакуумной шахтной печи сопротивления СШВЭ-12.5/25-ИЗ процесс проводили при температуре 1800-1850 °С в вакууме с остаточным давлением 10^{-2}… 10^{-3} мм. рт. ст., в течении 10 часов. Образец был установлен на нитрид борную подкладку. Такой режим спекания выбран для оценки степени влияния атмосферы газов (N_2) на концентрацию целевой фазы оксинитрида алюминия.

Спекание в индукционной вакуумной печи проводили при 1750-1950 °С с выдержкой от 2 до 8 часов, остаточное давление составляло 0,1 - 0,05 мм рт. ст. Образец был установлен в тигель, на подложку из нитрида бора, для насыщения образца азотом проведена засыпка тигля нитридом алюминия в виде порошка.

Для количественной оценки объема целевой фазы провели рентгенофазовый анализ образцов. Образец, полученный в печи сопротивления, не имеет целевой фазы оксинитрида, лишь несколько модификаций оксида алюминия (рис 1). Это связано с полным выходом азота из объема образца вследствие отсутствия атмосферы азота.

Спекание в индукционной печи с параметрами температуры 1750 °С и выдержкой 10 часов, дало наилучший результат. При таких условиях удалось добиться порядка 80% целевой фазы оксинитрида, а оставшаяся часть – это оксид алюминия (рис 2).

Время выдержки порядка 10 часов при 1750 °С в индукционной печи достаточно для образования фазы оксинитрида алюминия, но следует подобрать оптимальный состав для попадания в зону гомогенности, согласно диаграмме системы Al_2O_3 –AlN. Газовая среда спекания, а именно среда азота, напрямую влияет на диффузию при образовании оксинитрида. Концентрации азота в смеси недостаточно для протекания диффузии из нитрида алюминия в оксинитрид, азот выходит из объема заготовки, что приводит к разрушению образца.

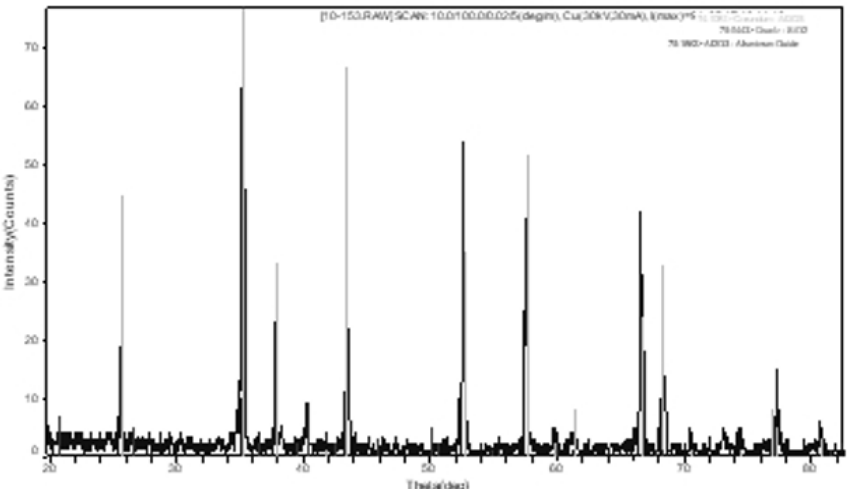


Рис. 1. Дифрактограмма образца полученного в вакуумной печи сопротивления

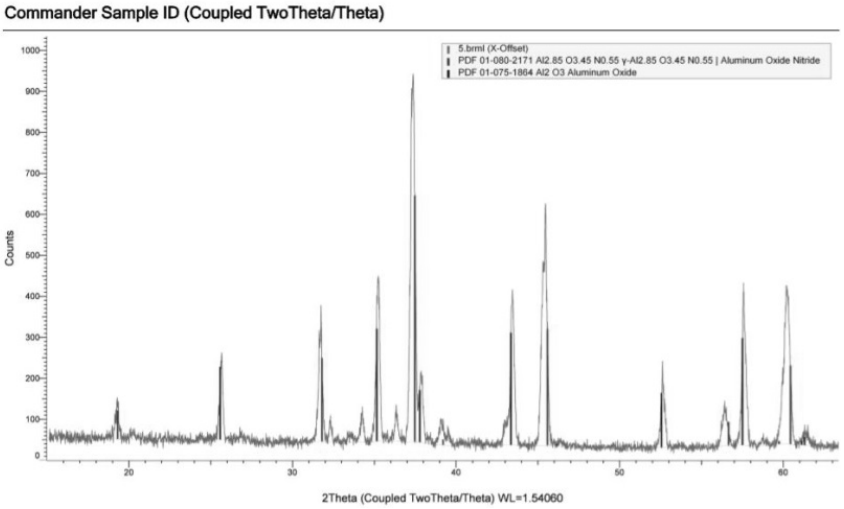


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного в индукционной вакуумной печи при 1750°С

Исследования поддержаны грантом РФФИ 16-08-00815 А.

Список литературы:

1. Кингери У. Д. Введение в керамику, Москва, Стройиздат, 1967. 500с.

2. Аржаков М.С., Жирнов А.Е., Аржаков С.А., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Стеклокерамические и полимерные ударостойкие материалы и защитные конструкции на их основе. Деформация и разрушение материалов, 2014, №10, с. 10-14.

ИЗМЕРЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ ВБЛИЗИ ПОРОГА ПРОТЕКАНИЯ

Лелюк Д.П.

Россия, Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, lelyuk_darya@mail.ru

При исследовании диэлектрической и магнитной проницаемости композитов интерес представляют концентрации наполнителя вблизи порога протекания, поскольку в области

предельного наполнения возможно получить наиболее высокие значения материальных параметров. Однако в измерительной линии между образцом и коаксиальной ячейкой возникает воздушный зазор, который вносит погрешность в получаемые величины. Это затрудняет точный расчет форм-фактора N из значения СВЧ диэлектрической проницаемости $\varepsilon=\varepsilon'+\mathbf{i}\varepsilon$, например, по обобщенной модели Максвелл Гарнета - формуле Оделевского.

В качестве матрицы композитных материалов при проведении таких исследований чаще всего используется парафин, который предоставляет широкие возможности для исследования свойств наполнителей композитов. Целью данной работы является исследование возможности минимизации воздушного зазора в случае композитов с пластичной матрицей.

В работе использован метод Николсона-Росса-Уира измерения материальных параметров в коаксиальной ячейке в полосе частот f от 0.1 до 20 ГГц для различных объемных концентраций порошка Fe, размолотого в полиэтилене (FePE/S) и полистироле (FePS/S) и помещенного в парафиновую матрицу. После помещения в ячейку образец подвергался допрессовке пуансоном.

Наблюдается систематическое уменьшение ε для образцов, измеренных без дополнительного прессования внутри измерительной ячейки (рис. 1).

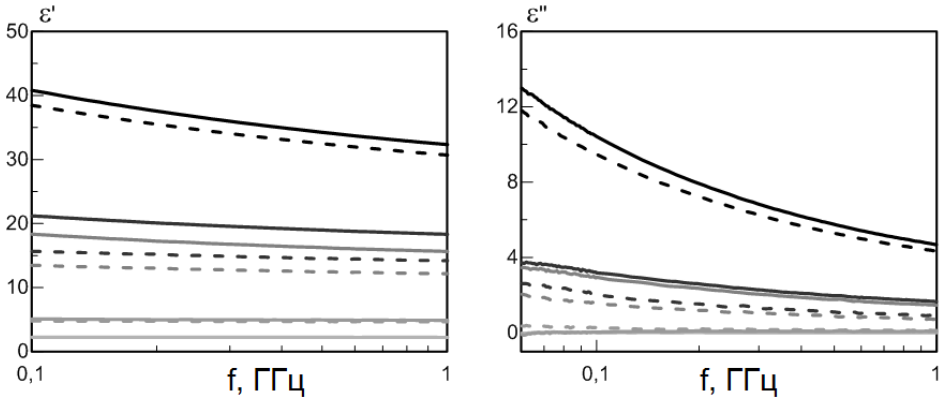


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости образца FePS/S для концентраций наполнителя от 0% (светлая линия) до 25% (черная линия) без допрессовки (штриховая линия) и с допрессовкой (сплошная линия).

Проведены непосредственные измерения удельной проводимости образца σ, из которой была пересчитана ε''. Анализ измеренных диэлектрических проницаемостей проведен с использованием формулы

$$\varepsilon'' = -\frac{\pi f}{2}\frac{d\varepsilon'}{df} + \frac{2\sigma}{f}, \qquad (1)$$

которая является следствием из соотношений Крамерса-Кронига, справедливым при низком тангенсе угла диэлектрических потерь.

На рис. 2 приведены частотные зависимости ε'', полученные из статической проводимости образца (ε''_{σ}) и с использованием (1) из измерений ε' в коаксиальной ячейке (ε''_{KK}). для образца с допрессовкой. Значение ε' на частоте 1 ГГц составляет 18.2 для допресованного образца и 14.2 без допрессовки.

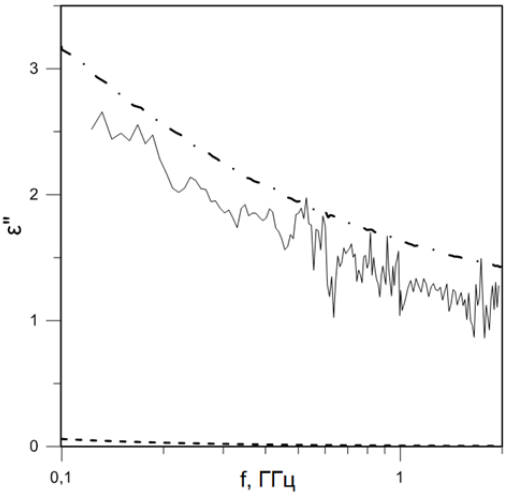


Рис. 2. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости образца FePS/S для концентрации наполнителя 20%: измеренная ε'' (штрихпунктирная линия), пересчитанная из проводимости ε''_{σ} (штриховая линия) и ε''_{KK} из (1) (сплошная линия).

Из рисунка 2 видно, что в случае допрессованного образца вклад статической проводимости мал, а измеряемая в ячейке ε'' хорошо совпадает с ε''_{KK}, рассчитанной из соотношения (1). Проведена численная оценка воздушного зазора для недопресованного образца: для FePS/S с концентрацией 20% он составляет ~ 50 мкм. Таким образом, допрессовка образца в ячейке перед измерениями позволяет минимизировать влияние воздушного зазора.

Выражение благодарности: начальнику лаборатории к.ф.-м.н. Розанову К.Н., н.с. Петрову Д.А.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ДОПИРОВАННОГО ОКСИДА ЦЕРИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОКСЛАТНОГО ПРЕКУРСОРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГАЗОПЛОТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ В МТ ТОТЭ

Масленников Д.В.

Россия, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, daniel@solid.nsc.ru

Материалы на основе диоксида церия широко используются в различных областях высокотехнологичной промышленности: от прецизионной полировки оптических стекол и производства высокопрочной керамики до использования их в качестве трёхмаршрутных катализаторов в автомобильных двигателях, электролитов в ТОТЭ и применения в медицине в качестве биомиметиков. Вследствие широкого спектра практических применений этих соединений, стоит актуальная задача разработать метод получения данных оксидов с возможностью контроля их текстурных характеристик (размера частиц, пористости). Для решения этой задачи хорошо подходит традиционный препаративный метод химии твёрдого тела – метод термического разложения прекурсора, который имеет множество особенностей и преимуществ по сравнению с другими методами. В данной работе методом термического разложения прекурсора был получен нанокристаллический оксид $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (10CGO). В качестве прекурсора для получения 10CGO был выбран оксалат $Ce_{1.8}Gd_{0.2}(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Ранее нами было детально исследовано термическое разложение чистого декагидрата оксалата церия и найдены методы управления морфологией диоксида церия [D.V. Maslennikov et al. A study of the effect of structural transformations in the course of $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ thermal decomposition on the morphology of CeO_2 obtained. Materials Today: Proceedings 4 (2017) pp. 11495-11499]. В данной работе мы использовали эти методы для управления морфологией 10CGO. Было показано, что условия дегидратации оказывают значительное влияние на морфологию конечного продукта. При дегидратации в квазиравновесных условиях (близкое к равновесному давление паров воды и температура выше 100°C) происходило разрушение образца на частицы размером от 1 до 10 мкм (Рис.1а). При дегидратации в вакууме или на воздухе разрушение не происходило, кристаллы сохраняли исходную форму (Рис. 1б)

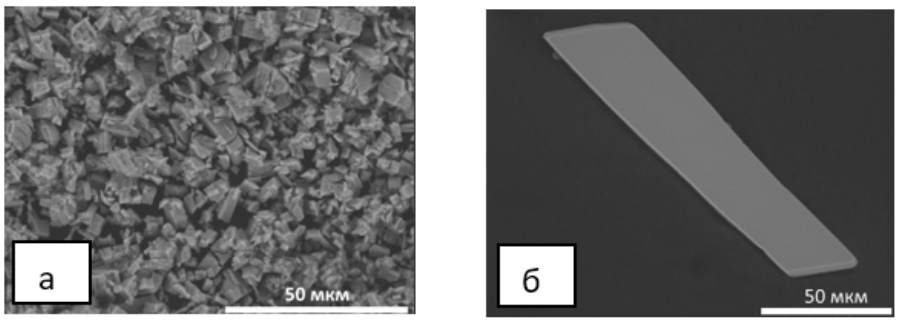


Рис. 1. Продукты дегидратации в квазиравновесных условиях (а) и в вакууме (б)

В результате окислительного термолиза оксалата частицы оксида сохраняли форму частиц дегидратированых образцов. Конечный продукт реакции 10CGO, исследовался методами порошковой дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии, адсорбционными методами. По уширению рентгеновских рефлексов на дифрактограмме в программе TOPAS была рассчитана область когерентного рассеяния, которая составила ~5-6 нм, что коррелировало с данными просвечивающей электронной микроскопии и значениями удельной поверхности по адсорбции азота (140 $м^2/г$). Таким образом, конечный продукт реакции представляет собой пористое образование, состоящее из наночастиц, связанных между собой прочными контактами.

Далее порошок 10CGO подвергался помолу в бисерной мельнице и использовался для приготовления вязких паст для создания тонкого электролитического слоя. Полученные пасты наносились на микротрубчатую анодную подложку из кермета методом dip coating. Затем производилось совместное спекание анодной подложки и электролита при 1400°C. Было показано, что пасты, полученные из порошка, приготовленного при дегидратации в квазиравновесных условиях, обладают оптимальными реологическими свойствами и прекрасно спекаются. Был получен равномерный газоплотный керамический слой электролита толщиной 10-15 мкм (Рис. 2). Газоплотность проверялась методом жидкостной капиллярной дефектоскопии.

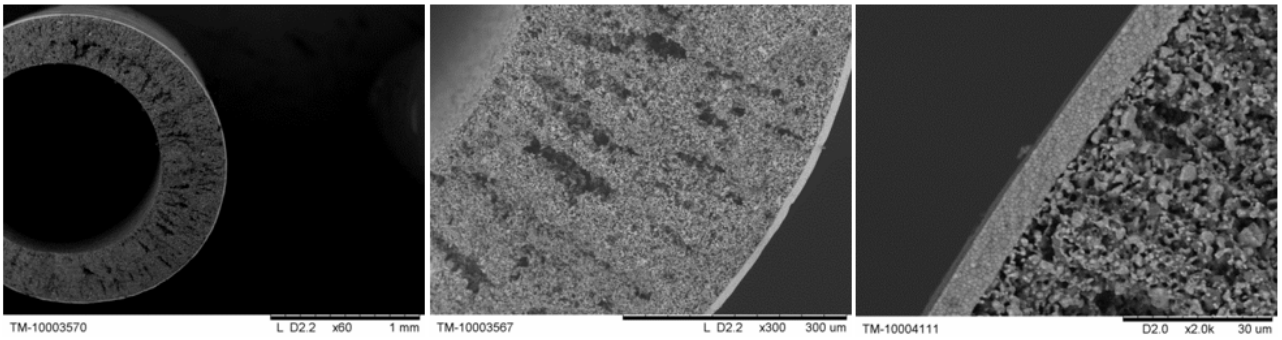


Рис. 2. Слой электролита 10CGO ($Ce_{1.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$) на поверхности анодной трубки из кермета Ni-CGO, спечённый при 1400°C

В качестве катода использовался перовскитоподобный оксид BSCF, допированный молибденом. Были проведены измерения вольтамперных характеристик полученного модельного микротрубчатого ТОТЭ (МТ ТОТЭ). Удельная мощность такого МТ ТОТЭ достигала 110 $мВт/см^2$ при 650°C.

Таким образом, в данной работе был синтезирован подходящий прекурсор и подобраны условия его термического разложения для получения порошка 10CGO с оптимальными свойствами для создания тонкого газоплотного слоя электролита для МТ ТОТЭ.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Матвиенко А.А., а также следующим сотрудникам ИХТТМ СО РАН за научные консультации: к.х.н. Чижику С.А., к.х.н. Попову М.П., д.х.н. Сидельникову А.А. и д.х.н. Немудрому А.П.

Работа выполнена в рамках проекта СО РАН № V.45.2.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Bi5Fe(Ti,Nb)3O15 СО СТРУКТУРОЙ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

Митрофанова А.В.

Россия, Российский университет дружбы народов, chemistann@gmail.com

Исследовано фазообразование и физико-химические свойства твёрдых растворов со структурой перовскита состава $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ с y = 0.0 – 1.0 (Δy = 0.2). Установлено, что твёрдые растворы характеризуются узкой областью гомогенности. Полученные фазы кристаллизуются в ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки твердых растворов увеличиваются с ростом y. Введение катионов Nb(V) в подрешетку Ti(IV) при одновременном возрастании содержания катионов Fe(III) в той же подрешетке приводит к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$.

Сегнетомагнетиками (мультиферроиками) называют материалы, в которых в одной и той же фазе одновременно наблюдаются магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение в определенном диапазоне температур. Интерес к исследованию таких материалов связан с областью их возможного применения, например, в производстве запоминающих устройств, носителей данных, микроэлектромеханических систем, основы материалов для спинтроники [1].

Соединение $Bi_5FeTi_3O_{15}$ (BFTO) относится к фазам Ауривиллиуса (m=4). Было проведено много исследований для изучения структурных, электрических, магнитных свойств образцов BFTO [2, 3, 4]. Температура Кюри BFTO составляет ~730°C при этом происходит изменение симметрии кристаллической структуры с ромбической (A21am) на тетрагональную (I4 / mmm) [2].

Как показано в ряде работ [5, 6], замещения атомов в положениях A и B существенно влияют на электрофизические характеристики керамик. Кроме того, при этом температура Кюри также может изменяться в широких пределах. Семейство фаз Ауривиллиуса может быть значительно расширено за счет частичного замещения ионов в положениях A и B различными ионами близких радиусов и соответствующих зарядов. Таким образом, исследование подобных замещений в структуре фаз Ауривиллиуса играет важную роль при разработке материалов для различного технологического применения, актуально с практической и теоретической точек зрения.

Синтез твёрдых растворов $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (BFTNb) проводили по керамической технологии из оксидов висмута(III), титана(IV), железа(III), ниобия(V) и иттербия(III) с использованием муфельного и микроволнового методов температурной обработки шихты. Фазообразование и физико-химические свойства твёрдых растворов исследовали методами РФА, ДТА, диэлектрической и ИК-спектроскопии.

Согласно результатам ДТА формирование твердых растворов в стехиометрической оксидной шихте протекает в диапазоне температур ~800 – 850°C. Введение и дальнейшие увеличение содержания в шихте оксидов ниобия(V) и железа(III) понижает термическую устойчивость образующихся фаз.

По данным РФА фазовый состав образцов на различных стадиях синтеза характеризуется идентичным набором фаз, независимо от величины y (рис. 1, 2). Однако количественное соотношение этих фаз в образцах различно.

Твердофазный синтез с использованием муфельного отжига при T = 900°C приводит к завершению фазообразования в образцах составов с $0.0 \le y \le 0.4$ (рис. 2). Остальные составы изученного концентрационного ряда сохраняют многофазность на данной стадии синтеза.

Полученные в твердые растворы $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ характеризуются ромбической симметрией элементарной ячейки, параметры которой увеличиваются с ростом y.

Исследование температурного поведения кристаллической структуры ромбических твёрдых растворов $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ показало, что она претерпевает структурный фазовый переход I рода в диапазоне температур ~ 720 – 750°C. Температура перехода понижается в исследованном ряду концентраций на ~ 15° при возрастании y на 0.2.

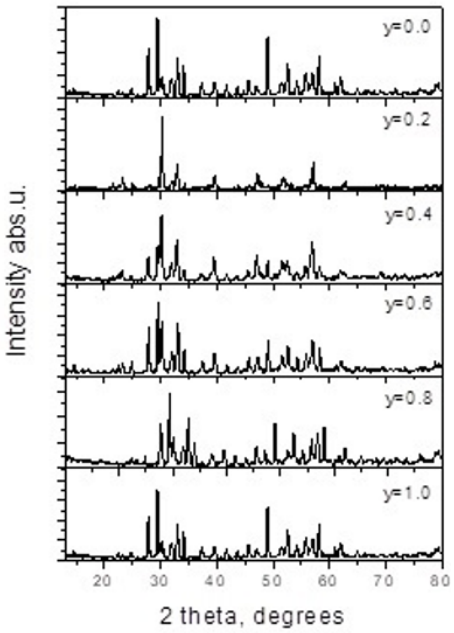


Рис. 1. Дифрактограммы $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ после отжига в муфельной печи при T_1 = 800°C (6ч.)

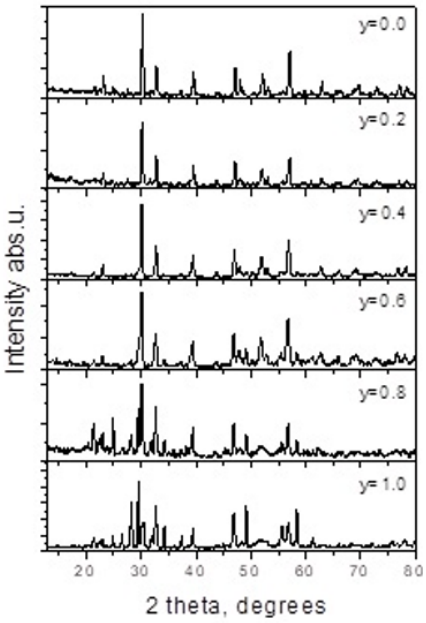


Рис. 2. Дифрактограммы $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ после отжига в муфельной печи при T_2 = 900°C (6ч.)

Благодарности:

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментальной работы, а также научное консультирование д. ф.-м. н., проф. Политовой Е.Д. (НИФХИ им. Л.Я. Карпова); к.х.н., доц. Фортальновой Е.А. (РУДН); к.х.н., доц. Сафроненко М.Г. (РУДН).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00782А).

Литература:

1. Рабе, К.М. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. / Под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ан, Ж.-М. Трискон, пер. с англ. –М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. – 440 с.

2. Jia-jia Ji Structure and multiferroic properties of $Bi_5FeTi_3O_{15}$ thin films prepared by the sol–gel method. / Jia-jia Ji, Hui Sun, Xiang-yu Mao, Wei Wang, Xiao-bing Chen // J Sol-Gel Sci Technol.- 2012.- 61:328–331.

3. Shashkov M. S. Dielectric Properties of IronContaining Bismuth Titanate Solid Solutions with a Layered Perovskite Structure. / Shashkov M. S., Malyshkina O. V., Piir I. V. and Koroleva M. S. // Physics of the Solid State.- 2015.- Vol. 57.- No. 3.- PP. 518–521.

4. Ломанова Н. А. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе $Bi_4Ti_3O_{12}$–$BiFeO_3$. / Ломанова Н. А., Морозов М. И., Уголков В. Л., Гусаров В. В. // Неорганические материалы.- 2006.- Т. 42.- № 2. С. 1-7.

5. Gil Novoa O.D. Synthesis, structural, magnetic and ferroelectric characterization of biferroic $Bi_3R_2FeTi_3O_{15}$. / Gil Novoa O.D., Landı´nez Te´llez D.A., Roa-Rojas J. //. Revista Mexicana de Física.- 2012.- S 58 (2).-PP 77–80.

6. Власенко В.Г. Кристаллическая структура и диэлектрические свойства фаз Ауривиллиуса $A_{0.5}Bi_{4.5}B_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ (A = Na, Ca, Sr, Pb; B = Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Ga). / Власенко В.Г., Зубков С.В., Шуваева В.А., Абдулвахидов К.Г., Шевцова С.И. // Физика твердого тела.- 2014.- Том 56.- Вып. 8.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Навроцкая А. Г.

Россия, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, navrotskaya@scamt-itmo.ru

В последнее время все большее внимание уделяется композиционным наноматериалам, в которых реализовано взаимодействие структурных элементов, что приводит к их синергизму и возникновению новых, иногда уникальных свойств и характеристик. Среди таких материалов

особенно привлекают внимание гибридные композиты на основе углеродных нанотрубок (УНТ) или нановолокон (УНВ). Среди множества преимуществ УНТ и УНВ выделяются их большое соотношение длины и толщины (> 1000), нитевидное строение, которые обеспечивают высокие значения удельной поверхности. Превосходные механические, электрические, теплофизические и оптические свойства открывают перспективу для использования углеродных нанотрубок и нановолокон в качестве базы для создания гибридных систем, а также, в зависимости от природы модификатора, применения этих материалов в различных областях [1,2].

В основном, работы, где совместно используются наноразмерные частицы оксидов металлов и углеродные материалы, касаются нескольких направлений. Во-первых, получение композиций из углеродных материалов, покрытых неорганическими оксидами. За счет этого получаются новые системы с повышенными физическими и физико-химическими свойствами, в том числе происходит термическая и химическая защита углеродных систем. Во-вторых, армирование керамических матриц углеродными волокнами и трубками, и, в-третьих, использование углеродных материалов в качестве сорбентов ионов металлов и частиц оксидов [1,3].

В данной работе были получены гибридные системы методом ex situ на основе углеродных нанотрубок и нановолокон. На них были нанесены наноразмерные частицы оксидов металлов, как оксид железа (III), диоксид титана, магнетит, синтезированные золь-гель методом.

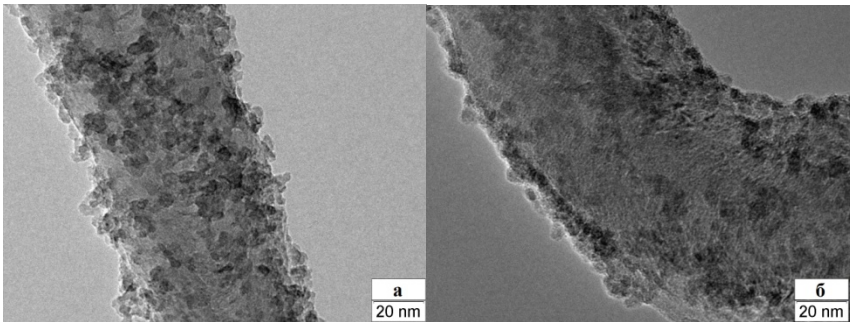


Рис. ПЭМ – изображения гибридных материалов на основе УНВ (а – УНВ/ TiO_2, б – УНВ/Fe_2O_3)

Рассмотрен характер взаимодействия между составляющими компонентами с использованием расширенной теории ДЛФО. При помощи методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследованы морфология и структура полученных материалов. Изучен характер пористой структуры по модели БЭТ, а также адсорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов.

Автор выражает благодарность научным руководителям, к. х. н. Кривошапкину П. В. и к. х. н. Кривошапкиной Е. Ф., за помощь в проведении исследований и подготовке данной работы.

Список литературы:

1. Dominik Eder, Carbon nanotube – inorganic hybrids // Chemical Reviews, 2010, Vol. 110, No. 3, pp. 1348–1385

2. Jianshe Huang, Yang Liu, Tianyan You, Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review // Analytical Methods, 2010, 2, pp. 202-211

3. Chao Gao, Zheng Guo, Jin-Huai Liu, Xing-Jiu Huang, The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors // Nanoscale, 2012, 4, pp. 1948-1963

СПЕКАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ РЗЭ (Y, Sc, Lu)

Новикова А.В.

Россия, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, anastasia93novikova@yandex.ru

Актуальным направлением развития оптического материаловедения является поиск новых лазерных сред на основе оксидов твёрдых растворов редкоземельных элементов (РЗЭ; Y,Sc,Lu). Такие смешанные оксиды обладают кубической структурой в широком диапазоне составов и имеют более широкие спектральные линии люминесценции по сравнению с индивидуальными

соединениями, что делает их перспективными активными элементами фемтосекундных лазеров [1]. Керамическая технология позволяет создавать материалы с высокими оптическими и механических свойствами, что практически невозможно для монокристаллов такого же состава.

Ранее было показано, что эффективным способом получения оптических керамик индивидуальных оксидов РЗЭ является спекание порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2].

Целью настоящего исследования была разработка методик вакуумного спекания и горячего прессования прозрачной керамики на основе смешанных оксидов иттрия, лютеция и скандия, полученных методом СВС.

Синтез порошков был осуществлён глицин-нитратным способом при термическом инициировании при 500°С. В результате были получены высокодисперсные порошки, состоящие из рыхлых агломератов с пористой структурой.

Согласно результатам рентгенофазового анализа синтезированные порошки кристаллизуются в кубическую структуру биксбиита. Положение рефлексов на рентгенограммах и параметр элементарной ячейки кристаллической решётки смешанных оксидов линейно зависит от состава матрицы и соответствует правилу Вегарда. Положение максимумов полос люминесценции в смешанных оксидах находится в линейной зависимости от состава. Наблюдается увеличение ширины на полувысоте полос люминесценции в твёрдых растворах, в системах со скандием уширение наиболее заметно, ширина на полувысоте (ШПВ) находится в интервале 23-25 нм.

Для получения керамик смешанных оксидов иттрия-лютеция был использован метод вакуумного спекания с добавкой оксида лантана. На основании анализа кинетики роста зёрен было установлено, что введение оксида лантана в матрицу оксидов иттрия и лютеция не приводит к смене механизма спекания, однако приводит к гораздо более заметному росту зёрен. Дилатометрическое исследование показало существенное увеличение спекаемости материалов с добавкой оксида лантана на средних температурах спекания (1500-1600°С). В результате получена серия образцов оптических керамик общей формулой $(Lu_xY_{1-x}La_{0.05})_2O_3$, где x= 0.25, 0.45 и 0.65. Также были получены указанные керамики, активированные ионами иттербия. Установлено незначительное уширение полос люминесценции в керамиках твёрдых растворов $Yb:(LuYLa)_2O_3$ по сравнению с индивидуальными оксидами $Yb:Lu_2O_3$ и $Yb:Y_2O_3$. На образцах керамики $(Lu_{0.7}Y_{0.25}La_{0.05})_2O_3$ с активной добавкой 5 мол.% оксида иттербия была достигнута лазерная генерация с эффективностью 20% от энергии накачки.

Для консолидации порошков, содержащих Sc_2O_3, было использовано горячее прессование со спекающей добавкой LiF. Получены образцы керамик $2\%Yb:Y_2O_3$, $2\%Yb:Sc_2O_3$ $2\%Yb:(Y_{0.75}Sc_{0.25})_2O_3$, исследованы их люминесцентные свойства. Установлено уширение полос люминесценции иттербия на 10% в образце твёрдого раствора по сравнению с $Yb:Sc_2O_3$ и $Yb:Y_2O_3$.

Автор выражает благодарность соавторам работы к.х.н., с.н.с. Пермину Д.А., д.х.н., зав. лаб. Гаврищуку Е.М.

Исследование выполнено по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (проект № 0095-2016-0016).

Литература:

1. K. Beil et al. Yb-doped mixed sesquioxides for ultrashort pulse generation in the thin disk laser setup// Appl. Phys. B, 2013, Vol. 113, Iss. 1, P. 13–18.

2. Д.А. Пермин, Е.М. Гаврищук, О.Н. Клюсик, А.В. Новикова, А.А. Сорокин. Получение оптической керамики на основе высокодисперсных порошков оксида скандия// Оптический журнал, 2018, Т. 85, с. 71-75.

СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ОКСИД АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОКСИД НИКЕЛЯ

Оболкина Т.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, obolkina11@gmail.com

В настоящее время в мире порядка 80% используемых имплантатов состоят из керамики. Наиболее прочные, трещиностойкие и износостойкие материалы являются керамические состава

системы Al_2O_3-ZrO_2. Использование таких материалов в качестве эндопротезов суставов позволит существенно повысить срок службы, снизить токсичность (продукты истирания нетоксичны), а также получать эндопротезы с большим диаметром головки (возможно, например, для тазобедренных суставов использовать головки большего диаметра - более 36 мм, что обеспечивает большую амплитуду и стабильность движения).

Однако, керамика системы Al_2O_3-ZrO_2 имеет высокую температуру спекания (1600-1750 °С), что приводит к росту кристаллов и как следствие к падению прочности.

Снизить рекристаллизацию материала при спекании возможно за счет использования нанодисперсных высокоактивных к спеканию порошков и применения спекающих добавок [1].

Целью данной работы являлось исследование спекания материалов системы 95%ZrO_2-5%Al_2O_3, содержащего 3 мол. % оксида иттрия (по отношению к диоксиду циркония), в зависимости от различного содержания оксидов никеля.

Количество добавки рассчитывали из содержания никеля в мол.% – 0%; 0,33%; 1%; 3% (N0, N1, N2, N3 соответственно) по отношению к диоксиду циркония.

Полученные материалы исследовали методом рентгенофазового анализа (прибор Дифрей 401) с использованием CrKα излучения, измеряли прочность при изгибе (разрывная машина Instron 3382). Пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания ГОСТ 2409-95. Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии РЭМ (Tescan Vega II).

Синтез материалов осуществляли методом химического соосаждения солей с последующей сушкой в сушильном шкафу, измельчением в планетарной мельнице и прокаливанием. Формование образцов проводили в металлической пресс-форме методом одноосного прессования при P=100 МПа. Формованные образцы обжигали в печи в воздушной атмосфере в интервале температур 1450-1580 °С.

Наибольшая прочность на низкую температуру спекания (1450 °С) была достигнута для материала с большим содержанием никеля – 3 мол.%. Это объясняется достижением более плотной структуры (П=14%) и большим содержанием высокопрочной тетрагональной фазы (t-ZrO2) до 97,0-97,5 масс.%.

Показано, что с увеличением количества никеля в керамике происходит снижение пористости (табл.).

Таблица – Влияние температуры спекания на пористость и прочность керамических материалов 95%ZrO_2-5%Al_2O_3, содержащих оксид никеля.

№	Образец	Содержание Ni, мол.%	Температура обжига, °С							
			T=1450		T=1500		T=1550		T=1580	
			П, %	σ, МПа	П, %	σ, МПа	П, %	σ, МПа	П, %	σ, МПа
1	N0	0	18,2	289	9,8	499	8,4	488	0	638
2	N1	0,33	17,2	372	8,1	541	7,1	480	0,3	820
3	N2	1	15,1	380	8,1	-	5,8	453	0,1	693
4	N3	3	14	448	6,8	484	5,9	385	0,5	638

Исследования микроструктуры при T=1500 °С показали, что материалы имели неоднородную структуру – состояли из кристаллов размером 0,1-1 мкм. Можно отметить тенденцию к увеличению количества крупных кристаллов ZrO2 в материалах с большим содержанием никеля, размер которых достигает при температуре 1500 °С до 2,5 мкм. При этом на рентгенограммах отсутствуют рефлексы, принадлежащие Al_2O_3, что вызвано небольшим содержанием Al_2O_3 (5 масс.%) в материале.

До плотного состояния (П<0,5%) материалы спекались при 1580 °С, при этом наиболее прочные образцы (820 МПа при изгибе) содержали 0,33 мол.%.

Таким образом, введение оксида никеля позволило повысить плотность материалов и прочность. Так на 1450 °С прочность увеличилась в 1,5 раза, а на 1580 °С в 1,3 раза.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, проект «Разработка и исследование новых высокопрочных материалов на основе системы ZrO2-Al2O3 с низкой температурной спекания».

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 ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы:
1. Flegler A. J., Burye T. E., Yang Q., Nicholas J. D. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study //Ceramics International. – 2014. – Т. 40. – №. 10. – С. 16323-16335.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ОКСИДОВ МАГНИЯ, ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ НА КИНЕТИКУ СПЕКАНИЯ И СТРУКТУРУ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Попов А.А.
Россия, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; Научно-исследовательский физико-технический институт, popov@nifti.unn.ru

В качестве исходных материалов были использованы нанопорошки чистого оксида алюминия α-Al_2O_3 дисперсностью 200 нм с добавкой 0,5%вес. оксида магния (MgO) дисперсностью <100 нм, оксида титана (TiO_2) дисперсностью <100 нм и оксида циркония (ZrO_2) дисперсностью <100 нм.

Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) осуществлялось на установке Dr. Sinter SPS-625 «SPS SYNTEX, INC.». Скорость нагрева $V_н$=50÷700 °С/мин, механическое напряжение в процессе спекания $P_{пресс}$= 6÷70 МПа. Спекание проводилось в вакууме~5 Па. Температура процесса спекания контролировалась оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы с внутренним диаметром 12 мм. Максимальная температура – температура спекания ($T_{спек}$) лежала в интервале 1150 ÷ 1300 ^{0}С. Изотермическая выдержка при $T_{спек}$ составляла τ=0÷60 мин.

В работе проанализировано влияния малого количества добавок на уплотнение керамических компактов в условиях квазистационарного и высокоскоростного разогрева. Методами просвечивающей электронной микроскопией установлено, что полученные керамики являются однофазным материалом, не имеющим в структуре частиц введенных добавок.

Показано, что усадки нанопорошковых систем имеют типичный для твердофазного спекания вид, а, следовательно, могут быть рассмотрены в виде последовательности определенных стадий: начальной, промежуточной и финальной. Первая стадия – стадия образования компактов между частицами порошка (до ρ=75%). Промежуточная стадия – стадия роста шейки между частицами порошка (ρ=80-90%). Третья стадия спекания характеризуется ростом зерен, интервал плотности – это процесс залечивания пор и рост зерен, интервал плотности ρ=95-100%.

Анализ кинетики спекания оксидных композитов показал, что частицы оксида магния и циркония не оказывают влияния на кинетику протекания стадии интенсивного уплотнения ($Q_b^{MgO} = 30kT_m$, $Q_b^{ZrO_2} = 30kT_m$) в отличие от оксида титана ($Q_b^{TiO_2} = 25kT_m$). Энергия активации зернограничной диффузии на II стадии спекания рассчитывалась на основании данных об уплотнении порошкового компакта при разогреве.

Установлено, что в условиях изотермической выдержки добавка оксида магния и оксида циркония тормозят рост зерен, при этом наблюдается уменьшение среднего размера зерна в ~4 раза по сравнению с чистым Al_2O_3. Энергия активации зернограничной диффузии на III стадии при введении оксида магния и циркония составляет Q_b=30 kT_m.

Введении малого количества добавки оксида титана оказывает ускоряющий эффект на рост зерен, при этом наблюдается увеличение среднего размера зерна в ~2 раза по сравнению с чистым Al_2O_3. Энергия активации зернограничной диффузии Q_b=25 kT_m.

Для объяснения полученных результатов предложена качественная модель влияния малого количества добавок, ключевым элементом которой является гипотеза о том, что при попадании на границу ионы добавки изменяют электронную структуру вокруг себя. Это приводит к изменению количества связывающих и разрыхляющих орбитальных уровней, что в свою очередь, приводит к изменению энергии связей между ионом добавки и ионами кислорода и, как следствие, изменению диффузионных свойств границы.

Автор выражает благодарность зав. лабораторией №5.2 НИФТИ ННГУ Болдину М.С., доктору ф.-м. наук Нохрину А.В., а также инженеру Ланцеву Е.А. за помощь в проведении и анализе результатов исследований.

ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА Bi2O3-B2O3/GDC

Седов М.С.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, distreldb@gmail.com

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой привлекательные электрохимические генераторы [1], эффективно преобразующие химическую энергию взаимодействия водорода с кислородом в электрическую при минимальном воздействии на окружающую среду. Однако высокие рабочие температуры ТОТЭ (800-1000°C) обуславливают две основные проблемы, характерные для данного типа топливных элементов. Во-первых, для выхода на рабочую температуру ТОТЭ приходится нагревать с небольшой скоростью (менее 300°C/ч) во избежание разрушения керамических элементов конструкции вследствие разницы их коэффициентов термического расширения (КТР). Во-вторых, высокая температура приводит к окислению или коррозии большинства металлов, диффузии материалов электродов в электролит с образованием непроводящих соединений, возникновению механических напряжений вследствие различных КТР.

Наиболее предпочтительным электролитом для ТОТЭ является стабилизированный диоксид циркония, в частности стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ) со структурой флюорита, эксплуатируемый выше 800 °C. Для снижения рабочих температур (600-800 °C) в качестве материала электролита для ТОТЭ были предложены другие ионные проводники, такие как допированный гадолинием оксид церия (GDC). Однако применение GDC выше 600 °C не эффективно из-за появления электронной проводимости со стороны анода. Поэтому его следует эксплуатировать ниже 600 °C, однако, при этом уменьшается его производительность из-за снижения ионной проводимости. Проблему эксплуатации GDC выше 600 °C можно решить путем создания двухслойного электролита «GDC|Bi_2O_3-0,2 масс.% B_2O_3», где слой из Bi_2O_3-0,2 масс.% B_2O_3 обладает высокой чистой ионной проводимостью по кислороду (~2 См/см) выше 730 °C [2] и будет блокировать электронную проводимость. Этот слой предполагается размещать со стороны катода. В этой связи целью данной работы являлось изготовление двухслойного электролита «GDC|Bi_2O_3-0,2 масс.% B_2O_3» и исследование стабильности межфазной границы между GDC и Bi_2O_3-0,2 масс.% B_2O_3, а также измерение производительности единичного топливного элемента «H_2|Pt|GDC|Bi_2O_3-0,2 масс.% B_2O_3|Pt|O_2 (воздух)» при 750 °C. Двухслойный электролит получали соединением подготовленных образцов (диски диаметром 25 мм) Bi_2O_3-0,2 масс.% B_2O_3 и GDC, спеченные при 600 °C и 1450 °C, соответственно. Диски механически утоняли до 0,5 мм, соответственно, и полировали с двух сторон для увеличения площади контакта между собой. На каждый диск с одной стороны наносили платиновую пасту для получения электродного слоя, токосъем проводили с помощью платиновой сетки. Было установлено, что удельная мощность такого топливного элемента достигает 200 мВт/см^2 при плотности тока 400 мА/см^2. При этом химическое взаимодействие между GDC и Bi_2O_3-0,2 масс.% B_2O_3 в процессе измерения не наблюдалось.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №16-19-10608 "Расплавно-оксидные мембраны: материалы, свойства, применение".

Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. // Chem. Phys. Chem. – 2000. Vol.1. – No 4. – P. 162-193.

Belousov V.V., Fedorov S.V. A highly conductive electrolyte for molten oxide fuel cells. // Chem. Commun. – 2017, Vol.53. – P. 565-568.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $LA_{0.5}SR_{1.5}CU_{0.25}TI_{0.75}O_4$

Сивков И.С.
Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, i.s.sivkov@mail.ru

В последние годы наиболее остро встала проблема получения материалов с высокими значениями диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот и температур. Изучение свойств таких материалов важно для их использования в технических устройствах различных областей промышленности, что позволит значительно улучшить их технические характеристики. Например, использование данной особенности материала позволит не только увеличить объем хранимой информации в элементах памяти, но также и уменьшить их физические размеры. В ряде

перовскитоподобных оксидов со структурой типа K_2NiF_4, таких как $La_{2-x}Sr_xNiO_4$, La_2CuO_4 и др., были обнаружены гигантские значения диэлектрической проницаемости порядка 10^3 - 10^4 [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования диэлектрических свойств нового оксида со структурой перовскита $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$. Образец материала был получен методом, который описан в работе [2]. Для оценки диэлектрических параметров в интервале температур от 25°C до 600°C применен метод импедансной спектроскопии (импедансометр Solartron 1260A, ячейки Solartron 1260, Probostat). Проведена оценка величин диэлектрической проницаемости Re ε, тангенса угла диэлектрических потерь tg δ и энергии активации. Частотные зависимости Re ε и tg δ при различных температурах представлены на рисунках 1 и 2. Зависимость ln σ = f(1000/T) приведена на рисунке 3.

Из результатов проведенного исследования установлено, что данный материал при комнатной температуре имеет значения диэлектрической проницаемости от 5.5 до 9 в исследуемом диапазоне частот. При частотах ниже 100 кГц с ростом температуры ее величина значительно возрастает. Также при этом возрастают значения тангенса угла диэлектрических потерь в области частот до 1 МГц.

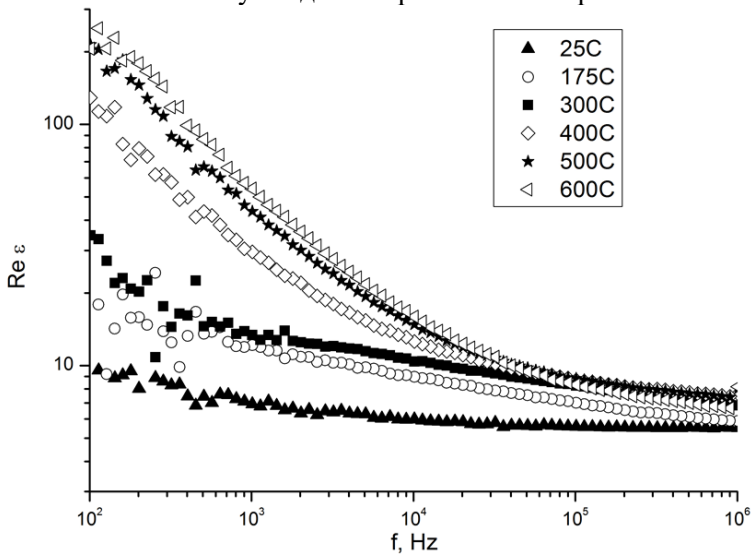


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости при указанных температурах для $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$

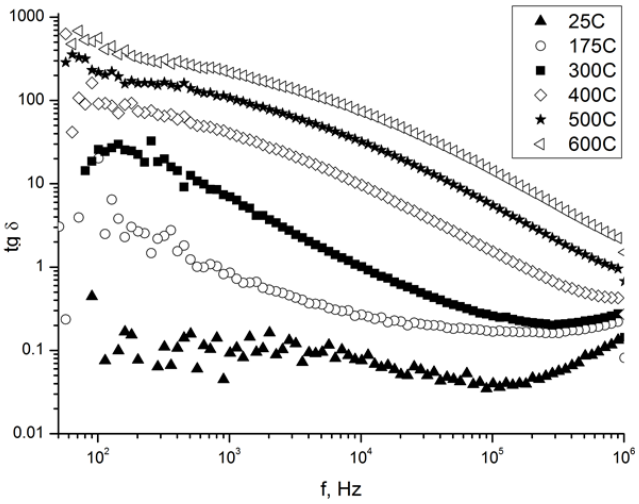


Рис. 2. – Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от частоты при различных температурах для $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$

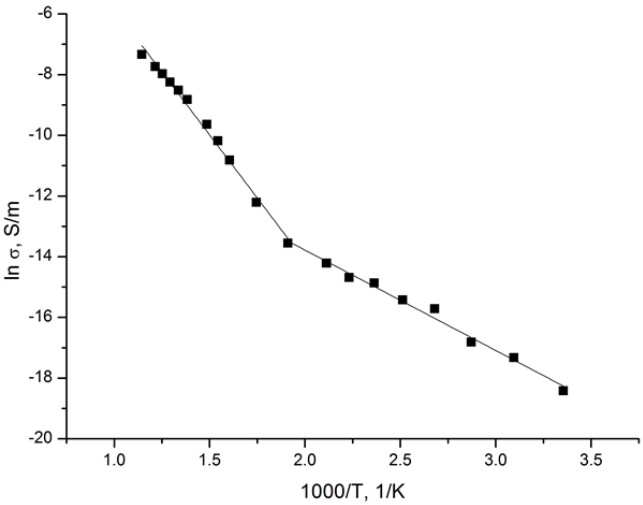


Рис. 3. Зависимость ln σ от 1000/T

Для расчета энергии активации E_a построена зависимость ln σ = f(1000/T). Обнаружено, что данная зависимость характеризуется наличием двух линейных участков с изменением наклона в окрестности температуры 250°C, что связано с существованием собственной (E_a ~ 0.74 эВ) и примесной (E_a ~ 0.22 эВ) проводимости.

Выражаю благодарность научным руководителям к.ф.-м.н. Мельниковой Н.В. и к.х.н. Чупахиной Т.И., а также Горину В.В. Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №16-02-00857 «Структурные характеристики, электрические и магнитные свойства халькогенидных и оксидным материалов с отрицательным магнитосопротивлением при высоких давлениях»).

Список литературы:

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. // Applied Physics Letters. 2009. V. 94. 122903.
2. Chupakhina T. I., Melnikova N. V., Gydrasova O. I. et al. // Material Research Bulletin. 2016. № 77 p. 191.

СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ДОБАВКИ, ОБРАЗУЮЩИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАСПЛАВЫ

Смирнов С.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, serega_smirnov92@mail.ru

Получить прочные частично стабилизированные материалы диоксида циркония можно за счет применения активных к спеканию нанодисперсных порошков и добавок, интенсифицирующих процесс спекания и добавок, препятствующих росту кристаллов. Эффективной добавкой вследствие высокого модуля упругости и ограниченной растворимости, является Al_2O_3, препятствующей процессу рекристаллизации и способствующей повышению механических свойств. Использование добавок, способствующих спеканию по жидкофазному механизму, позволяет снизить температуру спекания материалов на основе диоксида циркония на 100-200 °С до 1450-1500 °С. Другой эффективный способ – это спекание за счет использования добавок, образующих низкотемпературные расплавы, что может способствовать существенному снижению температуры спекания (жидкофазный механизм спекания) и формированию мелкокристаллической структуры.

К таким добавкам, например, можно отнести ниобаты щелочных металлов с низкой температурой плавления $LiNbO_3$ - 1270 °С, $NaNbO_3$ - 1446 °С, $KNbO_3$ - 1039 °С.

В данной работе проводились исследования процесса спекания, микроструктуры и фазового состава частично стабилизированного диоксида циркония, содержащего добавку оксида алюминия и ниобаты щелочных метеллов.

Несмотря на наиболее низкую температуру плавления $KNbO_3$, его введение в качестве добавки не привело к снижению температуры спекания. Это связано с термической нестабильностью цирконата калия, образующегося при высоких температурах в результате взаимодействия $KNbO_3$ и диоксида циркония. В результате материалы без добавок и с добавкой $KNbO_3$ спекались при высоких температурах 1550-1580 °С.

На более низкую температуру спекались материалы, содержащие добавку ниобата натрия $NaNbO_3$ - 1500 °С и добавку $LiNbO_3$ - 1350 °С. Снижение температуры спекания связано с низкой температурой образования расплавов ниобата лития и ниобата натрия. В отличие от материалов, содержащих $KNbO_3$, при введении добавок $NaNbO_3$ и $LiNbO_3$ не происходит образование неустойчивых соединений. Поэтому в результате плавления добавок происходит образование расплава, способствующего протеканию спекания по жидкофазному механизму, сопровождающемуся снижением температуры спекания керамических материалов. Существенно снизить температуру спекания на 200 °С удалось при использовании добавки $LiNbO_3$, образующей низкотемпературный расплав.

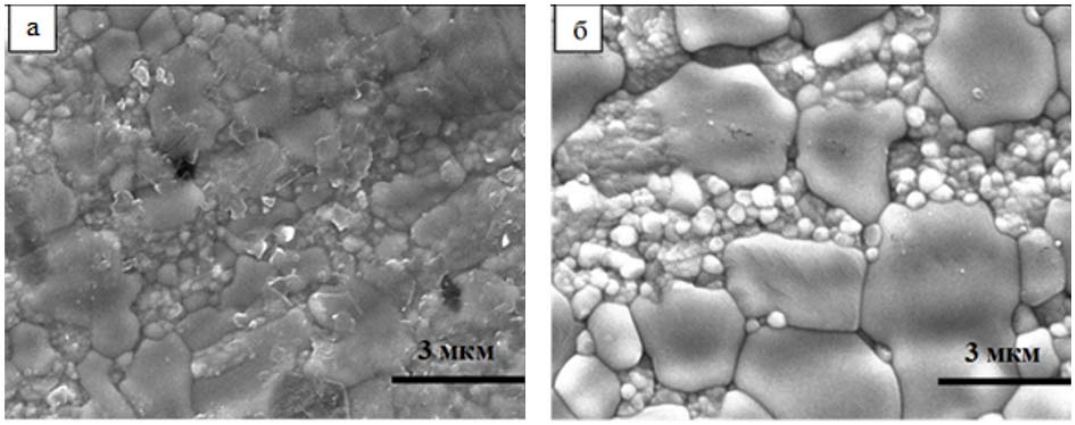


Рис. 1. Микроструктура керамики с добавками: а – ниобата лития (1400 °C, LG), б – ниобата натрия (1500 °C).

Результаты исследований РФА показали, что при низких температурах спекания для материалов с добавкой LiNbO3 характерно образование преимущественно t- ZrO_2 (рис.1).

С увеличением температуры спекания наблюдается рост количества моноклинной фазы m-ZrO_2: 1350 °C – около 5%, 1400 °C – около 10%, 1500 °C – 15-20%. Увеличение непрочной фазы m-ZrO_2 объясняется ростом кристаллов ZrO_2 и действием добавки, способствующей снижению концентрации Y_2O_3 в твердой фазе. Необходимо отметить, что снижение концентрации Y_2O_3 до 3 и 6 мол.% по отношению к ZrO_2 приводит к резкому увеличению m-ZrO_2 и существенному снижению прочности.

В результате проведения работы были получены прочные материалы (до 500 МПа), спекающиеся на низкую температуру (1350 °C), материалы на основе ZrO_2, содержащие 9 мол.% оксида иттрия и 5 масс.% оксида алюминия. Это было достигнуто в результате применения ультрадисперсных активных к спеканию порошков и добавки $LiNbO_3$ в количестве 5 масс.%, образующей низкотемпературный расплав.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации, Грант No. СП-3724.2018.4 Разработка, синтез и исследование новых высокопрочных материалов на основе диоксида циркония с низкой температурой спекания для стоматологии.

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., асп. Баикину А.С., м.н.с. Антоновой О.С, и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВНО-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ NiV2O6 – 20, 25 МАС.% V2O5 СО СМЕШАННОЙ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Соловьева А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, annettesoloofficial@gmail.com

Одной из важных задач неорганического мембранного материаловедения является разработка ионотранспортных материалов мембран с высокой селективной проницаемостью по кислороду. К сожалению, существующие кислородопроницаемые материалы мембран (например, кобальто-феррит бария-стронция BSCF или лантана-стронция LSCF) недостаточно селективны по кислороду ввиду возможного растрескивания при термоциклировании из-за наличия в составе кобальта, соединения которого обладают высоким и нелинейным коэффициентом термического расширения. Кроме того, эти мембранные материалы недостаточно химически устойчивы ниже 800 °C ввиду наличия в составе бария и стронция, склонных к сорбции кислых газов (CO_2, SO_2) из атмосферы, поэтому актуален поиск новых среднетемпературных (< 800 °C) материалов мембран, лишенных этих недостатков.

Так, недавно в качестве альтернативы существующим керамическим мембранным материалам были предложены расплавно-оксидные композиты с высокой селективной проницаемостью по

кислороду [1-2]. Примером данных мембранных материалов являются композиты $BiVO_4$ – V_2O_5 [3] и ZrV_2O_7 – V_2O_5 [4] с жидкоканальной зернограничной структурой, в которых твердая фаза ($BiVO_4$ или ZrV_2O_7) проводит электроны, а жидкая обладает смешанной ионной и электронной проводимостью. Однако, скорость переноса кислорода через эти расплавно-оксидные мембранные материалы ограничивается недостаточным уровнем их электронной проводимости, которую можно увеличить заменой слабопроводящих $BiVO_4$ или ZrV_2O_7 на NiV_2O_6, чья проводимость выше на порядок величины [5]. В настоящей работе получены расплавно-оксидные композиты NiV_2O_6 – 20, 25 мас.% V_2O_5 (объемная доля расплава ~ 25 и 30 %, соответственно [6]), изучены их транспортные свойства (общая электропроводность, число переноса ионов кислорода и проницаемость по кислороду) при 680 – 740 °C, оценена селективность процесса переноса кислорода. Показано, что композит NiV_2O_6 – 25 мас.% V_2O_5 обладает коэффициентом селективной проницаемости по кислороду $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ – $5{,}6 \cdot 10^{-10}$ моль·см$^{-1}$·с$^{-1}$, сравнимым с таковыми для материалов среднетемпературных ионотранспортных мембран, и может быть использован для получения высокочистого кислорода из воздуха.

Автор выражает признательность зав. лаб. функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.В. Белоусову за пристальный интерес к работе, а также благодарит научного руководителя – с.н.с., к.х.н. И.В. Кульбакина за оказанное содействие и поддержку. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №16-19-10608 «Расплавно-оксидные мембраны: материалы, свойства, применение».

Литература:

1. Belousov V.V. Next-generation electrochemical energy materials for intermediate temperature molten oxide fuel cells and ion transport molten oxide membranes // Acc. Chem. Res., 2017. V. 50. P. 273-280.

2. Belousov V.V. Electrical and mass transport processes in molten oxide membranes // Ionics, 2016. V. 22. P. 451-469.

3. Белоусов В.В., Федоров С.В. Ускоренный массоперенос с участием жидкой фазы в твердых телах // Успехи химии, 2012. Т. 81. С. 44-64.

4. Кульбакин И.В., Федоров С.В., Воробьев А.В., Белоусов В.В. Транспортные свойства композитов ZrV_2O_7 - V_2O_5 с жидкоканальной зернограничной структурой // Электрохимия, 2013. Т. 49. С. 982-986.

5. Palanna O.G., Shashi Mohan A.L., Biswas A.B. Electrical and magnetic properties of 3d-transition metal vanadates // Proc. Indian Acad. Sci. A., 1977. V. 86. P. 455-463.

6. Кожевников В.Л., Котик М.Л., Чешницкий С.М., Золотухина Л.В., Сурат Л.Л., Сирина Т.П., Фотиев А.А. Фазовые соотношения в системе NiO – V_2O_5 // Журн. неорг. химии, 1987. Т. 32. С. 2322-2324.

РАДИОЗАЩИТНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С АРСЕНИДОМ ГАЛЛИЯ

Стебенева В.И.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, stebeneva_valeriya@mail.ru

Арсенид галлия является одним из основных источников сырья мирового полупроводникового производства. На стадии обработки арсенида галлия при выполнении операций резки, шлифовки и полировки образуется ряд отходов. Так как в состав используемого соединения входит мышьяк, то отходы производства классифицируются как токсичные, первого класса опасности. Кроме того, с учетом больших объемов производства и экономических затрат, необходимым является их рациональное и ресурсоэффективное использование. Учитывая, что композиты, содержащие в своем составе проводниковые компоненты, способны поглощать электромагнитное излучение, в работе поставлена задача установить возможность использования отходов арсенида галлия в качестве компонента композита для получения радиозащитного материала [1, 2].

Технология композиционного материала включала следующие стадии: раздельное смешивание сухих и жидких компонентов, введение отхода в виде суспензии; тщательное перемешивание композиции; отверждение при комнатной температуре; термообработка при 250 ^{o}C. Основными компонентами композиции выбраны следующие материалы: вспученный перлит, для снижения веса готового образца; жидкое стекло, выполняющее роль связующего, модифицированное поверхностно активным веществом, с добавкой отвердителя для повышения водостойкости образца.

Для определения основных физико-механических свойств и электрофизических характеристик подготовлена партия образцов размером 10×10, отличающихся содержанием отхода от 10 до 30 об. %. Результаты определения физико-химических характеристик представлены в таблице 1. Как видно, с увеличением доли отходов в композите увеличиваются его плотность и прочность. При получении поглотителей электромагнитных волн, наряду с малыми значениями диэлектрической и магнитной проницаемостей, стремятся к формированию пористой структуры, насыщенной заданным количеством микропор, и соответственно меньшему значению кажущейся плотности [3].

Таблица 1. Физико-механические характеристики изготовленных образцов

№ образца	Содержание в материале отхода, об. %	Кажущаяся плотность, г/см^3	Прочность на сжатие, МПа
1	-	0,33	0,30
2	10	0,35	1,53
3	20	0,51	4,70
4	30	0,56	6,00

Радиопоглощающие свойства исследовали в диапазоне частот 120 - 260 ГГц при использовании радиоспектроскопа типа E8363B. Результаты измерения коэффициентов отражения, поглощения и пропускания электромагнитного излучения образцов представлены на рисунке 1. Во всех случаях коэффициент отражения не изменяется и находится на минимальном уровне, что позволяет сделать вывод - принцип действия для данных образцов основан на поглощении сигнала. Установлено, что при увеличении в композиции содержания отхода с нуля до 30 об. % на частоте 120 ГГц коэффициент поглощения увеличивается в 2,2 раза, это соотношение снижается на частоте 260 ГГц до 1,15. Коэффициент прохождения, в свою очередь, также закономерно уменьшается с увеличением количества вводимого отхода. Так, на частоте 120 ГГц величина коэффициента для образца без отхода составляет 0,55 отн. ед, против 0,05 отн. ед. при содержании 30 % об. отхода, что составляет разницу в 11 раз. На частоте 260 ГГц данное соотношение снижается до 3. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой поглощающей способности композита в рассматриваемом диапазоне частот, но более эффективное проявление свойств материала соответствует меньшей частоте (120 ГГц).

Для оценки степени связывания соединений мышьяка, присутствующих в отходе, в безопасные формы в композите проведен рентгенофазовый анализ готовых образцов. По результатам которого установлено, что в композиционном материале преимущественно присутствует кристаллическая фаза в виде фторида натрия, карбида кремния, и незначительные рефлексы арсенида галлия. На рентгенограммах всех образцов, содержащих отход, присутствует аморфное гало, отвечающее стеклофазе, и практически отсутствуют рефлексы арсенида галлия, что указывает на остекловывание опасного отхода. Стоит отметить, что интенсивность рефлекса арсенида галлия несколько повышается для образца с 30 об. % отхода, что свидетельствует о предельно допустимом, с точки зрения экологической безопасности, содержании отхода.

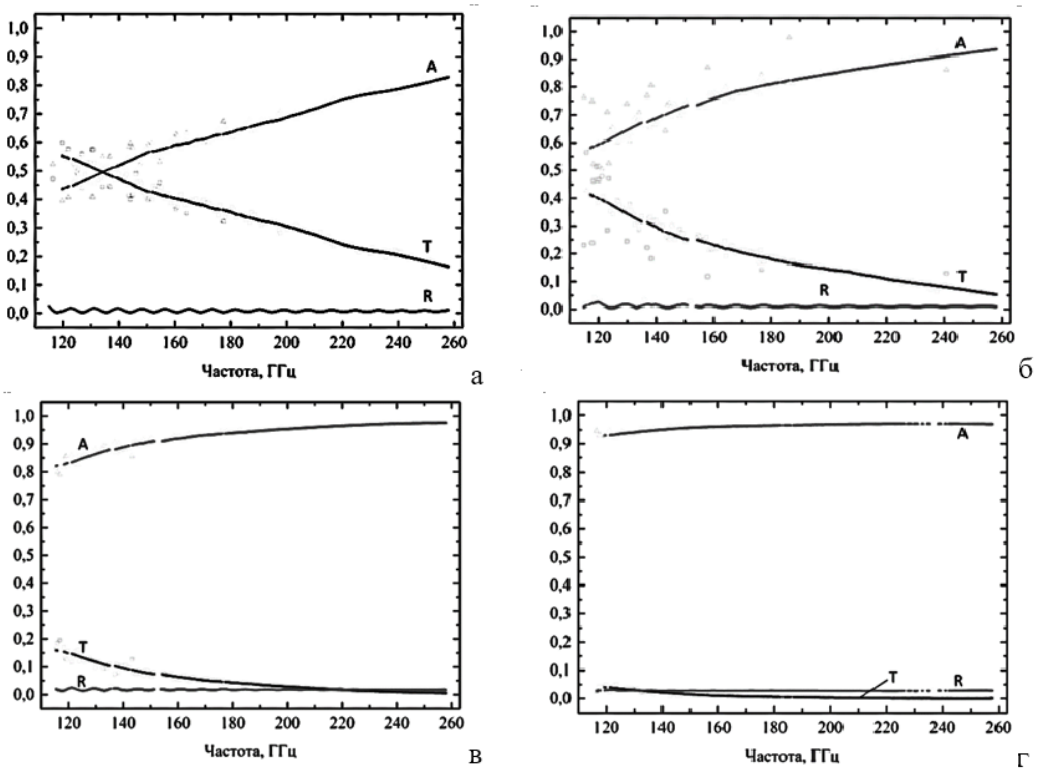


Рис. 1. Параметры электромагнитного отклика композита, содержащего отход: а) 0 %; б) 10 %;, в) 20 %; г) 30 %. Коэффициенты, отн. ед.: Т – прохождения; R – отражения; А - поглощения.

Таким образом, в ходе исследования установлена принципиальная возможность создания радиозащитного композиционного материала с содержанием арсенида галлия. Введение в состав материала арсенида галлия в количестве до 30 об. % положительно сказывается на свойствах образцов поглощать излучение в диапазоне частот 120 – 260 ГГц. Более оптимальным с точки зрения состава/свойства можно считать образец с содержанием отхода в диапазоне 20-30 % об. В случае увеличения содержания отхода в составе композита наблюдается утяжеление образца и неэффективность процесса остекловывания соединений мышьяка.

Полученный материал, благодаря своим свойствам, предназначен для уменьшения электромагнитного поля внутри экранируемых объектов и рекомендуется для внутренней облицовки безэховых камер. Изготовление композиционного материала на основе отходов арсенида галлия позволит решить экологическую задачу перевода опасных отходов в безопасную форму.

Выражаю благодарность научному руководителю проф. Казьминой О.В.

Список литературы:

1. Латыпова А.Ф. Калинин Ю.Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Т. 8. – № 6. – С. 70–76.

2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. –2012. – №S. С. 7–17.

3. Ковнеристый Ю.К. Лазарева И.Ю., Раваев А.А. М. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения: Наука, 1982. - 164 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Fe-Ti-B, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Теджетов В.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, velmurad@yandex.ru

В работе представлены результаты исследований фазово-структурного состояния нанокристаллических магнитномягких пленок сплавов тройной системы Fe-Ti-B, представляющих большой интерес для применения в современной микроэлектронике в качестве материалов для устройств магнитной записи и детекторов электромагнитного поля. Пленки для исследований были получены DC магнетронным распылением мишени, представляющей собой Fe диск, равномерно покрытый сегментами керамики TiB_2, либо TiB диск равномерно покрытый Fe чипами в газовой среде Ar, с последующим отжигом в вакууме при температурах 200, 300, 400, 500°C.

Элементный состав и морфология полученных пленок определялись методами сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп Hitachi S3400 N с приставкой Noran 7 Thermo Scientific) и оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (установка Horiba Jobin Yvon PROFILER-2). Фазово-структурное состояние (объемная доля и периоды решетки фаз a/c, размер зерна D и микродеформация в нем) изучали методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра RIGAKU Ultima IV, в геометрии Брэгга-Бретано, оснащенного графитовым монохроматором. В качестве источника использовалось излучение Cu-Kα. 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).

По результатам химического анализа (рисунок 1, табл. 1) во всех плёнках присутствуют Fe, Ti, B, O, при этом, содержание Ti и B возрастает по мере увеличения площади TiB_2 на мишени, изменяясь от 0 до 16.6 Ti и до 28.9 B ат.%, а соотношение концентрации примесей B/Ti в от 0.2 до 3.6. Содержание кислорода в пленках не превышает 3 ат.% и связано с его присутствием в вакуумной камере магнетрона (остаточное давление ~10^{-3} Па).

По результатам фазового анализа исследованные пленки можно условно разделить на три группы: однофазные нанокристаллические (при малом содержании легирующих примесей – менее 2 ат.%, либо при соотношении B/Ti≥2), многофазные нанокристаллические (при соотношении B/Ti<2) и рентгеноаморфные (при высоком содержании легирующих примесей – более 20 ат.% Ti+B).

Основой однофазных плёнок является нанокристаллическая фаза – твёрдый раствор Ti и B в α-Fe с ОЦК структурой (Таблица 1). Об образовании твердого раствора свидетельствует величина периода решетки, существенно превышающая табличное значение для фазы α-Fe (2.866 Å). При увеличении содержания Ti и B в пленках, в исходном состоянии, размер зерна ОЦК фазы уменьшается (с 45.6 до 6.5 нм), а степень пересыщения твёрдого раствора растёт (Таблица 1), что является отражением действия механизма твёрдорастворного (Ti и B) упрочнения α-Fe. Отжиг этих пленок при температурах 200-500°C приводит к обеднению ОЦК твердого раствора на основе α-Fe легирующими элементами (Ti и B), 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˚C. В нанокристаллических пленках $Fe_{72.4}Ti_{5.4}B_{19.2}O_{3.0}$ отжиг при 500°C приводит к образованию «чистого» α-Fe и фазы Fe_3B, появление которой связано с превалированием кинетического фактора над термодинамическим (прогнозирующим появление фазы TiB_2).

Фазовый состав многофазных пленок по большей части представлен основной фазой ОЦК α-Fe (D от 3.6 до 38.1 нм) и в зависимости от химического состава дополнительными нанокристаллическими (D от 4.5 до 47.8 нм) фазами α-Ti, Fe_2B, FeTi, Ti_2B_5 в количестве вплоть до 25 об.% (Таблица 1). Данные пленки характеризуются высокой термической стабильностью фазового состояния – отжиг при температурах вплоть до 500˚C практически не влияет на фазовый состав и параметры фаз.

В плёнках с наибольшим содержанием Ti и B из всех исследованных, в исходном формируется только рентгеноаморфная фаза (Таблица 1). В пленках $Fe_{80.5}Ti_{16.1}B_{3.4}$, $Fe_{72.0}Ti_{16.6}B_{8.9}O_{2.5}$ с соотношением B/Ti 0.2 и 0.5, соответственно, отжиг при 400˚C приводит к формированию двухфазной нанокристаллической структуры ОЦК α-Fe + FeTi наподобие описанной выше, которая сохраняется при температуре отжига 500˚C. При этом пленки $Fe_{54.8}Ti_{15.8}B_{27.4}O_{2.0}$ и $Fe_{54.5}Ti_{14.3}B_{28.9}O_{2.3}$ с соотношением B/Ti 1.7 и 2.0, соответственно, сохраняют аморфное состояние, сформированное при напылении при температурах отжига вплоть до 500˚C.

Таким образом изученные в работе процессы фазообразования в пленках сплавов тройной системы Fe-Ti-B являются результатом конкуренции термодинамических и кинетических факторов, превалирование которых зависит как от концентрации легирующих примесей, так и от их соотношения. По результатам работы на тройной фазовой диаграмме (рисунок 1) можно выделить

три фазовые области включающие: область образования ОЦК твердого раствора α-Fe(Ti,B) (выделена красным цветом), область многофазной структуры типа α-Fe + α-Ti/Fe_2B/FeTi/Ti_2B_5 (зеленый), область аморфной структуры.

Работа выполнена под руководством проф., д.т.н. Шефтель Е.Н., при финансовой поддержке РФФИ (18-03-00502 А).

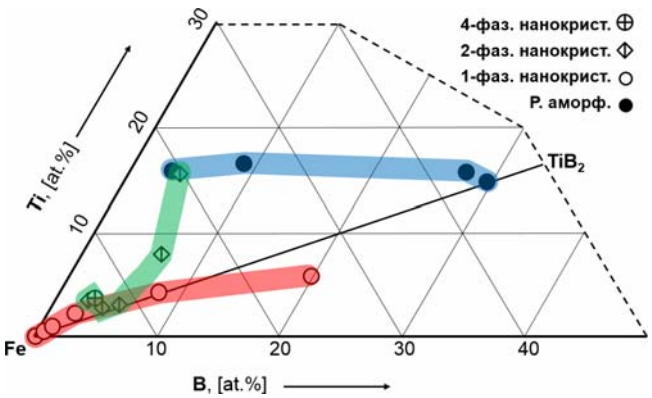


Рис. 1. Химический состав исследованных плёнок в исходном состоянии

Таблица 1 – Фазовый состав и механические свойства пленок в исходном состоянии

Химический состав, ат.%	Соотношение B/Ti	Фаза [об.%]	D, нм	a/c, Å
$Fe_{97.8}O_{2.2}$	–	α-Fe [~100]	45.6	2.872
$Fe_{97.5}Ti_{0.5}B_{0.5}O_{1.5}$	1.0	α-Fe(Ti,B) [~100]	24.4	2.879
$Fe_{96.2}Ti_{1.0}B_{1.0}O_{1.8}$	1.0	α-Fe(Ti,B) [~100]	35.5	2.879
$Fe_{94.4}Ti_{2.0}B_{1.9}O_{1.7}$	1.0	α-Fe(Ti,B) [~100]	34.1	2.885
$Fe_{87.1}Ti_{3.7}B_{7.2}O_{2.0}$	1.9	α-Fe(Ti,B) [~100]	11.9	2.889
$Fe_{72.4}Ti_{5.4}B_{19.2}O_{3.0}$	3.6	α-Fe(Ti,B) [~100]	6.5	2.934
$Fe_{90.1}Ti_{3.0}B_{4.1}O_{2.8}$	1.4	α-Fe(Ti,B) [44]	38.1	2.874
		α-Ti [16]	9.6	3.004/4.438
		Fe_2B [20]	4.7	5.053/4.205
		Ti_2B_5 [20]	15.6	3.026/13.429
$Fe_{90.6}Ti_{2.4}B_{3.2}O_{3.8}$	1.3	α-Fe [97]	26.1	2.863
		α-Ti [3]	47.8	2.936/–
$Fe_{92.2}Ti_{2.6}B_{4.1}O_{1.1}$	1.6	α-Fe [94]	16.4	2.866
		α-Ti [6]	8.6	2.944/4.745
$Fe_{90.0}Ti_{2.9}B_{5.3}O_{1.8}$	1.8	α-Fe [75]	8.2	2.863
		Fe_2B [25]	22.7	5.113/4.318
$Fe_{85.7}Ti_{7.8}B_{6.5}$	0.8	α-Fe [90]	15.6	2.868
		FeTi [10]	24.1	2.968
$Fe_{80.0}Ti_{15.7}B_{4.3}$	0.3	α-Fe(Ti,B) [77]	3.6	2.875
		FeTi [23]	4.5	2.981
$Fe_{80.5}Ti_{16.1}B_{3.4}$	0.2	рентгеноаморфная фаза		
$Fe_{72.0}Ti_{16.6}B_{8.9}O_{2.5}$	0.5	рентгеноаморфная фаза		
$Fe_{54.8}Ti_{15.8}B_{27.4}O_{2.0}$	1.7	рентгеноаморфная фаза		
$Fe_{54.5}Ti_{14.3}B_{28.9}O_{2.3}$	2.0	рентгеноаморфная фаза		

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ N_BS_I2

Титов Д.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mitytitov@gmail.com

Дисилициды переходных металлов являются потенциальными конструкционными материалами, подходящими для разработки нового сверхвысокотемпературного конструкционного материала в качестве альтернативы суперсплавам на основе Ni. Дисилицид ниобия соответствуют этим требованиям, он обладают высокой температурой плавления (T_{NbSi2} = 1950°C), низкой плотноти (5,7 г/см^3), стойкий к окислению на воздухе выше 1000°C и обладают высокой электрической

проводимостью [1,2]. Несмотря на активное исследование материалов на основе $NbSi_2$ в литературе до настоящего времени не опубликованы сведения об энергии активации процесса спекания дисилицида ниобия. Эти сведения являются полезными при оптимизации процессов изготовления требуемых деталей с контролируемым уплотнением и микроструктурной.

В работе предлставлены экспериментальные результаты процесса спекания дилатометрическим методом дисилицида ниобия, синтезированного по методу магнийтермического синтеза (ООО «Плазмотерм»). Порошок всесторонне охарактеризован: проведен гранулометрический анализ размера частиц, подтверждена фаза $NbSi_2$ с примесями Nb_5Si_3 (≤5 мас.%).

Процесс спекания дисилицидов был исследован дифференциальным термическом методом на дилатометре Dil 402C Netzsch до температуры 1450°C в токе аргона. Получены кривые непрерывной усадки компактов порошков $NbSi_2$ с исходной относительной плотностью 70% при различных скоростях нагревания - 5, 10, 20 и 30°C/мин. По данным количественного анализа кривых уплотнения образцов определена энергии активации начальной стадии спекания. Методика количественного анализа была подробно описана в статье [3,4].

Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией №33 Каргину Ю.Ф., а также Лысенкову А.С, и Коновалову А.А. за помощь в исследовании данного материала. За предоставленный порошок автор благодарит ООО «Плазмотерм».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант Мол_а 18-38-00327)Л

Литература:

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М., Силициды // М., Металлургия. 1979. С. 196

2. T.S. Verkhoglyadova, O.I. Vivchar, E.I. Gladyshevski // Poroshovaya Metall, 1966, V.5, p. 316-322

3. D.D. Titov et al Sintering activation energy $MoSi_2$-WSi_2-Si_3N_4 ceramic // 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. V.347, 012024, p. 1-7

4. Abbasian A. R., Rahimipour M. R. and Hamnabard Z. Initial sintering kinetics of lithium meta titanate at constant rates of heating // Iranian J. of Mat. Sci. and Eng. 2013, V. 10, №3, P. 44–53

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ МИКРОСФЕР ИЗ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ Н-БУТИЛАТА ТИТАНА ПОСЛЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

Челпанов В.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, vitaliy.chelpanov@gmail.com

Многие материалы на основе 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. Не малое значение подобные материалы могут найти 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, а также химическая стойкость.

В данной работе предложен простой и дешёвый метод синтеза микросфер диоксида титана, основанный на гидролизе н-бутилата титана в среде абсолютизированного этилового спирта (со дозированным содержанием воды, значительно меньшим азеотропных 4,5%). Для частиц со средним размером около 1 мкм удалось достичь среднеквадратичного отклонения размера в 8%. Во всем варьируемом диапазоне размеров частиц (~350 - 1450 нм) среднеквадратичное отклонение не превышает 20%.

Полученные микросферы после гидротермальной обработки (170°C, 2 часа) были испытаны на химическую стойкость. Изучение кислотной и щелочной устойчивости микросфер проводили в интервалах pH от 0 до 3 и от 11 до 14. Для этого брали 14 навесок по 0,001 г микросфер диоксида титана (1,2 мкм), помещали в пластиковые пробирки и заливали 15 мл раствора соляной кислоты или гидроксида натрия со значениями pH = 0,10; 0,85; 1,20; 1,64; 2,05; 2,53; 3,10; 11,0; 11,45; 12,02; 12,60; 12,92; 13,64; 14,02. Значения pH определяли при помощи pH-метра-ионметра «Эксперт-001» с использованием электрода ЭС-10604/4 и стандартного AgCl электрода сравнения. Рабочий

(линейный) диапазон измерения используемого pH-электрода 0-12 pH и растворы с pH = 12,02; 12,60; 12,92; 13,64 и 14,02 для анализа разбавляли в 10 или 100 раз.

Из каждой из 14 пробирок через 0,5, 1,5 и 21 ч (выдерживание проводили при комнатной температуре с одинаковой массой навески (0,0010-0,0013 грамм микросфер) и одинаковых условиях перемешивания) отбирали пробу объемом 4,5 мл, фильтровали через тефлоновый микропористый фильтр (размер пор 0,45 мкм) CHROMAFL Xtra PTFE-45/25. 4,5 миллилитра полученной пробы разбавляли дистиллированной водой до объема 10 мл. Далее полученные растворы исследовали на содержание в них титана при помощи масс-спектроскопии на индуктивно связанной плазме на приборе Optima 5300DV (Perkin-Elmer, США).

Проведенные измерения показали высокую устойчивость полученных микросфер после гидротермальной обработки к сильнокислым и, особенно, к сильнощелочным средам. Так в условиях кислой среды заметное растворение было выявлено лишь при значениях pH = 1,6 и меньше, в то время как при pH = 2,1 и больше, даже через 21 ч содержание ионов титана было сопоставимым с погрешностью измерений. Во всех случаях, при pH от 2 до 14, в течение 21 ч растворилось менее 0,04% массы исследуемой навески.

В щелочных средах после 21 ч нахождения в них микросфер после гидротермальной обработки обнаружить ионы титана не удалось во всем измеряемом диапазоне значений pH (11 - 14).

Можно сделать вывод, что полученные микросферы после гидротермальной обработки устойчивы при нормальных условиях к воздействию кислых и щелочных растворов в диапазоне значений pH от 2 до 14 на протяжении суток.

Выражение благодарности.

Научному руководителю к.х.н. Гаршеву А.В., а также к.т.н. Кантору М.М., к.х.н. Петухову Д.И.

РЕНТГЕНО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu^{2+}- И Ce^{3+}-ДОПИРОВАННЫХ ALON'ОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Ахмадуллина Н.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, nakhmadullina@mail.ru

Оксинитрид алюминия состава $Al_{(64+x)/3}[VAl]_{8-3x}O_{32-x}N_x$ (γ-ALON) является термодинамически стабильной при температуре выше 1600°C фазой твердого раствора со структурой шпинели в системе Al_2O_3–AlN при конц. AlN 27–40 мол.%. Допирование γ-ALON (Al_5O_6N) ионами редкоземельных элементов (**РЗЭ**) позволяет применять его в качестве люминофоров – компонентов светодиодов белого света, и материалов для создания сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений [1, 2].

Ранее комбинацией золь-гель метода и метода карботермического восстановления-азотирования нами были получены поликристаллические наноструктурированные образцы γ-AlON:Eu^{2+} и γ-AlON:Ce^{3+}, для которых в широком диапазоне концентраций допантов (0.05–3.5 ат. %) были изучены люминесцентные свойства при возбуждении импульсным катодным пучком (импульсная катодолюминесценция – ИКЛ) [3,4]. При этом было определено, что оптимальные концентрации Eu^{2+} и Ce^{3+} лежат в интервалах 0.3–0.5 и 0.05–0.2 ат. %, соответственно. Недавно нами были проведены исследования термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и рентгенолюминесценции (РЛ) для образцов с концентрациями в указанных диапазонах в расширенном диапазоне температур 8–300 К. На рис. 1 представлена морфология изучаемых образцов.

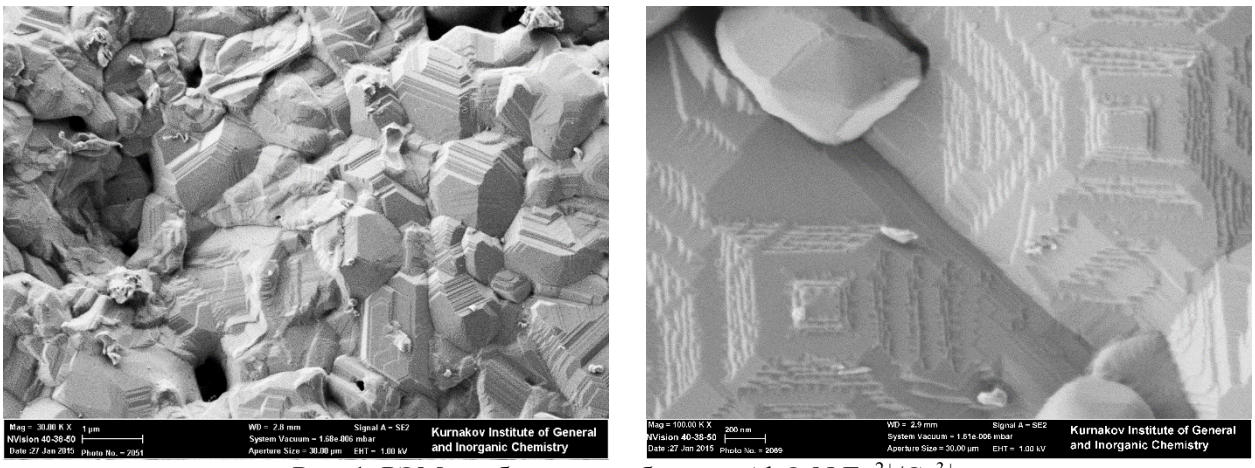


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов $Al_5O_6N:Eu^{2+}/Ce^{3+}$.

Спектры РЛ в диапазоне температур 8–300 К регистрировались с помощью монохроматора МДР-23 и ФЭУ Hamamatsu R6356HA в диапазоне длин волн 200–800 нм (6.2–1.54 эВ). Спектры нормировались на спектральную чувствительность оптического тракта установки, вычисленную посредством деления измеренного спектра свечения галогенной лампы на функцию Планка при соответствующей цветовой температуре. Кривые ТСЛ регистрировались в интегральном режиме в диапазоне длин волн 200–650 нм (1.9–6.2 эВ) с помощью ФЭУ-130 при линейном нагреве со скоростью 9 К/мин в диапазоне температур 8–300 К. Охлаждение образцов до 8 К осуществляли с использованием оптического криостата Janis SHI-4H-5.

Спектры РЛ образцов γ-ALON:Eu^{2+} и γ-ALON:Ce^{3+} характеризуются наличием широкой неэлементарной полосы свечения в диапазонах 350–750 и 310–620 нм, соответственно (рис. 2). Полоса в спектрах γ-ALON:Ce^{3+} является суперпозицией трех полос гауссовой формы с максимумами вблизи 400 (основная), 482 и 360 нм. Полосы 400 и 360 нм связаны с межконфигурационными 5*d*–4*f*-переходами в Ce^{3+} в основное состояние $^2D \rightarrow {}^2F_{5/2}$ и $^2D \rightarrow {}^2F_{7/2}$. При температуре 8 К наблюдается прямая зависимость интенсивности полосы при 482 нм от концентрации допанта, с ростом температуры относительная интенсивность побочных полос в спектре снижается. Полоса в спектрах γ-ALON:Eu^{2+} является суперпозицией двух элементарных полос с максимумами около 514 (основная) и 408 нм (полоса с максимумом около 600 нм является вспомогательной и возникает при формальном разложение как следствие низкой спектральной чувствительности установки в области $\lambda > 600$ нм). Полосы относятся к межконфигурационному 5*d*-4*f*-переходу с нижнего края возбужденного состояния $4f^65d^1$ в основное состояние $^8S_{7/2}$ в ионах Eu^{2+}. Появление двух полос указывает на наличие двух неэквивалентных позиций в кристаллической решётке Al_5O_6N, занимаемых Eu^{2+}, что подтверждается результатами измерения кинетических характеристик люминесценции этих полос свечения (рис. 2). Кривые затухания имеют сложную форму, на них выделяются быстрая экспоненциальная (до 1–1.5 мкс) и медленная гиперболическая (после 1–1.5 мкс) компоненты, при этом постоянные затухания для экспоненциальных участков кривых составляют 253 и 327 нс для полос 408 и 514 нм, соответственно. Различие времён затухания указывает на присутствие ионов Eu^{2+}, занимающих две неэквивалентные кристаллографические позиции – аналогичную картину ранее наблюдали для ионов Eu^{2+} в $LiMgPO_4$ [5].

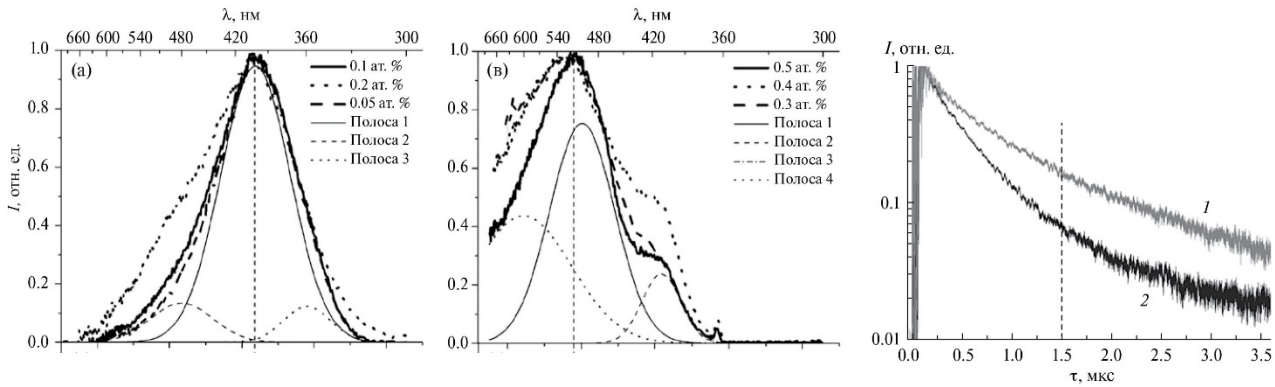


Рис. 2. Слева направо: спектры РЛ $Al_5O_6N:Ce^{3+}$ и $Al_5O_6N:Eu^{2+}$ и кривые затухания РЛ образца $Al_5O_6N:Eu^{2+}$ (0.5 ат. %) в полосах 514 (1) и 408 (2) нм.

Также нами были изучены термолюминесцентные свойства полученных образцов в диапазоне температур 8–300 К. На кривых ТСЛ образцов γ-ALON:Ce и γ-ALON:Eu (рис. 3) наблюдаются полосы сложной формы с максимумом вблизи 200 К для образцов γ-ALON:Ce и вблизи 170–180 К для образцов γ-ALON:Eu. У образцов γ-ALON:0.2Ce и γ-ALON:0.3Eu наблюдаются широкие пики ТСЛ в областях 10–60 и 20–100 К соответственно (рис. 3)

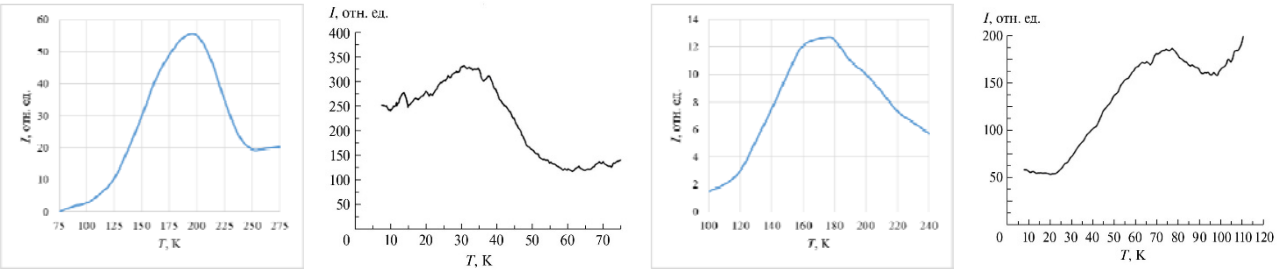


Рис. 3. Слева направо: спектры ТСЛ Al5O6N:Ce3+ (0.2 ат. %) в диапазонах температур 75–275 К и 8–100 К; спектры ТСЛ $Al_5O_6N:Eu^{2+}$ (0.3 ат. %) в диапазонах температур 75–275 К и 8–100 К.

Полосы ТСЛ хорошо аппроксимируются в рамках предположения о квазинепрерывном распределении энергетических уровней ловушек с использованием модели Хорняка–Чена (Hornyak-Chen) [6]. В рамках такой модели при условии аппроксимации минимальным количеством полос, экспериментальные кривые ТСЛ для образцов γ-ALON:Ce могут быть описаны шестью кривыми, а для образцов γ-ALON:Eu – четырьмя кривыми. Низкотемпературные пики ТСЛ могут представлять интерес для дозиметрических устройств космического базирования.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Ю.Ф. Каргину (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН) и д.ф.-м.н., проф. Б.В. Шульгину (УрФУ им. Б.Н. Ельцина) за научное руководство работой; к.ф.-м.н. А.В. Ищенко и асп. В.В. Ягодину за проведение измерений люминесценции; Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (проект № 17-03-00630_а).

Список использованной литературы:

1. Chen C.-F., et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 2. P. 424–430.
2. Zhang F., et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 083532.
3. Ахмадуллина Н.С. и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 5. С. 529–537.
4. Akhmadullina N.S., et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 286–293.
5. Zhang S., et al. // Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. Article number 235402.
6. Chen R., McKeever S.W.S. // World Scientific publishing Co. Pte. Ltd. 1997.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЗОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССОМ В РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ ТЕМПЛАТАМИ

Герасимова Т.В.
Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, t_v_gerasimova@mail.ru

Оксид алюминия является одним из перспективных материалов, используемых в различных областях промышленности. Особенно значимо его применение в качестве адсорбента и катализатора в различных процессах нефтехимии, очистки газов и др. Получение каталитически активных наноструктур с развитой системой мезопор со строго определенными геометрией, регулируемым химическим составом и функциональными свойствами является одним из приоритетных направлений современной науки. Перспективным подходом получения мезопористых материалов является темплатный золь-гель метод, основанный на протекании полиядерного гидроксокомплексообразования прекурсоров неорганических оксидов в присутствии наноразмерных шаблонов, образованных органическими молекулами. В качестве шаблонов чаще всего используют упорядоченные структуры органических мезофаз, сформированных поверхностно-активными веществами, полимерами или жидкими кристаллами в растворах. Форма и размер мезофаз

определяется различными факторами, такими как размер и концентрация образующих их молекул, pH среды, добавки электролитов, тип растворителя, температура, давление и др. Взаимодействие продуктов гидролиза прекурсоров с шаблонами определяется силами электростатической природы или образованием координационных связей с ионами металлов. Формирующиеся в результате таких взаимодействий материалы представляют собой структуры мезофаз, покрытые неорганическими оболочками. При удалении темплатов из таких гибридных материалов экстракцией в подходящий растворитель или прокаливанием образуются неорганические мезопористые структуры, форма и размер пор в которых повторяют соответствующие характеристики органических мезофаз. Гамма оксид алюминия является материалом, широко использующимся в качестве носителя каталитически активных фаз, и обладающим собственной каталитической активностью благодаря широкому диапазону как Бренстедовских, так и Льюисовских кислотно-основных свойств.

В данной работе мезоструктурированный оксид алюминия был получен золь-гель методом при температуре 70°C в растворах с различными индивидуальными темплатами (Плуроник123, полиэтиленимин, цетилтриметиламмоний хлорид) для равномерного распределения активных центров алюмината натрия. Различные концентрации алюмината натрия были введены непосредственно в псевдобемиовый гель для того, чтобы определить роль условий синтеза на текстурные характеристики получаемых материалов.

Полеченные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, а также низкотемпературной адсорбцией азота. Фотокаталитическая активность была изучена в процессе разложения красителя родамина Б в водной суспензии под действием ультрафиолета. Выявление закономерностей образования форм структуры дает возможность прогнозировать будущие текстурные свойства материалов и применить их уже для конкретного процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00808 мол_а.

Выражаю благодарность д.х.н., проф. Агафонову А.В., Ямановской И.А.

ПРЯМОЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ КОМПОЗИТАХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Григорьев Е.С.

Россия, ВУНЦ ВВС «ВВА», grigoryev_eu@mail.ru

Прямой магнитоэлектрический эффект (МЭЭ) состоит в возникновении поляризации композитного ферромагнетик – пьезоэлектрического образца под действием внешнего магнитного поля. Прямой МЭЭ характеризуется магнитоэлектрическим (МЭ) коэффициентом по напряжению α.

Поскольку прямой МЭЭ обусловлен цепочкой связей «магнитострикция – упругая деформация – пьезоэффект», а магнитострикция ферромагнетика и пьезоэффект в пьезоэлектрике зависят от температуры, то можно предположить, что эффективность МЭ преобразования мультиферроичного композита также будет изменяться с изменением температуры. На температурной зависимости коэффициента прямого МЭ преобразования для двухслойных композитов $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$ – $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ (рис. 1) наблюдается максимум коэффициента α_{31} при температуре 253 К.

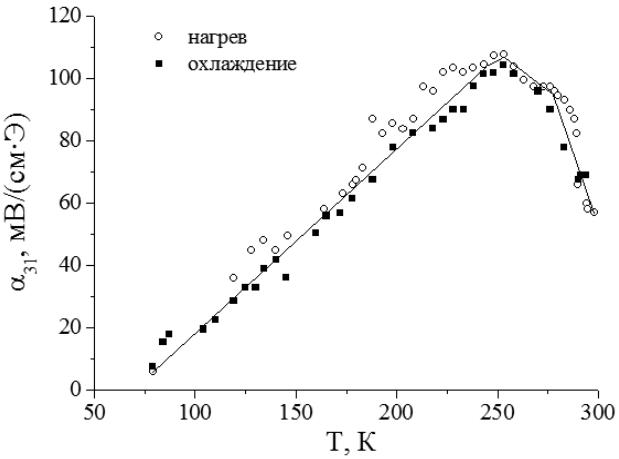


Рис. 1. Температурные зависимости МЭ коэффициента по напряжению для $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$ – $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ при нагреве и охлаждении в интервале температур 77 – 300 К в магнитных полях $H_{=}$ = 720 Э и $h_{\sim}$ = 5 Э на резонансной частоте изгибных колебаний по длине.

При циклическом нагреве – охлаждении композита $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$ – $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ пик на зависимости МЭ коэффициента по напряжению не менял своего положения и приходился на 253 К. Природа пика на рис. 1 связана с магнитной составляющей композита и исключает связь природы пика с возможным образованием во время низкотемпературных измерений конденсата влаги на поверхностях образца.

Исследования кривых намагничивания $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$ при разных температурах покали, что намагниченность магнетика с уменьшением температуры растёт до температуры жидкого азота (рис. 2), а величина α_{31} при этих же температурах уменьшается практически до нулевого значения.

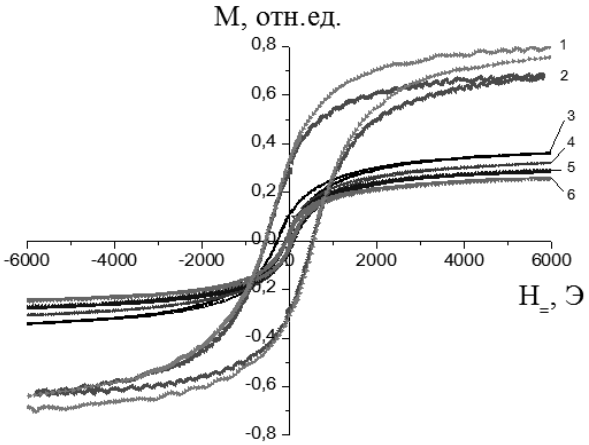


Рис. 2. Зависимости намагниченности M ферромагнетика $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$ от напряжённости постоянного магнитного поля $H_{=}$ при различных температурах.

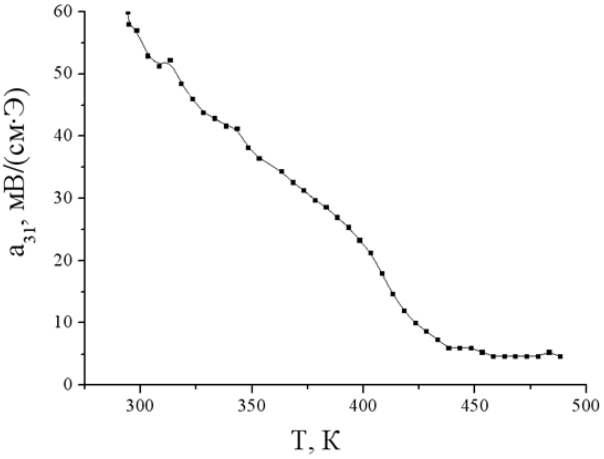


Рис. 3. Температурная зависимость МЭ коэффициента по напряжению для Tb0,12Dy0,2Fe0,68 – PbZr0,53Ti0,47O3 в интервале температур 300 – 490 К в магнитных полях H= = 720 Э и h~ = 5 Э на резонансной частоте изгибных колебаний по длине.

Результаты измерений МЭ коэффициента по напряжению α_{31} для композита $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$ – $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ в интервале температур 300 – 490 К представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, увеличение температуры приводит к ещё большему ослаблению МЭ свойств композита, что связано с деполяризацией пьезоэлектрической фазы мультиферроичного композита. О деполяризации пьезоэлектрической составляющей в образце $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$ – $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ также свидетельствует петля МЭ гистерезиса α_{31} в зависимости от напряжённости постоянного магнитного поля $H_{=}$, ширина которой уменьшается с 220 Э до 105 Э при нагревании композита от 293 К до 423 К.

Ход кривых $\alpha_{31}(T)$ качественно совпадает с температурной зависимостью коэффициента продольной магнитострикции терфенола [1]. У терфенола при температурах 240 – 270 К наблюдается максимум, природа которого связана с компенсацией магнитокристаллической анизотропии в редкоземельной подрешётке (входящие в соединение редкоземельной зоны тербия и диспрозия имеют разные знаки одноионных констант магнитокристаллической анизотропии) [1]. Следовательно, можно утверждать, что обнаруженный пик $\alpha_{31}(T)$ при температуре 253 К на рис. 1 связан с температурной зависимостью магнитострикции магнитной составляющей в композите $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$ – $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$.

Литература:

1. Влияние гидрирования на магнитные и магнитоупругие свойства соединений $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ и $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Co_2$ с компенсированной магнитной анизотропией / Г. А. Политова, И. С. Терешина, С. А. Никитин, Т. Г. Соченкова, В. Н. Вербецкий, А. А. Саламова, М. В. Макарова // ФТТ. – 2005. – Т. 47. – Вып. 10. – С. 1834 – 1838.

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ Al_2O_3 И ZrO_2

Забродина Г.С.

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

С целью создания новых наноструктурированных гибридных материалов проведено осаждение нанокристаллических покрытий оксида алюминия и оксида циркония на поверхность многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) методом осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD). В качестве прекурсоров были использованы предварительно синтезированные МУНТ с внешним диаметром от 60 до 80 нм, ацетилацетонат алюминия и ацетилацетонат циркония. Осаждение проводилось в течение 1 часа в кварцевом реакторе с системой нагревательных печей при температуре 600 °С.

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.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученные материалы содержат только фазу углеродных нанотрубок и фазу соответствующего оксида металла (Al_2O_3 или ZrO_2 в зависимости от прекурсора покрытия). Методом сканирующей электронной микроскопии определены морфологические особенности и строение гибридных материалов. При исследованиях синтезированных материалов с помощью просвечивающего электронного микроскопа был также проведен анализ структуры материала на основе микродифракционной картины рассеяния электронов на различных участках образца, что позволило подтвердить наличие в синтезированных материалах нанокристаллов Al_2O_3 или ZrO_2, осажденных на поверхности МУНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00776, «Физико-химические аспекты получения новых гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных оксидами металлов, для использования в катализе пиролиза углеводородов»).

Автор выражает благодарность Кремлеву К.В., Андрееву П.В., Вилкову И.В., Кеткову С.Ю., Объедкову А.М., Каверину Б.С., Семенову Н.М.

ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ СПЛАВА АМГ6 КЕРАМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГРАФЕНОПОДОБНЫМ УГЛЕРОДОМ

Золотая П.С.

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

Введение. Широкое использование алюминиевых сплавов в производстве современной машиностроительной техники обуславливает необходимость повышения износостойкости деталей из них. Перспективным методом является микродуговое оксидирование (МДО) с добавлением

углеродных наноматериалов различной структурной организации (ультрадисперсная алмазографитовая шихта, ультрадисперсные алмазы, фуллерены, углеродные нанотрубки, графеноподобный углерод) [1-4]. На ряду с искусственно синтезируемыми УНМ большой научно-практический интерес вызывает природный материал - шунгитовый углерод [5]. Целью настоящей работы является оценка эффективности использования шунгитового наноуглерода (ШУ) и графеноподобного углерода (ГУ) в МДО-процессе и исследование влияния его концентрации на структурообразование керамических покрытий на сплаве АМг6.

Методика эксперимента. Объектом исследования являлось оксидокерамическое покрытие, сформированное методом МДО на сплаве алюминия АМг6 (до 0.4 % Fe, до 0.4 % Si, 0.5-0.8 % Mn, 0.02-0.1 % Ti, до 0.1 % Cu, 0.0002-0.005 % Be, 5.8-6.8 % Mg, до 0.2 % Zn, 91.5-93.68 % Al). Микроплазменная обработка сплава проводилась в анодно-катодном режиме на разработанной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси установке УЭМПО в силикатно-щелочном электролите – базовом (Na_2SiO_3, KOH) и с добавками наночастиц графеноподобного углерода (ГУ) и шунгитового наноуглерода (ШУ).

Шунгитовый наноуглерод является природным аллотропом углерода многоуровневой фрактальной структуры, образующимся в результате последовательной агрегации нанолистов восстановленного оксида графена [6]. ШУ в электролитах для МДО проявляет свойства, подобные ПАВам, что является важным фактором для этого процесса.

Метод получения графеноподобного углерода основан на низкотемпературной интеркаляции графита в растворе натрия в жидком аммиаке [7]. Получаемый ГУ не содержит структурных дефектов, связанных с окислением графита, не содержит карбоксильных и фенольных групп, но в то же время имеет некоторое количество аминогрупп, придающих материалу щелочной характер, что обеспечивает устойчивость суспензий в используемых нами электролитах.

Структурно-фазовое состояние керамических покрытий (КП) 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 Cu-излучении с применением вторичной монохроматизации рентгеновского пучка. Морфология структурных составляющих образцов изучалась на микроскопе МИМ-8. Дюрометрический анализ проводился на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.20; 0.49 Н в зависимости от исследуемого участка.

Обсуждение результатов. Добавление ГУ и ШУ в электролит интенсифицирует МДО-процесс, что следует из роста толщины КП в 1.8 раза - с 170 до 300 мкм (рис. 1).

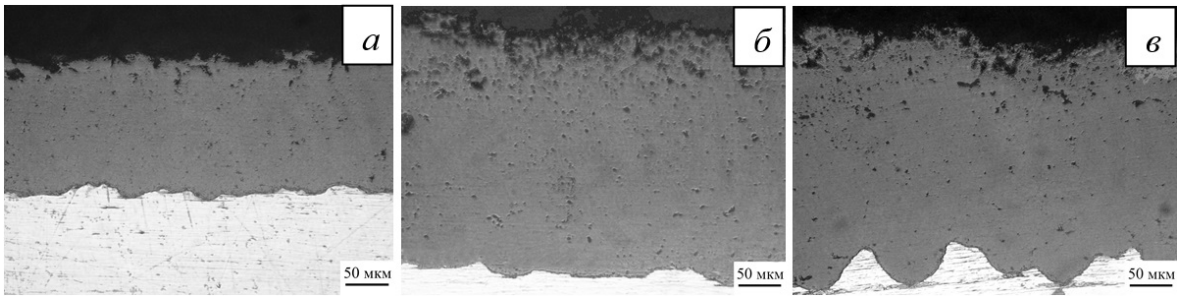


Рис. 1. Микроструктуры КП АМг6 без добавок (а), с добавлением ГУ (б) и ШУ (в)

Посредством рентгеноструктурного анализа было установлено, что фазовый состав КП АМг6 представлен оксидами: α-Al_2O_3 (корунд), γ-Al_2O_3. Для образцов с различным содержанием ШУ и ГУ был проведен сравнительный анализ содержания α-Al_2O_3 (рис. 2*а*). Модифицирование покрытия приводит к увеличению в составе КП корунда и, как следствие, к росту прочностных свойств. Показано, что на расстоянии 40-60 мкм от основы содержание корунда в КП без добавок составляет 15 %, в электролите с ГУ формируется покрытие, содержащее 23%, а с ШУ – 27% оксида α-Al_2O_3. С добавлением ГУ и ШУ достигается микротвердость H_μ=20-24 ГПа на достаточно протяженном участке керамического покрытия. В это же время в немодифицированном покрытии существует пик H_μ=21 ГПа на расстоянии 10-20 мкм от основы, а в остальном уровень микротвердости составляет 16 ГПа (рис. 2*б*). Плавное снижение микротвердости по мере приближения к поверхности покрытий различного состава объясняется увеличением пористости и содержанием низкотемпературных модификаций оксида алюминия.

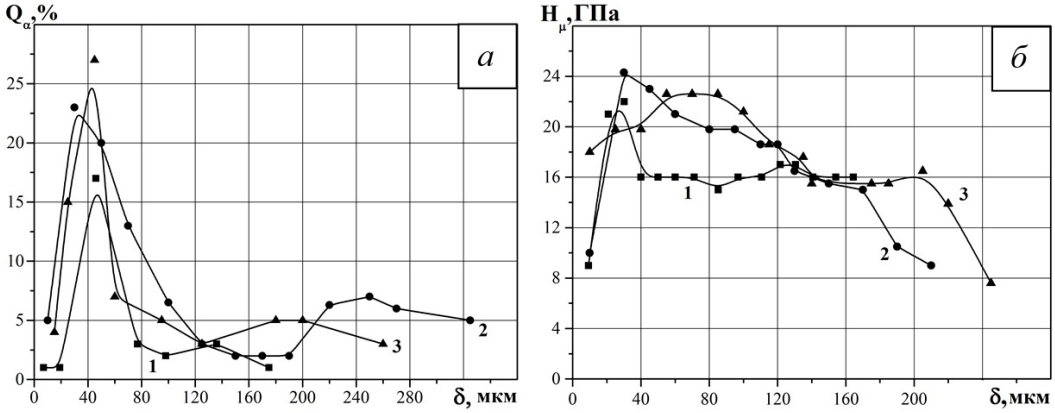


Рис. 2. Распределение содержания α-Al_2O_3 (а) и микротвердости по толщине для КП АМг6 (1 – без добавок, 2 – с добавлением ГУ, 3 – с добавлением ШУ)

Выводы. В результате проведенных исследований было выявлено, что введение добавок ГУ и ШУ в базовый электролит приводит к интенсификации процесса микродугового оксидирования на сплаве АМг6, к росту толщины КП и повышению содержания высокотемпературной модификации оксида алюминия α-Al_2O_3 в нем в 1.4-1.8 раз. Покрытия, сформированные с добавлением ШУ и ГУ также обладают высокой микротвердостью, достигающей 22-24 ГПа.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и подготовке данной работы научному руководителю, к.т.н. Комарову Александру Ивановичу.

Литература:

1. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками // П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 527 с.

2. 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.

3. 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.

4. Комаров А.И. Повышение трибомеханических свойств поршневого сплава АК12М2МГН керамическим покрытием, модифицированным графеноподобным углеродом / А.И. Комаров, В.И. Комарова, П.С. Золотая // Междунар. науч.-техн. журнал «МЕХАНИКА МАШИН, МЕХАНИЗМОВ И МАТЕРИАЛОВ». – Мн: Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, 2017. – №2(39). – с. 39-43.

5. Комаров А.И. Структура и свойства модифицированного шунгитовым наноуглеродом оксидокерамического покрытия на сплаве АК7 / Комаров А.И., Комарова В.И., Рожкова Н.Н., Золотая П.С., Романюк А.С. // Сб. науч.трудов «Актуальные вопросы машиноведения». – Мн: Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, 2017. – с. 366-368

6. Рожкова, Н.Н. Наноуглерод шунгитов – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 100 с.

7. Новиков, В.П. Низкотемпературный способ получения графена / В.П. Новиков, С.А. Кирик // Письма в "Журнал технической физики". – 2011. – Т. 37, вып. 12. – С. 44-49.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ YFeO3-CaZrO3 ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

Копейченко Е.И.

Россия, Воронежский государственный универстет, kopejchenko00@mail.ru

В последнее время пристальное внимание привлекают материалы, обладающие свойствами мультиферроиков. Они сочетают в себе различные типы «ферро» упорядочения: ферромагнитное, сегнетоэлектрическое, сегнетоэластичность. Один из типов мультиферроиков – гетерогенные магнетоэлектрики, сочетающие в себе два материала, обладающие ферромагнитными и

сегнетоэлектрическими свойствами, соответственно. Перспективным методом создания подобных магнитоэлектриков представляется золь-гель синтез, который позволяет получать наночастицы со структурой «ядро-оболочка» и отличается высокой технологичностью и нетребовательностью к оборудованию.

Наночастицы системы $YFeO_3$−$CaZrO_3$ со структурой «ядро-оболочка» представляют собой потенциальный материал со свойствами мультиферроика. В качестве метода синтеза выбран золь-гель метод с последовательным осаждением, который дает возможность обеспечить высокую гомогенность формируемых образцов, более низкую по сравнению с другими методами температуру синтеза, малый размер частиц и узкое распределение по размерам. Синтез проводился в два этапа: 1) синтез золь-гель методом синтезировали наночастицы ортоферрита иттрия, которые в дальнейшем использовали в качестве «ядра»; 2) сформированные на предыдущем этапе наночастицы диспергировали ультразвуком в воде с добавлением ПАВ, вводили раствор,содержащий необходимые ионы (Ca^{2+},ZrO^{2+}) и проводили осаждение золя в гель. Синтезированный гель сушили на воздухе и затем отжигали при температуре 1000°С в течение 120 минут.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Дрон-3), состав синтезированного нанопорошка представляет собой отдельные фазы ортоферрита иттрия и цирконата кальция (рис.1).

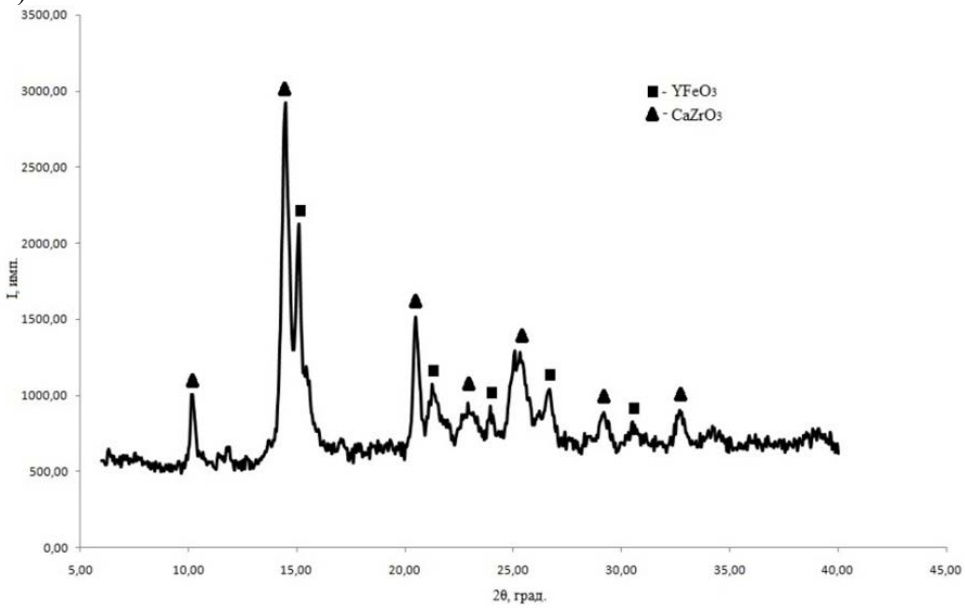


Рис.1. Рентгеновская дифрактограмма порошка номинального состава $YFeO_3$-$CaZrO_3$, синтезированного золь-гель методом, последовательное осаждение, после термического отжига при температуре 1000°С, 120 минут.

Методом ПЭМ (просвечивающий электронный микроскоп CarlZeissLibra 120) показано, что порошок состоит из отдельных крупных наночастиц, в структуре которых можно выделить «ядерную» часть и «оболочку». При этом размер «ядра» оценочно варьируется в диапазоне, давая окончательный размер от 56 до 100 нм. Размеры же «оболочки» сохраняются приблизительно одинаковыми − 8 нм. Частицы, обладающие структурой «ядро-оболочка», имеют преимущественно шарообразную форму (рис.2 а), некоторые с выростами (рис.2 б).

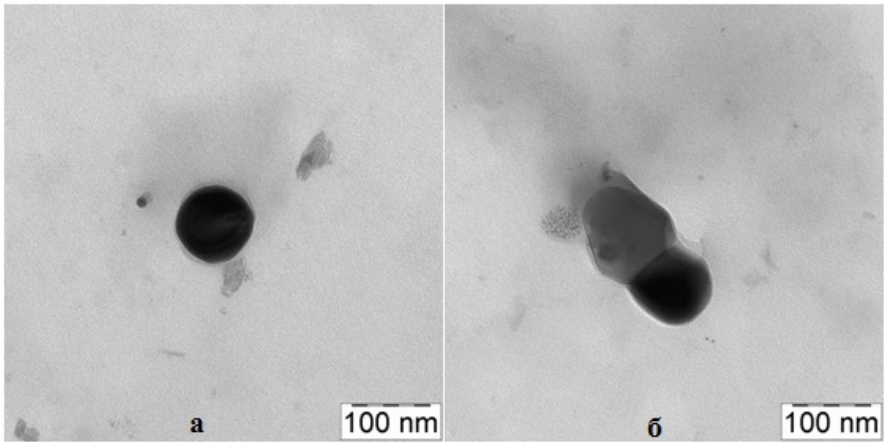


Рис.2. ПЭМ-изображение (а), (б) порошка номинального состава $YFeO_3$-$CaZrO_3$, режим термического отжига − 1000°С,120 мин.

Исследование магнитных свойств в поле 1270 кА/м при Т=100К и Т=300 К порошка $YFeO_3$-$CaZrO_3$, синтезированного в воде, показало, что значение удельной намагниченности (J) исследуемого образца уменьшается от 0.228 А·м^2/ кг (Т=100 К) до 0.135 А·м^2/ кг (Т=300 К). Величина коэрцитивной силы (Нс) при Т=100К и Т=300 К составляет 14.3 кА/м (рис.3).

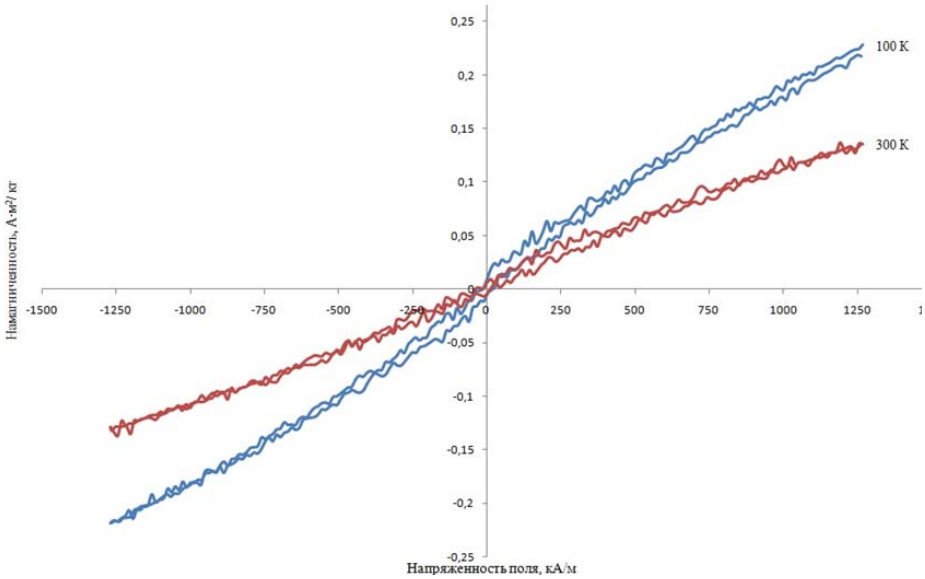


Рис. 3. Полевая зависимость намагниченности образца $YFeO_3$-$CaZrO_3$, отжиг – 1000 °С, 120 минут.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работ и обсуждении полученных результатов научному руководителю д.х.н., проф. КМИНС ВГУ Миттовой И.Я., и д.ф.-м.н., проф., зав. кафедрой магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова Перову Н.С.

Проведенные исследования выполнены на приборах ЦКП ВГУ.

ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$

Лялин Е.Д.

Россия, УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, efim.lyalin.2013@inbox.ru

Литиевые источники тока благодаря высокой удельной энергоемкости находят широкое применение для электропитания устройств различного назначения: от бытовой техники до электромобилей и военной техники. В настоящее время одним из перспективных твердых электролитов для литиевых химических источников тока является $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ), а также соединения на его основе [1,2]. LLZ обладает структурой граната и имеет две кристаллические модификации: кубическую и тетрагональную. Установлено, что проводимость кубического LLZ при

комнатной температуре составляет ~ 10^{-4} См/см, а тетрагонального - 10^{-6}-10^{-7} См/см, однако стабилизация кубической фазы не возможна без введения какого-либо допанта. Литий-ионная проводимость твердого электролита $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ составляет ~10^{-6} См/см при 25 °С. Однако в литературе показано, что при частичной замене Zr на Nb в LLZ наблюдалось увеличение проводимости [2]. Целью данной работы было исследование проводимости твердых электролитов $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в зависимости от количества введенного ниобия.

В ходе работы методом твердофазного синтеза были получены твердые электролиты $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ (x=0.2, 0.4 и 0.8). В качестве исходных материалов использовали – ZrO_2, Li_2CO_3 La_2O_3, Nb_2O_5. Исходные материалы смешивали в стехиометрическом соотношении, за исключением карбоната лития, взятого в соответствии с данными [1] с 10 % избытком. Отжиг проводили ступенчато: 900 °С (6 ч), 1200 °С (2 ч), 1250 °С (2 ч). По данным рентгенофазового анализа было установлено, что синтезированные твердые электролиты имели тетрагональную структуры и содержали небольшое количество примеси в виде $La_2Zr_2O_7$. Относительная плотность образцов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ с x=0.2, 0.4, 0.8 равна ρ=3.85, 3.9, 3.5 г/см^3, соответственно. Сопротивление полученных твердых электролитов измеряли методом электрохимического импеданса с помощью измерителя иммитанса Е7-25 (MNIPI, Беларусь) в частотном диапазоне 0,25 – 1000 кГц. Измерения проводили в интервале температур 20 – 210 °С на воздухе в двухзондовой электрохимической ячейке с серебряными электродами. В качестве электродов на торцы образцов наносили галлий-серебряную пасту. Среди исследуемых твердых электролитов наиболее высокой проводимостью обладает состав с x = 0.4, $1.7\cdot10^{-5}$ См/см при 21 °С (Рис. 1). При большем введении Nb происходило снижение электропроводности.

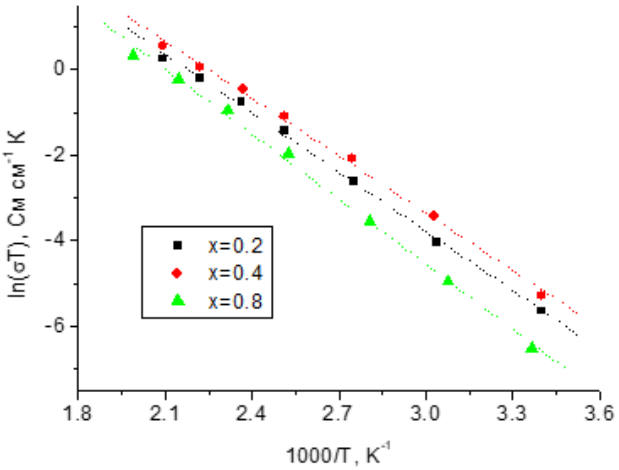


Рис. 1. Температурные зависимости общей электропроводности твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ в координатах Аррениуса.

Выражение благодарности:

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.х.н., н.с. Ильиной Е.А. (ИВТЭ УрО РАН) за ценные советы при планировании исследования и рекомендации по оформлению тезисов. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Литература:

Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. // Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 7778-7781.

Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L.S., Murugan R. // Prog. Mater. Sci. 88 (2017) 325–411.

МЕЗОПОРИСТЫЙ ДИОКСИД ТИТАНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Оводок Е.А.

Беларусь, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, ovodokea@gmail.com

Среди различных оксидных полупроводников диоксид титана является одним из наиболее перспективных фотокатализаторов из-за его химической инертности, высокой окислительной способности, не токсичности и устойчивости против фото- и химически индуцируемой коррозии [1].

Частицы диоксида титана с пористой структурой и развитой поверхностью необходимы для производства высокоэфективных фотокатализаторов. Большие усилия направлены на синтез мезопористых пленок TiO_2 и порошков с различными параметрами пор, морфологией и степенью кристалличности. Цель данной работы: синтез и исследование фотоактивного порошка TiO_2, характеризующегося высокой удельной площадью поверхности и мезопористостью.

Порошок диоксида титана был синтезирован золь-гель методом с использованием $TiCl_4$ в качестве прекурсора. Гидротированный диоксид титана был получен добавлением раствора аммиака к водному раствору $TiCl_4$ при 0 °C. Полученный осадок был переведен в концентрированный золь ультразвуковой обработкой при добавлении небольшого количества азотной кислоты в качестве стабилизатора золя. Модифицирующая добавка Pluronic F127 была введена в золь в количестве 25 и 50 мас. % по отношению к TiO_2. Далее золь был высушен лиофильной сушкой. Полученный ксерогель был прогрет при 350 °C в течении 1 ч на воздухе и затем 1 ч при 350 °C в токе кислорода. Для характеристики порошка использовали следующие методы: РФА, СЭМ, БЭТ, ДТА, ИК-спектроскопия, спектроскопия в УФ и видимой области. Фотоактивность порошков оценивали по эффективности разложения Родамина Б в суспензии под действием УФ и видимого света.

РФА и БЭТ измерения показали, что введение добавки Pluronic F127 в процессе синтеза приводит к уменьшению размеров кристаллитов TiO_2 и увеличению удельной площади поверхности и объема пор (Таблица 1.). Согласно данным БЭТ исследования, полученные порошки TiO_2 имеют мезопористую структуру.

Таблица 1. Данные РФА, удельная площадь поверхности, средний диаметр и объем пор синтезированных образцов TiO_2.

Образец	Фаза	ОКР (РФА), нм	S (БЭТ), $м^2/г$	$d_{средн}$, нм	$V_{пор}$, $см^3/г$
TiO_2	Анатаз	6.3	108.5	4.01	0.109
TiO_2 (+25% Pluronic F127)	Анатаз	5.7	134.4	4.35	0.146
TiO_2 (+50% Pluronic F127)	Анатаз	4.9	197.2	4.84	0.233

Данные ТГ исследования показывают, что потеря массы порошков прекращается при 500 °C. Таким образом, выбранные условия прогрева порошков (350 °C) позволяют частично сохранить углерод содержащие частицы в образцах, которые могут оказывать влияние на фотоактивность диоксида титана. На ИК-спектрах образцов TiO_2, полученных в присутствии Pluronic F127, наблюдаются характеристические полосы карбоксильных групп. Содержание карбоксильных групп на поверхности образцов TiO_2 возрастает с увеличением количества введенной добавки Pluronic F127. Спектры диффузного отражения показывают, что образцы TiO_2 (+25 % Pluronic F127) и TiO_2 (+50 % Pluronic F127) поглощают свет в видимой области в отличие от образца, полученного без Pluronic F127. Все синтезированные порошки TiO_2 проявляют активность в фоторазложении Родамина Б при облучении УФ светом. Образцы TiO_2, синтезированные с добавлением Pluronic F127, проявляют активность в фоторазложении Родамина Б при действии видимого света. Образец TiO_2 (+50 % Pluronic F127) характеризуется наиболее высокой фотоактивностью.

1. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Chem. Rev. 95 (1995) 735−758.

Выражение Благодарности. Работа выполнена в рамках европейской программы «HORIZON-2020» проект 645662 – SMARCOAT – H2020-MSCA-RISE-2014). Выражаю благодарность научному руководителю данного проекта к.х.н. Позняку С.К.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЗАПАСАНИЯ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В $LU_2SIO_5:CE^{3+}$ МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Подкопаев А.В.

Россия, НИИ Полюс им. М.Ф. Стельмаха, boyan.44@mail.ru

Работа является этапом исследований, выполняемых автором, целью которых является изучение механизмов эффективного запасания энергии в перспективном [1] монокристаллическом сцинтилляторе $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$(LSO) и оптико-механических эффектов, позволяющих управлять люминесцентными свойствами материалов, активированных ионами РЗЭ и переходных металлов. В данной работе методами термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и спектроскопии оптического поглощения и фотолюминесценции исследована энергетическая структура монокристаллов LSO полученных ранее [2] модифицированным методом Мусатова.

Исследования проводились на монокристаллах кубической формы, ориентированных по кристаллографическим плоскостям (110) – направление роста и (001). Спектроскопия оптического поглощения осуществлялась с использованием спектрофотометра Cary-5000 UV-VIS-NIR. Для получения спектров фотолюминесценции была задействована оригинальная методика на основе ультрафиолетового (УФ) лазера ЛТИ-345 позволяющего генерировать световые импульсы с энергией кванта $h\nu_{возб}$ = 5,83, 4,67 и 3,49 эВ. Термостимулированная люминесценция и температурная зависимость послесвечения изучались с использованием вакуумной установки на основе ВУП-5 в диапазоне температур 125÷570 К при возбуждении ртутной лампой с временами экспозиции 10, 15, 20 и 30 мин и равномерной скоростью нагрева 4,5, 6,5, 7, 8 и 10 °/мин.

По результатам спектроскопии поглощения в исследуемых образцах обнаружены примесные полосы поглощения иона активатора Ce^{3+}, соответствующие энергиям фотонов 3,47, 3,70, 4,20 и 4,69 эВ. Спектроскопия фотолюминесценции, в свою очередь демонстрирует три люминесцентные полосы, характеризующиеся энергиями фотона ~2,67, ~2,92 и ~3,11 эВ. Полученные спектральные зависимости оптического поглощения и испускания в LSO находятся в хорошем согласовании с литературными данными [3]. Кривые ТСЛ обработанные посредством аппроксимации функцией Гаусса позволили обнаружить пики при температурах 398 и 343 К, исследованные ранее в работах [4,5] и впервые пик при 295 К (Рис.1), что соответствует энергиям электронных ловушек 0.84, 0.98 и 0.73 эВ (при расчёт по формуле Урбаха), соответственно. Пики при температурах выше 400 К, упоминаемые ранее [4,5] в литературе, в исследованных кристаллах не обнаружены, поскольку имеют отношение к глубокорасположенным ловушкам, заполнение которых возможно только при использовании высокоэнергетического излучения в качестве источника возбуждения ТСЛ. Из кривых затухания послесвечения измеренных при температурах 333, 473 и 523 К, определены времена затухания послесвечения, которые составили ~1000, 440 и 390 с. Температура прекращения люминесценции LSO, рассчитанная методом интерполяции температурной зависимости времени послесвечения составила 715 К.

Полученные в работе данные характеризуют энергетическую структуру центров люминесценции в исследованных монокристаллах и позволяют построить модель запрещенной зоны LSO (Рис.2). Из спектров пропускания, поглощения и фотолюминесценции определены ширина запрещенной зоны, которая составила ~6,22 эВ, энергии поглощательных *4f–5d* и излучательных *5d–4f* переходов в ионах активатора Ce^{3+}. ТСЛ и кривые послесвечения позволяют описать положение и параметры уровней, соответствующих электронным ловушкам, локализованным вблизи центров люминесценции. Совокупность полученных данных, свидетельствует о преобладании внутрицентровых механизмов люминесценции над рекомбинационными, и позволяет утверждать, что в LSO зона проводимости практически не участвует в люминесцентных процессах, возбуждаемых УФ излучением.

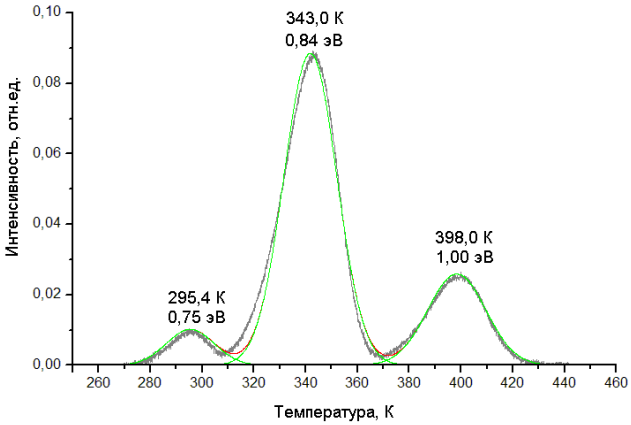


Рис. 1. Кривая ТСЛ монокристалла LSO(110), с выделенными максимумами термостимулированной люминесценции

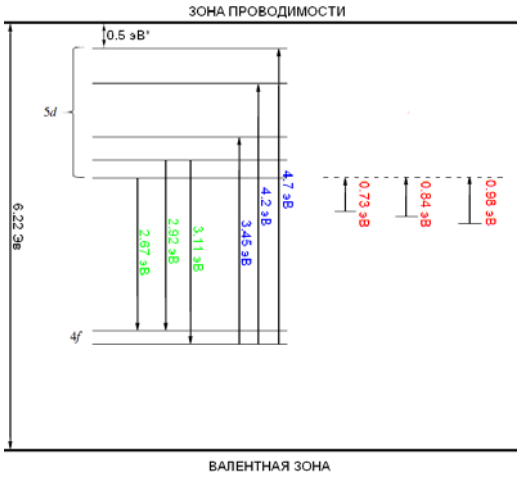


Рис. 2. Модель энергетической структуры LSO, построенная на основе полученных данных

Работа выполнена под руководством В.А. Теджетова при финансовой поддержке РФФИ 18-32-00656 мол_а (Исследование взаимосвязи оптико-люминесцентных и механических явлений, обусловленной обратимой ионизацией активатора Ce^{3+} в монокристаллах $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$).

Список литературы:

1. J. S. Huber, W.W. Moses, M.S. Andreaco et al., A LSO Scintillator Array for a PET Detector Module with Depth of Interaction Measurement // IEEE Trans. Nucl. Sci., 2001, V.48, P.684-688.

2. Л.О. Бессонова, В.М. Гармаш, М.В. Гармаш и др., Получение и исследование влияния условий выращивания на совершенство и морфологические особенности кристаллов силиката лютеция легированного церием // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 2007, № 1, С. 40-44.

3. H. Merenga, J. Anderiessen, C.W.E. Van Eijk, Position of 4f and 5d energy levels of Ce^{3+} in the band gap of CeF_3 YAG and LSO // Radiat. Meas., 1995, V.24, N.4, P.343-346.

4. Y. Chen, B. Liu, C. Shi, et al., The temperature effect of $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ luminescence // Nucl. Ins. and Meth. in Phys. Res. A, 2005, V.537, P.31–35.

5. P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A.J.J. Bos et al., Afterglow and thermoluminescence properties of $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ scintillation crystals // Journal of Physics., 1994, V.6., P.4167-4180

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ КВАНТОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ НА УФ-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LU_2SIO_5:CE^{3+}$

Сысоев А.А.

Россия, НИИ Полюс им. М.Ф. Стельмаха, leksys_misis@mail.ru

В последние два десятилетия в связи с быстрым развитием физики высоких энергий и медицины возникла потребность в тяжелых сцинтилляционных материалах, обладающих высоким сечением полного поглощения гамма-квантов, высоким квантовым выходом и быстродействием. Силикат лютеция, легированный церием $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$(LSO), является кристаллическим сцинтиллятором с крайне удачно сочетающими физическими и люминесцентными свойствами. LSO обладает высокой плотностью, большим эффективным атомным номером и квантовым выходом, что приводит к малой радиационной длине и высокой конверсионной эффективности [1]. Максимум люминесценции LSO приходится на область длин волн ~420 нм, что дает хорошее согласование со спектральной характеристикой фотоэлектронных умножителей, применяемых в настоящее время в сцинтилляционных детекторах. Потенциально этот материал способен заменить $NaI:Tl^+$, занимающий на данный момент ведущее положение среди сцинтилляционных кристаллов. Данная работа является этапом исследований, выполняемых авторами, целью которых является изучение механизмов эффективного запасания энергии в монокристаллах LSO и выявление эффектов, которые позволят управлять люминесцентными свойствами диэлектрических материалов, активированных ионами РЗЭ

и переходных металлов. В работе представлены результаты исследования спектров и кинетики фотолюминесценции LSO с учетом анизотропии и различной энергии квантов возбуждения.

Исследованные в работе монокристаллы LSO были выращены модифицированным методом Мусатова [2]. Для исследования анизотропии оптико-люминесцентных свойств были отобраны образцы цилиндрической и кубической формы, ориентированные по кристаллографическим плоскостям (110) и (001), (110), соответственно. Исследования оптических свойств проводились с использованием спектрофотометра Cary-5000 UV-VIS-NIR. Спектры оптического пропускания были преобразованы в спектры поглощения посредством закона Бугера-Ламберта-Бера. Для исследования фотолюминесцентных свойств (спектров и кинетики фотолюминесценции) была задействована оригинальная методика на основе ультрафиолетового (УФ) лазера ЛТИ-345 позволяющего генерировать световые импульсы с длинами волн 213, 266 и 355 нм ($h\nu_{возб.}$ = 5.83, 4.67 и 3.49 эВ). Все полученные оптические спектры проанализированы посредством Гаусс-анализа.

Спектры оптического пропускания и поглощения позволили определить ширину запрещенной зоны, которая в зависимости от направления составила от 6,19 до 6,26 эВ, и идентифицировать четыре примесные полосы поглощения, которые соответствуют оптическим переходам в ионах Ce^{3+} расположенных в двух кристаллографически неэквивалентных позициях Ce^{I} (при 3.47, 4.20 и 4.69 эВ) и Ce^{II} (при 3.25 эВ). Спектры фотолюминесценции, полученные при использовании разных длин волн УФ возбуждения для всех исследованных монокристаллов, демонстрируют три люминесцентные полосы, локализованные вблизи длин волн ~395, ~420 и ~460 нм, интенсивности которых существенно отличаются, как в зависимости от длины волны кванта возбуждения (Рис. 1), так и от направления поглощенных и испущенных квантов в монокристалле. Времена затухания, определенные из кривых затухания для трех полос люминесценции коррелируют с энергией возбуждающего кванта, изменяясь от ~285 мкс (при $h\nu_{возб}$ = 3.49 и 4.67 эВ) до ~685 мкс (при $h\nu_{возб.}$= 5.83 эВ, Рис. 2).

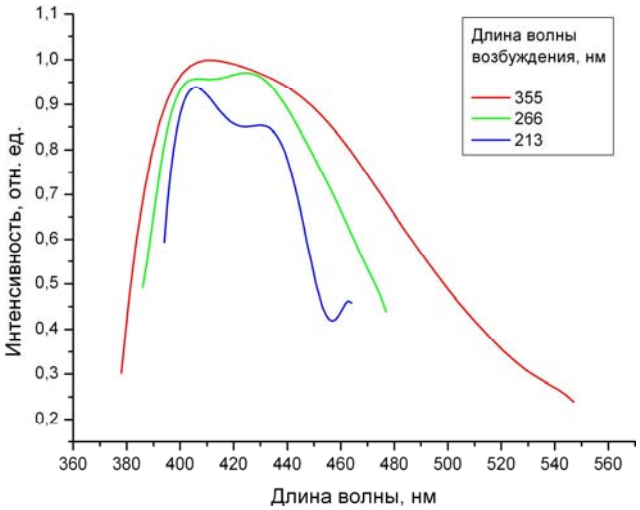


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции LSO (110), полученные при различных длинах волн кванта возбуждения

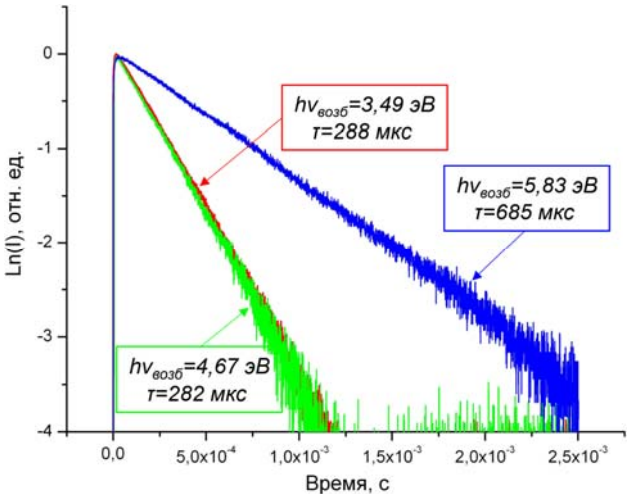


Рис. 2. Кривые затухания фотолюминесценции LSO (001), полученные при различных энергиях возбуждающего кванта и соответствующие им времена затухания

По результатам работы изучены оптико-люминесцентные свойства примесного Ce^{3+} в LSO и установлена взаимосвязь между симметрией кристаллической решетки, симметрией излучающих центров Ce^{I} и Ce^{II} и анизотропией поглощения и люминесценции. Особенности спектров и кинетики люминесценции при возбуждении квантами с наибольшим $h\nu_{возб}$ = 5,83 эВ объясняются преобладанием рекомбинационного механизма люминесценции над внутрицентровым, который сопровождается вовлечением в люминесцентный процесс электронных ловушек, локализованных вблизи зоны проводимости, приводящих к существенному увеличению времени затухания.

Работа выполнена под руководством В.А. Теджетова при финансовой поддержке РФФИ 18-32-00656 мол_а (Исследование взаимосвязи оптико-люминесцентных и механических явлений, обусловленной обратимой ионизацией активатора Ce^{3+} в монокристаллах $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$).

Список литературы:

1. Lecoq P., Korzhik, M. // IEEE Trans. Nucl. Sci., 2000, V.47, P.1311.
2. Л.О. Бессонова, В.М. Гармаш, М.В. Гармаш и др. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2007. № 1. С. 40-44.

СИНТЕЗ $Zn_{1-X}Mn_XO$ ($0 \leq X \leq 0.3$) ИЗ ФОРМИАТА $Zn_{1-X}Mn_X(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$

Сычева Н.С.
Россия, ИХТТ УрО РАН, aqua.rious@gmail.com

Исследование направлено на решение научной проблемы, связанной с созданием полупроводниковых наноматериалов на основе ZnO, используемых в качестве эффективных фотокатализаторов разложения органических соединений активных в видимом световом диапазоне. Конкретная фундаментальная задача заключается в развитии научных подходов препаративной нанохимии к созданию материалов с высокими значениями фотокаталитической активности в видимом диапазоне спектра. Использование в качестве прекурсоров формиатов $Zn_{1-x}Mn_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ приводит к формированию твердых растворов $Zn_{1-x}Mn_xO$ с высокой степенью собственной дефектности и связанной с нею расширенной областью фотоактивности.

Целью настоящего исследования является провести синтез и исследование оптических и фотокаталитических характеристик твердых растворов $Zn_{1-x}Mn_xO$, полученных термолизом прекурсоров $Zn_{1-x}Mn_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$.

Смешанный формиат $Zn_{1-x}Mn_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ получен при действии HCOOH на смеси стехиометрических количеств оксида цинка и карбоната марганца $MnCO_3$ [1]. Термолиз прекурсоров проводился на воздухе при температуре 450°С в течение 3 часов. Согласно результатам РФА полученные твердые растворы с ($x < 0.05$) имеют структуру вюрцита (табл.1). При увеличении концентрации марганца до $x = 0.05$ на дифрактограммах наблюдается образование примесной фаз на основе ZnO кубической модификации. При последующем повышении значения *x* в $Zn_{1-x}Mn_xO$ происходит образования фазы со структурой кубической шпинели вероятного состава $ZnMn_2O_4$.

Таблица 1. Рентгеноструктурные характеристики $Zn_{1-x}Mn_xO$

$Zn_{1-x}Mn_xO$	*a, Å*	*c, Å*	Основная фаза	примесь, %	*a*
$Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$	3.2497	5.2121	ZnO	-	-
$Zn_{0.975}Mn_{0.025}O$	3.2478	5.2168	ZnO	-	-
$Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$	3.2505	5.2108	67.2% вюрцит	ZnO (куб. F-4 3m) -32.8	4.5630
$Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$	3.2521	5.2095	94.9% вюрцит	ZnO (куб. F-4 3m) – 27.3 $ZnMn_2O_4$ – 5.6	4.5645 8.3800

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (JSM-6390 LA, JEOL), продукт термолиза $Zn_{1-x}Mn_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (($0 \leq x \leq 0.025$) представляет собой неструктурированные поликристаллы со средним размером частиц 10-15 нм (рис.1). По мере увеличения концентрации марганца наблюдается агломерирование частиц. Продукт термолиза $Zn_{0.7}Mn_{0.3}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ представляет собой ассоциаты в несколько десятков мкм (рис.1, б). При съемке в отраженных электронах (режим BES), исходя из гомогенного распространения рентгеновского контраста, из СЭМ снимков видно, что фаза со структурой Mn_3O_4 распределена равномерным слоем на поверхности основной вюрцитной фазы $Zn_{1-x}Mn_xO$, а не в виде отдельных включений. С целью определения влияния природы и концентрации марганца на поглощение оксида цинка были исследованы спектры поглощения образцов $Zn_{1-x}Mn_xO$, в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра. Спектры UV-Vis были записаны в диапазоне 190–800 нм на спектрометре UV-3600 (λ=310 нм) фирмы Shimadzu при использовании $BaSO_4$ как стандарта. Из рис. 2 видно, что повышение степени допирования образца марганцем до состава $Zn_{0.975}Mn_{0.025}O$, приводит к смещению края полосы оптического поглощения в низкочастотную область. Составы с концентрацией марганца выше 5% отличаются наличием поверхностного слоя со структурой Mn_3O_4, что характерно для композитного материала $Zn_{1-x}Mn_xO/Mn_3O_4$.

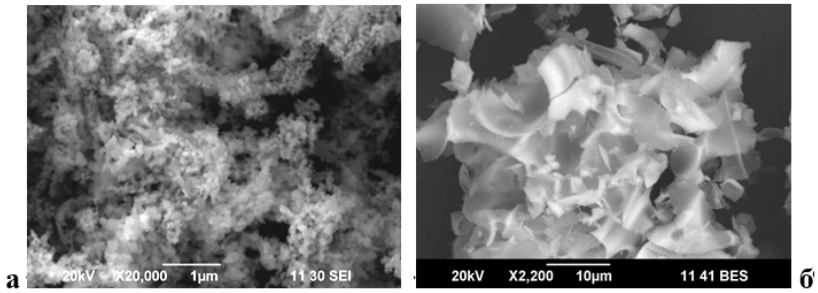


Рис. 1. СЭМ снимки продуктов термолиза $Zn_{1-x}Mn_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$: а – x = 0.01; x = 0.3

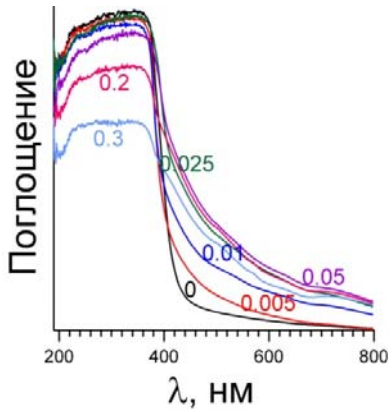


Рис. 2. UF-vis спектры $Zn_{1-x}Mn_xO$

Из анализов оптических спектров установлено, что повышение концентрации марганца как в твердых растворах на основе ZnO, так и в композитных материалах, приводит к смещению края полосы оптического поглощения видимую световую область.

Смещение края полосы оптического поглощения в длинноволновую область обычно является предпосылкой возникновения фотоактивности материалов на видимом свету. Нами получены зависимости скоростей окисления гидрохинона от состава фотокатализатора при облучении его растворов светом УФ и видимого диапазонов (табл. 2). Из полученных данных видно, что допирование марганцем повышает эффективность фотокатализаторов на основе ZnO в 6 раз при УФ излучении и в 3,5 раза на видимом свету.

Таблица 2. Значения констант скорости реакции окисления ГХ и времени полупревращения ГХ на катализаторах $Zn_{1-x}Mn_xO$

Образец	УФ		Синий свет	
	$k_s \times 10^5$, c^{-1}	τ, ч	$k_s \times 10^5$, c^{-1}	τ, ч
ГХ без катализатора	0.53	36.3	0.18	107.0
$Zn_{0,995}Mn_{0,005}O$	2.97	6.5	2.48	7.8
$Zn_{0,975}Mn_{0,025}O$	6.11	3.2	3.02	6.4
$Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$	6.15	3.1	3.44	5.6

Таким образом, показано, что термолизом $Zn_{1-x}Mn_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \le x \le 0.3$) были получены твердые растворы со структурой вюрцита и композитные материалы, проявляющие фотоактивность в реакции окисления гидрохинона не только в УФ но и видимом спектральном диапазоне. Увеличение содержания Mn в составе твердых растворов $Zn_{1-x}Mn_xO$ и композитов $Zn_{1-x}Mn_xO/Mn_3O_4$ повышает эффективность катализаторов в обоих световых диапазонах.

Автор выражает благодарность руководителю работы, к.х.н. О.И. Гырдасовой.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума УрО РАН № 18-10-3-32

1. О. И. Гырдасова, В. Н. Красильников, Е. В. Шалаева, М. В. Кузнецов, А. П. Тютюнник/ ЖНХ, 2012, том 57, № 1 с. 78–85

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ТУГОПЛАВКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ БАРОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Ткачук В.С.

Беларусь, ОХП «НИИ ИП с ОП», lab414@mail.ru

Спекание при высоких давлениях является одним из эффективных методов формирования высокоплотной мелкодисперсной структуры этих соединений без использования активирующих добавок и, следовательно, высокого уровня их физико-механических свойств, в том числе и при повышенных температурах: высокой твердости, износостойкости, термостойкости и т.д. Высокое давление самое является активатором спекания.

Одним перспективным методом получения нанопорошков является гидротермальный синтез. При этом методе суспензия, а иногда и однородный раствор, подвергаются воздействию повышенных температур (<1000 °С) и давления (<100 МПа). Комбинированное воздействие давления и температуры уменьшает свободную энергию фаз, нестабильную при обычных атмосферных условиях. Гидротермальный синтез всегда рассматривается как процесс растворения-осаждения. Взвешенные частицы находятся в растворе. Перенасыщение раствора вызывает образование ядер и рост кристаллических частиц особого размера. В качестве исходных веществ гидротермального синтеза, как правило, используются твердые пороши и свежеприготовленные гели. Порошки, изготовленные при гидротермальных процессах, обладают малыми размерами частиц и хорошей спекаемостью

Особый интерес представляет проведение гидротермального синтеза при температурах и давлениях, превышающих критические для воды (Т >374,15 °С, Р> 22,06 МПа). Уникальное свойство воды в сверхкритическом состоянии - многократно увеличивать растворимость малорастворимых (при нормальных условиях) и нелетучих неорганических (реже органических) соединений и формировать новые вещества не только в результате процессов растворения-осаждения, но и окислительно-восстановительных реакций - определяет возникновение принципиально новых технологий получения различных по свойствам материалов, в том числе наночастиц и наноструктур.

Ударно-волновые способы обработки материалов заключаются в приложении энергии взрыва к исходному сырью с целью изменения его свойств под действием высоких давлений и температур, существующих в области ударной либо детонационной волн. Известно, что динамическая или ударно-волновая обработка продуктами детонации взрывчатых веществ (ВВ) позволяет создавать высокие температуры и давления, необходимые для консолидации металлических порошков по границам частиц. Вместе с тем, правильно подобранные режимы ударного сжатия порошков могут значительно повышать физическую и химическую реакционную способность и приводить к ускоренному массопереносу. При таких уникальных условиях не только пластичные металлы, но и жесткие материалы могут быть консолидированы в монолит, а также претерпеть фазовые превращения, включая химические реакции, молекулярную декомпозицию и синтез новых фаз.

Известный способ включает воздействие давлений порядка 5-15 ГПа, достигаемых в алмазных наковальнях, и температур порядка 300-2500 К, создаваемых лазерным нагревом, на кристаллические или аморфные модификации альфа нитрида кремния (α - Si3N4) и бета нитрида кремния (β - Si3N4), а также на кристаллический кремний и полиорганические соединения, содержащие Si3N4 (силазаны), в течение 2-5 минут в атмосфере азота. Кубический нитрид кремния γ - Si3N4 соответствует структуре шпинели с пространственной группой Fd-3m; параметр кристаллической решетки а=0.765-0.775 нм, плотность около 4.0 г/см3, которая на 25% выше, чем у α - Si3N4 или β - Si3N4.

Разновидностью ударно-волнового синтеза является детонационный синтез, при котором исходный материал смешивается непосредственно с ВВ, подвергаясь действию высоких давлений и температур, характерных для детонационной волны.

Синтез в ампуле сохранения предполагает отсутствие непосредственного контакта подвергающегося обработке материала с продуктами детонации ВВ, для чего образец материала заключается в герметичную ампулу, как правило, металлическую.

В настоящее время с применением ударно-волнового синтеза удается достигнуть целого ряда уникальных свойств материалов и решить различные технологические задачи:

— сохранение мелкозернистой кристаллической структуры изделий из металлов и керамики, которая определяет их механические свойства;

— применение высокой скорости охлаждения обработанных изделий и возможность применения закалки, достигаемых высокой теплопроводностью газа, находящегося под высоким давлением;

— исключение неоднородности отливок, возникающей при обычном литье и вызванной диффундированием слоев изделий в связи большой продолжительностью их остывания;

— удаление усадки и внутренних трещин, образующихся в процессе остывания металла;

— удаление пористости металлов, в том числе вблизи поверхности отливок, что существенно улучшает качество механически обработанной поверхности, придает улучшенную износостойкость и понижает трение в процессе эксплуатации деталей;

— сообщение металлам свойств, ранее получаемых только при их деформационной обработке;

— улучшение сопротивления газовому давлению в местах сварки, уменьшение числа центров, инициирующих коррозию;

— удаление микротрещин, появляющихся при восстановительной сварке, например, при восстановлении лопаток для турбин.

Благодарность: Микулич Д.А., Семашко В.В.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $Na_{1+x}V_3O_8$

Щелканова М.С.

Россия, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, shchelkanova.mariya@mail.ru

Разработка натриевых источников тока в настоящее время является актуальной проблемой ввиду растущих промышленных и бытовых нужд в батареях высокой удельной мощности и энергоемкости, имеющих значительно меньшую себестоимость по сравнению с литиевыми и литий-ионными устройствами. Основные потребители таких батарей – энергетика и электротранспорт. Одной из задач, стоящей при создании натриевых и натрий-ионных химических источников тока (ХИТ), является создание высокоэффективных катодных материалов, имеющих высокую интеркаляционную емкость по натрию.

Согласно литературным данным, натрий-ионные ХИТ с катодом из ванадата NaV_3O_8 показывают неплохие удельные энергетические характеристики (150 А·ч/г) [1]. Тенденция последнего времени – это получение катодных материалов с наноструктурой. Авторы работ [2, 3] отмечают, что использование наноструктурированного катодного материала улучшает его электрохимические характеристики. Поэтому представляет интерес получить наноструктурированный натрий ванадиевый оксид и исследовать его физико-химические свойства в широком температурном интервале, предполагая использование такого катода и при повышенных температурах в полностью твердофазных ХИТ.

Для синтеза натрий-ванадиевого оксида NaV_3O_8 применяли растворный метод. Стехиометрические количества Na_2CO_3 и NH_4VO_3 растворяли в дистиллированной воде при перемешивании и нагревании и выпаривали досуха. Полученный осадок выдерживали при 400°С. Рентгенограмма материала соответствовала штрих-дифрактограмме для стандарта NaV_3O_8 картотеки PDF2 № 28-1117 (моноклинная структура). На изображении РЭМ (рис.1) видно, что материал, полученный предложенным методом, представляет собой однородный тонкодисперсный порошок со средним размером частиц около 100 нм.

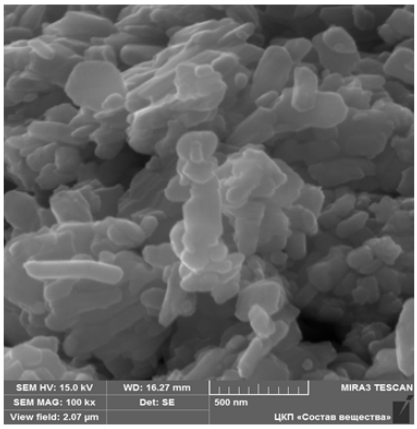


Рис. 1. Микрофотография РЭМ образца NaV_3O_8

Согласно результатам термического анализа (рис.2), синтезированное соединение при температурах до 570°С термически стабильно: пики на кривой ДСК, связанные с фазовыми переходами отсутствуют. Выше 570 °С на кривой ДСК наблюдается ярко выраженный эндотермический эффект, связанный с плавлением ванадата. Небольшая убыль массы, имеющая место на протяжении всего исследованного температурного интервала, может быть связана с потерей кислорода вследствие частичного восстановления $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ [4].

Путем анализа спектров рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) можно установить состав поверхности материала и валентное состояние элементов. Количество ванадия в

разных степенях окисления, рассчитанное на основе площади пиков спектров РФЭС, составило V^{4+} = 5 %, V^{5+}= 95%. Присутствие в образце ионов V^{4+} обеспечивает достаточно высокую электронную проводимость, наличие которой необходимо для материалов, применяемых в качестве катодов литий-ионных источников тока.

Величину электронной проводимости определяли на постоянном токе с блокирующими платиновыми электродами при напряжении 20 - 40 мВ в интервале температур 20-200º С. Температурная зависимость электронной составляющей проводимости приведена на рис. 3. Как видно, зависимость $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ линейна и подчиняется закону Аррениуса, энергия активации электропроводности равна 17 кДж/моль.

Полученная наноструктурированная бронза NaV_3O_8 обладает высокой электронной проводимостью (~ 10^{-2} См/см при 25º С) и термической стабильностью в интервале температур 30-570 ºС и представляется перспективным катодным материалом для натриевых и натрий-ионных ХИТ с жидким апротонным или твердым электролитом.

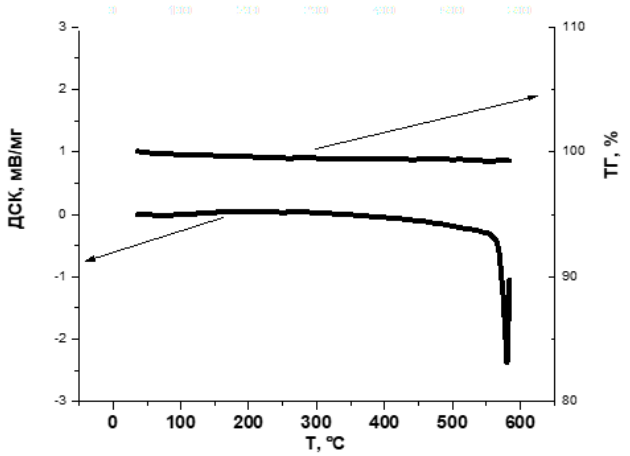


Рис. 2. Кривые ДСК и ТГ натрий-ванадиевого оксида NaV_3O_8.

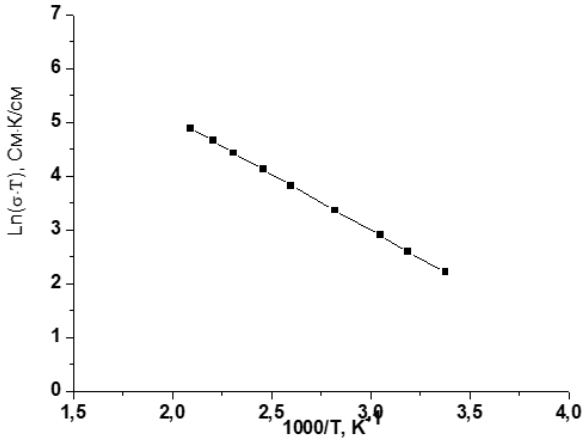


Рис. 3. Зависимость электронной составляющей проводимости от обратной температуры для NaV_3O_8

Благодарности:

Автор благодарит д.х.н. Шехтмана Г.Ш. за помощь при постановке эксперимента и обсуждении результатов и центр коллективного пользования «Состав вещества» на базе ИВТЭ УрО РАН за оказание аналитической поддержки исследования.

Литература:

1. Hanna He, Guanhua Jin et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 3563-.3570.
2. Shi Q, Hu R, Zeng M, Dai M, Zhu M // Electrochimica Acta. 2011. V.56. 9329-9336.
3. Xu HY, Wang H et al. // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. 349-353.
4. Слободин Б.В. Ванадаты s-элементов. Екатеринбург: УрО РАН. 2008. с.133.

ДВУХСТАДИЙНОЕ СПЕКАНИЕ ДИОКСИДЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ

Антонова О.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, osantonova@yandex.ru

Диоксидциркониевая керамика благодаря высоким значениям своих прочностных характеристик широко применяется в качестве особо ответственных элементов конструкций для машиностроения и авиакосмической техники. Также, из нее изготавливают медицинские инструменты и имплантаты, что объясняется ее высокой химической стойкостью и износостойкостью.

Одним из основных условий для получения наноразмерной плотной керамики является максимальное снижение скорости рекристаллизационного процесса при спекании. Для чего следует уменьшить температуру и время спекания. Одним из известных методов, соответствующих данному

требованию, является спекание керамики в высокочастотных волнах. В настоящее время получило широкое распространение СВЧ-спекание оксидных керамических материалов, при этом возможно снизить температуру спекания на 200-300 °С и получить мелкокристаллическую структуру. Можно предположить, что процесс спекания будет интенсифицироваться с использованием более коротковолновых излучений. Однако подобные исследования в литературе не известны.

Целью настоящей работы было установление влияния γ-излучения и количества стабилизирующей добавки Y_2O_3 на фазовый состав, линейную усадку и прочность ZrO_2-керамики, спеченной при пониженной температуре.

Порошки ZrO_2, содержащие стабилизирующую добавку Y_2O_3 в количестве 0, 2, 3 мол.% получали осаждением из растворов солей $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $YCl_3 \cdot 6H_2O$. В качестве осадителя применяли 9 %-ный водный раствор аммиака. После осаждения полученный осадок сушили при 80-120 °С и затем прокаливали при 600-650 °С. Порошки ZrO_2 были скомпактированы в балочки размером 40x4x4 мм при давлении 100 МПа. Все образцы подверглись термообработке при температуре 800 °С. Операция предварительного спекания проводилась с целью упрочнения материалов перед процедурой γ-облучения. В результате были получены пористые керамические образцы, из которых часть подвергалась γ-облучению (источник ^{60}Co, мощность поглощенной дозы 0,22 Гр/с по ферросульфатному дозиметру) в течение 7 суток (поглощенная доза облучения 133,0 кГр) и 17 суток (поглощенная доза облучения 323,1 кГр), часть выделили в контрольную группу необлученных материалов. После этого все образцы подвергались повторной термической обработке при 1250 °С. Облученные и контрольные образцы после каждой операции были исследованы методом рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-6000).

Было выявлено, что гамма-облучение способствует спеканию и снижению количества моноклинной модификации ZrO_2. При температуре спекания 1250 °С получена керамика ZrO_2 – 3 мол.% Y_2O_3 с прочностью 225 МПа, что в 1,5 раза выше прочности керамики, полученной без операции облучения.

Автор выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН Баринову С.М., к.т.н. Смирнову В.В., к.т.н. Гольдберг М.А., Кочанову Г.П., Хайрутдиновой Д.Р., к.х.н. Занину А.А. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), а также всему коллективу лаборатории № 20 ИМЕТ РАН за помощь и поддержку в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых кандидатов наук МК-5661.2018.8, программы Президиума РАН № 34П.

Список литературы:

1. Hemeda O.M., El-Saadawy M. Effect of Gamma Irradiation on the Structural Properties and Diffusion Coefficient in Co–Zn Ferrite // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 256. P. 63–68. 5.

2. Weber W.J. Ewing R. C., Catlow C. R. A., Diaz de la Rubia T., Hobbs L. W., Kinoshita C., Matzke H., Motta A. T., Nastasi M. // J. Mater. Res. 1998. V. 13. № 6. P. 1434 – 1484

3. Ahmed M.A., Ateia E., Salem F.M. // J Mater Sci 2007. № 42. P. 3651–3660

4. Smirnov V. V., Kochanov G. P., Antonova O. S., Shvorneva L. I., & Barinov S. M. Effect of γ-irradiation on sintering of fluorohydroxyapatite ceramics //Doklady Chemistry. – SP MAIK Nauka/Interperiodica, 2012. – Т. 446. – №. 1. – С. 193-195.

5. Smirnov, V. V., Antonova, O. S., Kochanov, G. P., Smetannikov, Y. V., Khairutdinova, D. R., Shvorneva, L. I., & Barinov, S. M. Effect of gamma irradiation on the phase composition of ZrO_2-based ceramic materials //Inorganic Materials. – 2016. – Т. 52. – №. 12. – С. 1297-1300.

КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ ФОСФАТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕМЕНТЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Ибрагимбеков М. К.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, magomed1408@mail.ru

Кальцийфосфатные материалы (КФ) перспективны для реконструктивной хирургии в качестве материала, заполняющего костную ткань. Кальцийфосфатные цементы (КФЦ) характеризуются преимуществами по сравнению с КФ керамикой благодаря способности к самостоятельному схватыванию in vivo, формуемости и инжектируемости. Эти материалы широко применяются в ортопедии и стоматологии для заполнения пустот, установки имплантов, соединения фрагментов

тканей и в качестве систем для доставки лекарственных средств. Известно, что фосфатномагниевые цементы характеризуются высокой прочностью, повышенной скоростью биорезорбции, но при этом не содержат кальций, необходимый для регенерации костной ткани [1]. Создание материалов, содержащих в своем составе и фосфаты магния, и фосфаты кальция позволит нивелировать недостатки обеих систем и получить высокопрочные, биосовместимые биорезорбируемые костные цементы.

При этом магний участвует в большинстве физиологических процессов, происходящих в организме человека, выполняя роль регулирующего фактора [2]. До 60% общего количества магния в организме находится в костной ткани [3].

Целью данной работы было создание новых кальций-магний фосфатных композиционных цементных материалов (КМФЦ). Синтез порошковой фазы цементных материалов проводили соосаждением из водных растворов при соотношении (Ca+Mg)/P=2, в качестве цементной жидкости использовали раствор фосфата натрия. В ходе выполнения работы было установлено, что схватившиеся и затвердевшие цементные материалы состояли из смешенных трехкальциевых и трехмагниевых фосфатов. Присутствие в цементных материалах оксида магния приводит к снижению времени схватывания, увеличению механических свойств. Для установления влияния оксида магния на биологические свойства необходимы дальнейшие исследования, но первые результаты поведения материалов in vitro свидетельствуют о позитивных трендах.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 16-13-00123.

Автор работы выражает глубокую благодарность к.т.н. Гольдберг М.А., 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.

Список литературы:

1. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины //Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – №. 1. – С. 15-32

2. M. Kakei, H. Nakahara, N. Tamura, H. Itoh, M. Kumegawa, ANN ANAT.,1997, 179(4), 311.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Ткачук В.С.

Беларусь, ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством» ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАНБ, v.tkachuk@tut.by

Цель исследования – установить влияние дисперсности и типа исходного порошка алюминия на скорость реакции сверхкритического водного окисления, чистоту, кристалличность, фазовый состав получаемых гидроксидов и оксидов алюминия

Рентгенофазовым и электромикроскопическим методом исследования твердых продуктов окисления в условиях гидротермального синтеза при повышенных температурах и давлениях показано влияние дисперсности и типа исходного порошка алюминия на чистоту, кристалличность, фазовый состав получаемых гидроксидов и оксидов алюминия.

При сверхкритических параметрах воды ($T_{кр}$=374,2°С, $P_{кр}$=217,6 атм.) почти полностью разрушаются водородные связи и молекулы воды не проявляют взаимосвязанности. Из полярной жидкости вода превращается в неполярную среду, скорость диффузии возрастает, а ее окисляющая способность резко увеличивается. В водных средах при сверхкритических параметрах состояния коэффициенты диффузии очень велики, а сопротивление массообмену практически отсутствует, так что обеспечиваются все условия для быстрого протекания реакций. Скорость реакций при сверхкритических параметрах водной среды соизмерима со скоростью аналогичных реакций при горении топлив на воздухе с температурой во фронте горения 2300-2800 К. При высокотемпературном сжигании в воздушных средах образуется большое количество оксидов азота, требующих нейтрализации, в то время как при сжигании в водных средах оксиды азота практически не образуются.

Полнота химических превращений и их высокие скорости (менее минуты) связаны как с уникальными свойствами сверхкритической воды, так и с тем, что реакции протекают в условиях молекулярной дисперсности реагентов, находящихся в гомогенном высокотемпературном флюиде невысокой плотности. Реакции окисления экзотермичны, что позволяет эффективно использовать

тепло самих реакций как для поддержания температурного режима процесса, так и для компенсации энергозатрат на разогрев реагентов.

Определяющими и наиболее сложными для осуществления являются процессы подачи суспензии и процесс окисления алюминия в реакторе.

Процесс подачи суспензии мелкодисперсного порошка алюминия с водой осложняется тем, что его необходимо производить под высоким давлением, которое должно быть больше суммы давления в реакторе и перепада давления на распылительном устройстве.

В реакторе-генераторе водорода (ключевой технологической операцией всего процесса гидроксидов алюминия) одновременно происходит образование как газообразных продуктов реакции (водорода, паров воды), так и твердых продуктов реакции – гидроксидов алюминия.

Следует отметить, что скорость реакции и выделяемое при этом тепло влияет на получаемые в реакторе давление пароводяной смеси и температуру, которые, в свою очередь, влияют на эффективную скорость окисления алюминия. Указанная обратная связь и определяет сопряженность теплофизических и физико-химических процессов.

В реакторе для создания условий, при которых проходит реакция окисления алюминия, предварительно путем нагрева залитой в него в определенном в определенном количестве воды создается давление насыщенных паров. Далее в реактор с определенным расходом подается суспензия порошка алюминия с водой [1].

Эксперименты проводились в режиме подачи алюмоводяной суспензии и проведения реакции в реакторе с последующим отводом паро-водородной смеси и бемита с водой через нижний клапан. В таком режиме реакция алюминия проходит в закрытом реакторе (процесс V=const) с нарастанием в нем давления в результате испарения воды, на которое расходуется практически полностью вся теплота реакции.

В работе использовали порошки алюминия производства ООО «СУАЛ-ПМ» и дистиллированную воду (ГОСТ 6709 - 72):

На рис. 2 представлены структуры исходных порошков АСД-4 и АСД-6, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

а б

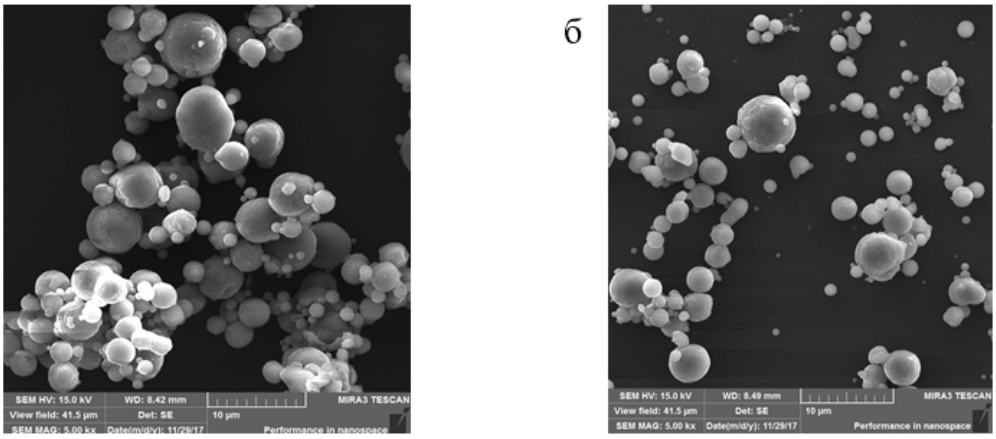


Рис. 2. Микроструктура исходных порошков: а – АСД – 6 (×5000); б – АСД – 4 (×5000)

Эксперименты проводили при соотношении алюминия к воде в суспензии 1÷6 - 1÷8, температуре и давлении в реакторе соответственно 260 – 360 ºС и 10 – 20 МПа. Суспензия порошка алюминия с водой готовилась в смесителе с механической мешалкой. Внутри реактора по завершении подачи суспензии алюминия образовывались две фазы воды: пар и жидкость.

В таблице 3 приведены установленные значения суммарного времени выдержки продуктов реакции после завершения подачи исходной суспензии реагентов в реактор, необходимого для окончательного окисления частиц алюминия и полной кристаллизации бемита для различных порошков алюминия [2].

Таблица 3 – Время выдержки для различных марок алюминия

Марка алюминия	Время выдержки, с
АСД-6	110
АСД-4	320

Это связано с тем, что размер частиц у порошка алюминия АСД-6 меньше, следовательно, удельная поверхность больше и частицы порошка активнее окисляются водой.

В данном исследовании показано влияние дисперсности и типа исходного порошка алюминия на чистоту, фазовый состав получаемых гидроксидов и оксидов алюминия.

В результате реакции гидротермального окисления порошков алюминия получился порошок, состоящий из агломератов частиц сферической формы (см. рис. 3). По данным рентгено-фазного анализа данный порошок является порошком бемита (рис. 4).

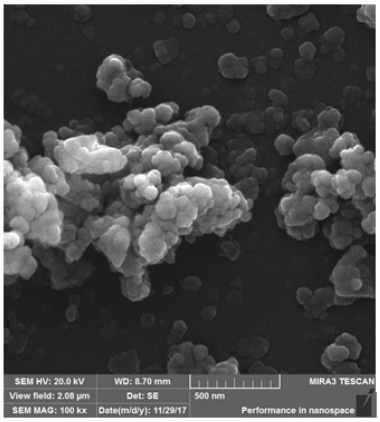


Рис. 3. Микроструктура порошка, полученного в результате гидротермального синтеза (□1000)

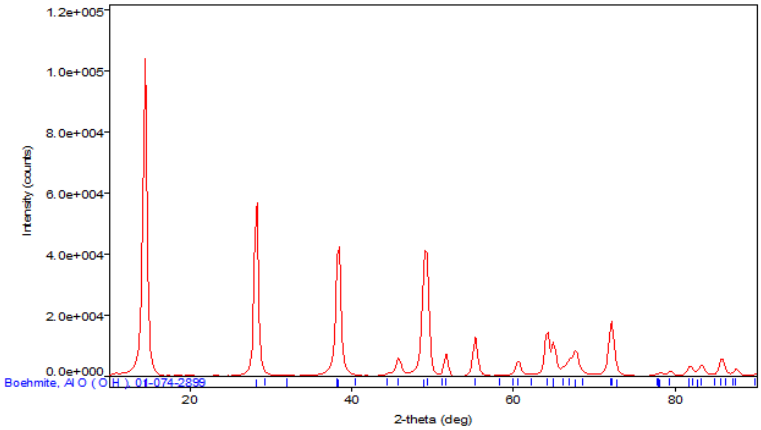


Рис. 4. Дифрактограмма полученного порошка.

Автор выражает благодарность научному руководителю Судник Ларисе Владимировне за консультацию по теме данного исследования.

Список литературы:

1. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. / П.А. Витязь [и др.] – Минск: Беларус. навука, 2010 – 183 с.

2. Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода: пат. RU 2278077 / Берш А.В., Иванов Ю.Л., Мазалов Ю.А., Глухов А.В., Трубачев О.А. - Опубл. 20.06.2006.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОДНОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ

Огарков А.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ogarkov_al@rambler.ru

Впервые реализован процесс полной нитридизации образцов проката из циркония в атмосфере азота при температурах ниже и выше температуры перитектики. Экспериментально показана возможность синтеза в одностадийном технологическом процессе плотной керамики заданной формы на основе нитрида циркония или композитов: твердый раствор (ядро) – нитрид циркония (оболочка); металл – твердый раствор – нитрид циркония.

Общая закономерность кинетики нитридизации – двухстадийный характер процесса: на первой стадии он аппроксимируется экспоненциально зависимостью прироста массы от времени (с образованием твердого раствора и фазы нитрида металла), на второй – линейной зависимостью (насыщение нитрида металла азотом).

В области температур выше температуры перитектики в результате полной нитридизации формируется слоистая микроструктура нитрида циркония: внешний слой (оболочка) образован кристаллитами размером в несколько десятком мкм, внутренний – с меньшим размером зерен нитрида (ядро). Особенности зеренной субструктуры отражают две стадии образования нитрида циркония: первая – процесс твердофазной эндотаксии в пределах крупных зерен металла, что проявляется в наследовании нитридом текстуры исходных образцов металла; на второй реализуется процесс автоэпитаксии нитрида из жидкой твердорастворной фазы, а также происходит

множественное неориентированное зарождение нитридной фазы при достижении соответствующей концентрации азота (более 30%).

Методом ПЭМ высокого разрешение установлено, что внутризеренной структуре нитрида характерна высокая плотность дислокаций (5×10^{11} см$^{-2}$). Несмотря на высокие температуры процесса нитридизации, полигонизация не происходит; сохраняется "дислокационное наноструктурирование" в объеме кристаллитов, выявляемых в условиях амплитудного (деформационного) контраста.

Твердости синтезированных образцов керамики соответствует твердости монокристаллических образцов.

Облучение высокоэнергетическими ионами ксенона не приводит к изменению зеренной субструктуры керамики.

Автор выражает благодарность академику РАН Солнцеву К.А., к.т.н. Чернявскому А.С., к.х.н. Шевцову С.В., к.х.н. Ковалеву И.А., к.т.н. Шокодько А.В., к.т.н. Просвирнину Д.В. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва), академику РАН Иевлеву В.М. (Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва) и к.ф.-м.н. Канныкину С.В. (Воронежский государственный университет, г. Воронеж) 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).

СЕКЦИЯ 4 «БИОМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ»

ЛИЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИСАХАРИДОВ НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Багаева А.Н

Россия, Башкирский Государственный Университет, nastifanka@mail.ru

В настоящее время одним из актуальных направлений в химии полимерных материалов является создание эффективных пленочных покрытий на раны и ожоги. Такие покрытия должны отвечать ряду требований, а именно биосовместимостью с тканями человека, способность к биоразложению, хорошая влагопоглощающая способность и т.д.

Одно из важнейших свойств, определяющее качество полимерной пленки, является ее деформационно-прочностные характеристики, такие как значения разрывного напряжения, разрывного удлинения, а также значения модуля Юнга.

В данной работе проведен сравнительный анализ деформационно - прочностных характеристик пленочных образцов полисахаридов разной толщины.

Из большого многообразия защитных покрытий, согласно литературным источникам, для этой цели наиболее подходящими являются пленки, полученные из биосовместимых природных или искусственных полимеров. В качестве объекта исследования были выбраны хитозан, натриевая соль сукцинамида хитозана и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы -ß производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково, Россия).

Пленки из предварительно приготовленного раствора полимера формировались на поверхности чашки Петри методом полива. Толщина пленок контролировалась толщиномером с точностью до 0,01 мм.

Для исследования физико-механических свойств пленок полисахаридов использовали универсальную разрывную машину AGS-10 kNG “Trapezium-X” марки «Shimadzu», оснащенной программой «PlasticTensileTest», (длина образца – 20 мм, ширина – 20 мм, толщина – 0,1 мм, скорость растяжения – 1 мм/мин). Разрушающее напряжение (σ) устанавливали с учетом площади поперечного сечения образца, выбранного для проведения испытания, и выражали в МПа. Удлинение при разрыве (ε) находили с учетом первоначальной длины образца пленки, отобранного для испытания, выраженной в процентах. Значения относительного удлинения при разрыве и разрывного напряжения были средним арифметическим для трех параллельных измерений.

На рисунке 1 представлены типичные кривые зависимости напряжения-деформация для пленочных образцов изучаемых полимеров, сформированных из раствора в воде (КМЦ и СХТЗ) и 1% уксусной кислоте (ХТЗ). По рисунку мы можем охарактеризовать ХТЗ как типичный полимер, находящийся в стеклообразном состоянии и претерпевающий хрупкое разрушение при комнатной температуре. СХТЗ и КМЦ отличны от ХТЗ и проявляют вынужденно-эластическую деформацию.

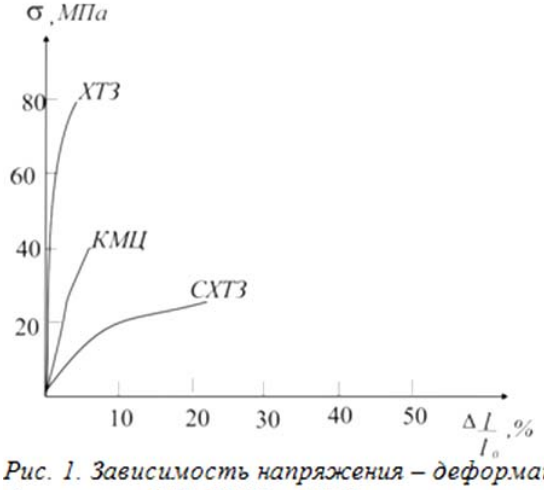


Рис. 1. Зависимость напряжения – деформация для пленок ХТЗ, КМЦ и СХТЗ, полученных из 1% растворов. Толщина пленки составляла 0,1, 0,092 и 0,09 мм, соответственно.

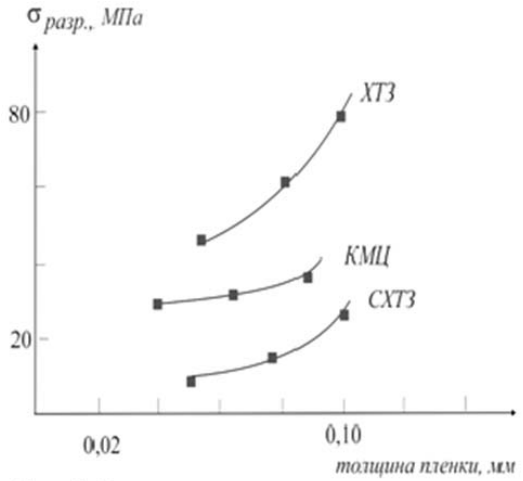


Рис. 2. Зависимость разрывного напряжения от толщины пленочного покрытия для пленок ХТЗ, КМЦ и СХТЗ, полученных из 1% растворов. Толщина пленки составляла 0,1, 0,092 и 0,09 мм, соответственно

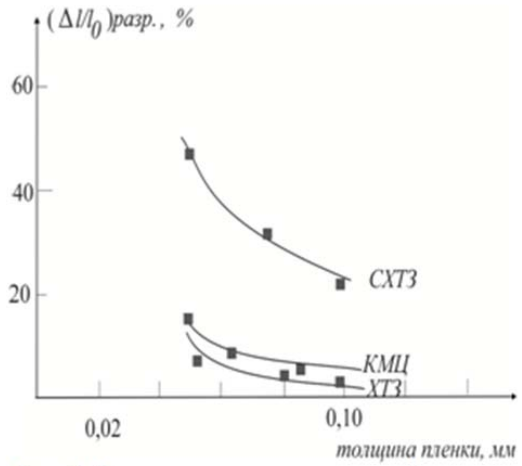


Рис. 3. Зависимость разрывного удлинения от толщины пленочного покрытия для пленок ХТЗ, КМЦ и СХТЗ, полученных из 1% растворов. Толщина пленки составляла 0,1, 0,092 и 0,09мм, соответственно.

Как видно из рисунков 2 и 3, наблюдается взаимосвязь между значениями разрывного напряжения и разрывного удлинения и толщиной пленки. А именно: чем толще пленочный образец, тем больше значение разрывного напряжения и меньше разрывного удлинения для всех изученных полисахаридов.

В ходе работы установлено, что увеличение толщины пленочных образцов ХТЗ, СХТЗ и КМЦ приводит к увеличению значений разрывного напряжения, модуля Юнга и уменьшению значений разрывного удлинения. Так же в наших предыдущих работах было установлено, что процесс диффузии паров воды в пленку сопровождается протеканием процессов структурной релаксации, что находит свое закономерное отражение на деформационно-прочностных показателях пленок.

Выражаю благодарность д.х.н., профессору кафедры «ВМС и ОХТ» БашГУ Кулиш Е.И. за оказанную научно консультативную помощь при обсуждении результатов эксперимента.

ВЫСОКОТЕПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ БАРИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Баранов О.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, einlied.1@gmail.com

Гидроксиапатит химически подобен минеральному компоненту костей и твердых тканей у млекопитающих. Это один из немногих материалов, которые классифицируются как биологически активные вещества, что означает, что он будет поддерживать прорастание костей и остеоинтеграцию при использовании в ортопедических, стоматологических и челюстно-лицевых целях [1, 2].

В структуре гидроксиапатита могут быть проведены атомные замещения. Катионные замещения происходят при замещениях кальция на различные ионы, например, Mg^{2+}, Zn^{2+} или Ag^{+}. Анионные замещения могут происходить за счет замены фосфатных или гидроксильных групп на различные ионы. Например, карбонатная анионная CO_3^{2-} группа может частично замещать OH^- или PO_4^{3-}, или силикатная группа SiO_3^{2-}может заменить фосфатную группу. Гидроксильная группа также может быть замещена галогенами, в частности фтором [2]. Ионные замещения могут влиять на параметры решетки, морфологию кристаллов, кристалличность, растворимость и термическую стабильность гидроксиапатита [3], которые в свою очередь влияют на биологический отклик.

В настоящей работе проводились исследования высокотемпературного взаимодействия гидроксиапатита с нитратом бария с целью получения замещенных форм гидроксиапатита. Проведены исследования влияния концентрации катионов бария и температуры обработки на микроструктуру, фазовый состав и параметры кристаллической решетки гидроксиапатита. Концентрация вводимых катионов варьировалась в пределах 1-10 ат. % по кальцию. Термообработка проводилась при 900 и 1200°С.

Исходный порошок ГА был получен методом химического осаждения из раствора. Для получения замещенных форм ГА был использован метод приготовления пористой керамики. За основу был взят метод реплик, а замещающие катионы вводились на стадии приготовления шликера. Данный подход позволяет обеспечить равномерное распределение катионов в объеме образца. Был приготовлен раствор полимера, содержащий необходимое количество ионов. В полученный раствор добавлялся порошок ГА, и данная суспензия перемешивалась до гомогенного состояния. После перемешивания полученной суспензией пропитывали полиуретановые губки и сушили при температуре 110°С. Высушенная заготовка подвергалась термической обработке в печи при температурах 900° и 1200°С. В работе было изучено влияние температуры термической обработки и концентрации вводимых катионов на фазовый состав и микроструктуру ГА керамики. Так же были изучены изменения параметров кристаллической решетки ГА. Состав полученных образцов был исследован методом рентгенофазового анализа и методом ИК-Фурье спектроскопии. Микроструктуру изучали при помои сканирующей электронной микроскопии. Содержание катионов бария после термической обработки определялось методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лабораторий № 20 и № 6 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-00123).

Список литературы:

1. Walczyk D., Malina D., Krol M., Pluta K., Sobczak-Kupiec A. Physicochemical characterization of zinc-substituted calcium phosphates // Bull. Mater. Sci. 2016. V. 39. №. 2. P. 525–535.

2. Karpikhin A.E., Fedotov A.Yu., Komlev V.S., Barinov S.M., Sirotinkin V.P., Gordeev A.S., Shamrai V.F. Structure of Hydroxyapatite Powders Prepared through Dicalcium Phosphate Dihydrate Hydrolysis // Inorganic Materials. 2016. V. 52. №. 2. p. 170–175.

3. Bandyopadhyay A., Bernard Sh., Xue W., Bose S. Calcium Phosphate-Based Resorbable Ceramics: Influence of MgO, ZnO, and SiO2 Dopants // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89 №. 9. P. 2675–2688.

4. LeGeros RZ. Biological and synthetic apatites. In: Brown PW, Constantz B, editors. Hydroxyapatite and related compounds. San Francisco: CRC press; 1993. p. 3.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti-Nb-Ta-Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Баскакова М.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, m.i.baskakowa@gmail.com

Материалы, применяемые в медицине для изготовления имплантатов, должны проявлять комплекс свойств, обеспечивающих совместимость медицинского изделия и организма, таких как сверхупругость, низкое значения модуля Юнга, высокая коррозионная стойкость и биосовместмость.

Низкие значения модуля Юнга (50 - 80 ГПа) и сверхупругое поведение, близкое к поведению живой ткани, демонстрируют сплавы с эффектом памяти формы, особенно, сплавы Ti-Ni. Это привело к их широкому применению в медицине. Однако токсичные свойства никеля ограничивают их дальнейшее медицинское применение.

В связи с вышесказанным актуальным является создание «безникелевых» титановых сплавов с памятью формы, проявляющих сверхупругое поведение. С целью изыскания такого перспективного материала, отвечающего указанным требованиям, был взят сплав системы Ti-Nb-Ta-Zr.

Такие элементы как титан, цирконий, ниобий, тантал являются нетоксичными, вследствие чего не вызывают неблагоприятных реакций в организме человека.

Целью работы является разработка технологии получения сверхупругого сплава Ti-Nb-Ta-Zr для медицинского применения и исследование его свойств.

Для этого в работе предусматривается решить следующие задачи:

1. Постадийно разработать технологию получения проволоки из сплава Ti-Nb-Ta-Zr различных составов.

2. Исследовать микроструктуру, фазовый и послойный элементный составы образцов на всех стадиях изготовления проволоки.

В качестве объектов исследования был выбран сплав Ti-Nb-Ta-Zr следующих составов: Ti-20Nb-10Ta-5Zr, Ti-25Nb-10Ta-5Zr, Ti-25Nb-13Ta-5Zr, Ti-20Nb-13Ta-5Zr, Ti-30Nb-10Ta-5Zr, Ti-30Nb-13Ta-5Zr. В качестве шихтовых материалов использовались йодидный титан, йодидный цирконий, технически чистый ниобий и технически чистый тантал.

Технология изготовления проволоки медицинского назначения предусматривала следующие этапы:

- выплавка слитков из чистых шихтовых материалов вакуумно-дуговым методом;
- гомогенизационный отжиг слитков;
- прокатка слитков;
- ротационная ковка слитков;
- волочение заготовок.

Проведены исследования послойного элементного состава образцов Ti-Nb-Ta-Zr при помощи Оже-спектрометрии, фазового состава с помощью рентгеновской дифрактометрии, структуры на оптическом, сканирующем микроскопах.

Было подтверждено содержание элементов в исследованных образцах, отмечено равномерное распределение элементов по объему слитков. Установлено, что равномерная структура получена для всех составов, до и после гомогенизирующего отжига. Рентгеновская дифрактометрия свидетельствует, что элементы сплава не распределены в нем отдельными фрагментами, а соединены в единую структуру. Слиткам присуща дендритная структура, характерная для сплавов, полученных литьем. При этом ниобий и цирконий распределены равномерно по всему объему образцов, тантал сконцентрирован в самих дендритах, титан преимущественно находится в областях между осями дендрита, но встречается и в нем.

Литература:

1. Жукова Ю.С. Получение и исследование свойств сверхупругих сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr медицинского назначения. М.: МИСиС, 2013. 167 с.

2. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.

3. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'Yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2014, pp. 477-486.

4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования коррозионной стойкости медицинского сплава нитонол с эффектом памяти формы. Способы изменения коррозионной стойкости // Перспективные материалы. 2014. № 9. С. 19-33.

5. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций // Интеграл. 2013. № 4. С. 42-45.

Выражение благодарности:

Выражаю благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову, к.т.н. Е.О.Насакиной.

РАЗРАБОТКА ПОРИСТЫХ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Егоров А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, alex1814@yandex.ru

Кальцийфосфатные цементы (КФЦ) представляют собой гетерогенную композицию, состоящую из порошкообразной и жидкой фаз, при смешении которых происходит химическое взаимодействие, сопровождающееся схватыванием и последующим твердением. КФЦ, применяемые в медицине, должны обладать комплексом свойств, таких как биосовместимость, остеокондуктивность и скорость биодеградации, согласованная с процессами остеогенеза, прочность затвердевшего цемента, достаточная для несения минимальных нагрузок в процессе формирования собственной костной ткани. К достоинствам этих материалов можно отнести, во-первых, их способность заполнять дефекты самой сложной конфигурации и объема, во-вторых, малую инвазивность вмешательств, то есть возможность введения данных материалов в инъекционной

форме непосредственно в зону дефекта. Недостатком данных материалов является низкая пористость, не способствующая интеграции цемента с окружающей костной тканью. Отсутствие крупных взаимосвязанных пор нарушает циркуляцию жидкости внутри КФЦ, а отсутствие мелких пор резко уменьшает адгезию клеток на поверхности цемента. Управляя фазовым составом, можно регулировать кинетику биодеградации КФЦ в физиологических условиях *in vivo*. Скорость биодеградации должна быть согласована со скоростью формирования костной ткани *de novo*, что является необходимым условием применимости материала в медицинских технологиях регенерации костной ткани - тканевой инженерии [1-3].

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, введение в КФЦ неорганических соединений, которые обладают способностью влиять на развитие костной ткани, а также обладающие антибактериальным эффектом [4]. В последнее время большое внимание уделяется изучению свойств материала доппированных стронцием. Показано, что импланты с покрытиями на основе гидроксиапатита, содержащие 10% $Ca_{10-x}Sr_x(PO_4)_6(OH)_2$, показывают улучшенную остеоинтеграцию по сравнению с ГА без стронция [5]. Установлено, что ионы, высвобождающиеся из стронцийзамещенных биостекол, улучшают метаболическую активность остеобластов [6, 7]. Однако в статьях не рассмотрены закономерности влияния состава и структуры на их химические, механические и биологические свойства, а также на инъектируемость цемента.

В настоящей работе приведены результаты по разработке пористых на основе брушита с порообразователем (ПД) в количестве 5 масс. % $CaCO_3$, содержащие ионы серебра и цинка в количестве от 0,6 до 1,2 масс. %. В качестве затворяющие жидкости использовали раствор фосфатов магния в фосфорной кислоте. Установлены закономерности формирования химических и механических свойств материала. Проведено исследование кинетических особенностей растворения КФЦ в буферном растворе при pH=7,4 в течение до 30 суток при постоянном объеме. Установлено, что оптимальный состав КФЦ по микроструктуре и свойствам содержит до 0,6 масс. % ионов серебра и цинка.

Проведено исследование фармакокинетических особенностей поведения разработанных материалов *in vitro*, а также исследование биосовместимости материала *in vivo*.

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ №15-29-04-795. Доступ к электронной базе данных научных публикаций получен в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

Список литературы:

1. Hench L.L., Polak J.M. Third-generation biomedical materials // Science. 2002. V. 295. P. 1014-1017.

2. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. 2013. Т. 4, № 1. С. 24-47.

3. Barinov S.M., Komlev V.S. Calcium phosphate based bioceramics for bone tissue engineering. Trans Tech Publications LTD, Key Eng. Mater. 2008. p. 170.

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.

5. Matsunaga K., Murata H. Strontium Substitution in bioactive calcium phosphates: A first-principles study. // J Phys. Chem. B. 2009. V. 113. №11. P. 3584-3589

6. Gentleman E., Fredholm Y.C., Jell G., Lotfibakhshaiesh N., O′Donnel M.D., et al. The effects of strontium-substituted bioactive glasses on osteoblasts and osteoclasts in vitro. // Biomaterials. 2010. V. 31. №14. P. 3949-3956.

7. Li Y., Li Q., Zhu S., Luo E., Li J. The effect of strontium-substituted hydroxyapatite coating on implant fixation in ovariectomized rats. // Biomaterials. 2010. V. 31. №34. P. 9006-9014

АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО МИКРОФЛЮИДНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Зобков Ю.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, zyv13@mail.ru

Тканевая инженерия была разработана для регенерации и замены поврежденных органов пациентов с тяжелыми заболеваниями. И хотя подход тканевой инженерии является весьма перспективным, отсутствие надлежащих методов васкуляризации ограничивает ее эффективность из-за ранней гибели клеток *in vitro*. В организме человека большинство клеток не могут выжить, если они расположены на расстоянии более 200 мкм от кровеносного сосуда из-за ограниченной диффузии кислорода и питательных веществ. Таким образом, исследования функциональных сосудистых сетей *in vitro* помогут предотвратить гибель клеток и дать возможность восстанавливать крупные органы, такие как сердце, печень и почки.

В данной работе был предложен метод исследования роста кровеносных сосудов *in vitro*. Для проведения исследований было разработано и изготовлено микрофлюидное устройство (рис. 1). В лунку центрального канала (3) помещается сфероид, канал заполняется питательной средой, в соседние каналы (2 и 4) заселяются клетки, в крайние каналы подается питательный раствор.

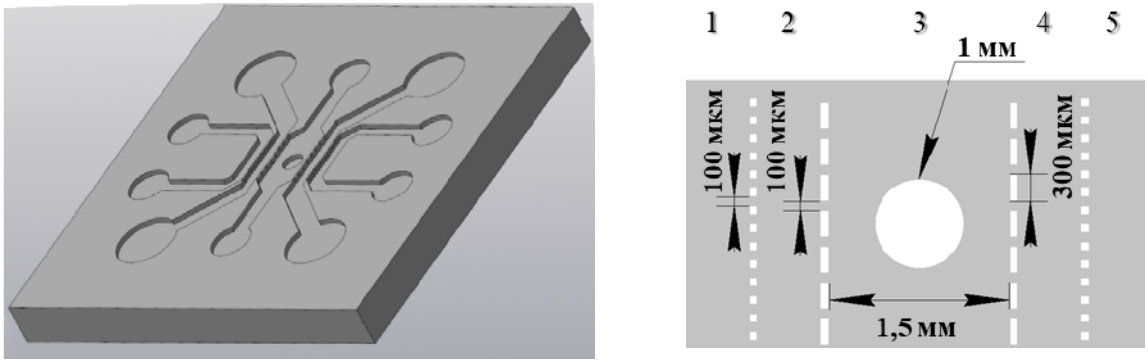


Рис. 1. а – 3D-модель (общий вид), б – параметры каналов: 1 и 5 – для подачи питательных растворов, 2 и 4 – каналы для заселения клетками, 5 – канал для сфероида и коллагенового геля.

Микрофлюидное устройство изготавливали по двум технологиям: 1) трехмерной печати, и 2) «мягкой» литографии. Трехмерную печать проводили по технологии MJP (MultiJet Printing), на 3D-принтере *ProJet 3500 HDMax*, с толщиной слоя 16 мкм. В качестве «чернил» для трехмерной печати использовалась полимерная смола *VisiJet Crystal*, обладающая 6 классом биосовместимости (USP Class VI). Для изготовления устройства методом «мягкой» литографии использовался полидиметилсилоксан (ПДМС).

В ходе выполнения исследований роста кровеносных сосудов в микрофлюидном устройстве, планируется установить оптимальные условия и определить влияние различных клеток и факторов на ангиогенез.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории 20 ИМЕТ РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., к.т.н. Тетериной А.Ю., асп. Смирнову И.В.

Доступ к электронной базе данных научных публикаций получен в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГАФНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЛУЧЕВОЙ ТЕРАПИИ

Киселев Г.О.

Россия, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, kiselev@scamt-itmo.ru

Одним из классических методов лечения онкологических заболеваний наряду с хирургическим методом, химиотерапией и иммунотерапией является лучевая терапия. До 60% больных получают лучевую терапию на различных стадиях лечения. Несмотря на широкое использование, у этого метода есть ограничения, в частности нежелательные реакции перифокальных (неопухолевых)

тканей. Разработка агентов, повышающих чувствительность опухолевых тканей к ионизирующему излучению, является одним из методов повышения эффективности лучевой терапии. Поскольку известные радиосенсибилизаторы способны избирательно взаимодействовать с злокачественными клетками или микросредой опухоли, в комбинации с лучевым лечением они могут оказать существенный синергетический эффект [1-3].

В качестве эффективных радиосенсибилизаторов могут быть использованы наночастицы с высокой электронной плотностью и обладающие биосовместимостью и селективным накоплением в раковых клетках, что дает возможность сконцентрировать большое количество энергии в злокачественной опухоли при активации ионизирующим излучением.

В данной работе предлагается использование наночастиц оксида гафния (HfO_2) в качестве радиосенсибилизаторов, которые обладают высокой электронной плотностью, что позволяет повышает взаимодействие с различными типами ионизирующего излучения. Сольвотермальным и золь-гель методом были получены и исследованы водные дисперсии наноразмерных частиц оксида гафния с размером частиц не более 50 нм. Были подобраны условия сушки, в том числе в сверхкритических условиях. Показано, что полученные порошки оксида гафния обладают высокой удельной поверхностью. Методом динамического рассеяния света были изучены размеры частиц, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией исследованы морфология и характер распределения элементов в ксерозолях, фазовый состав был проанализирован с помощью рентгенофазового анализа. Проведена оценка цитотоксичности наночастиц на культурах клеток.

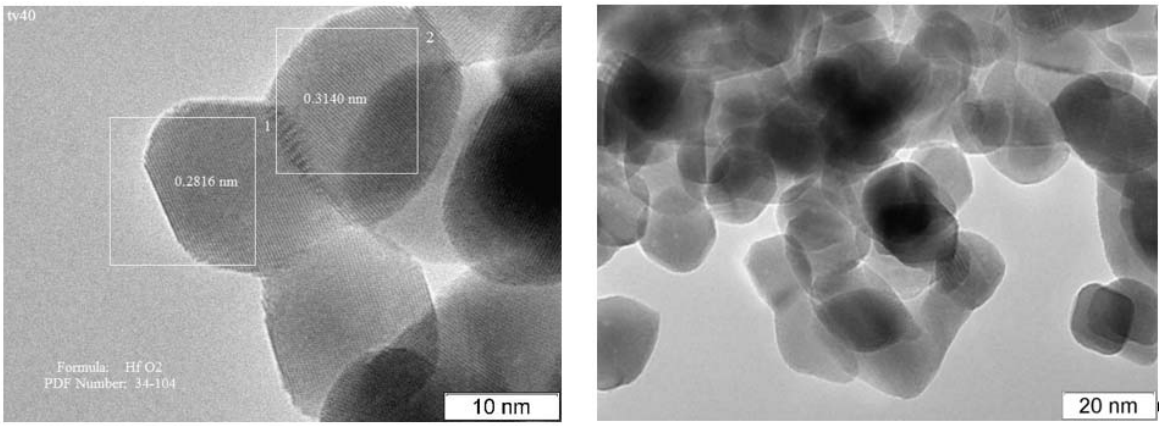


Рис. 1. Снимки наночастиц оксида гафния, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Автор выражает благодарность доценту, к.х.н. Кривошапкину П.В. и к.х.н. Кривошапкиной Е.Ф. за руководство при проведении работы и помощь в обсуждении результатов исследования.

Литература

1.Bernier J., Hall E.J., Giaccia A. Radiation oncology: a century of achievements // Nature Review Cancer. 2006. № 4. P.737–747.

2.Palma D.A., Verbakel W.F., Otto K., Senan S. New developments in arc radiation therapy: a review // Cancer Treatment Review. 2010. № 36, P.393–399.

3.Maggiorella L., Barouch G., Devaux C., Pottier A., Deutsch E., Bourhis J., Borghi E., Levy L. Nanoscale radiotherapy with hafnium oxide nanoparticles // Future Oncology. 2012. V.8 № 9. P.1167–1181.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОВОЛОКИ ИЗ СПЛАВА TI-20NB-10TA

Конушкин С.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, venev.55@mail.ru

В настоящее время ведутся работы по созданию и использованию в медицине сплавов с памятью формы на основе титана, не содержащих никель и проявляющих эффект сверхупругости [1]. Одним из направлений по улучшению бисовместимости медицинских имплантатов является создание материалов на основе твердых растворов систем Ti-Nb-Ta [2,3].

В данной работе представлены результаты механических испытаний образцов проволоки диаметром 0,28 мм из сплава Ti-20Nb-10Ta после волочения и термической обработки.

Исходными материалами были йодидный титан, тантал и ниобий высокой чистоты.

Методом пятикратного электродугового переплава с нерасходуемым электродом в атмосфере аргона были получены слитки данных сплавов массой 60 грамм. После выплавки слитки были подвергнуты гомогенизационному отжигу в течении 12 часов при температуре 900°С в вакууме 10^{-5} мм. рт. ст.

После гомогенизационного отжига слитки прокатывали в ручьях до размеров 10×10 мм при температуре до 600°С. Далее заготовку подвергали ротационной ковке до диаметра 2-1,8 мм при температуре до 600°С. Далее заготовку волочили до диаметра 0,28 мм при температуре 150-200°С. Фильеры подогревались до 400°С. В качестве смазки использовался аквадаг. При накоплении деформации в 50-70% заготовку подвергали последеформационному отжигу при температуре 600°С в течении 20 минут.

Полученная проволока диаметром 0,28 мм была подвергнута последеформационному отжигу при температурах 600-700°С в вакууме в течении 20 мин. Результаты механических испытаний проволоки после волочения и отжига представлены в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства проволоки из Ti-20Nb-10Ta

Состояние проволоки	Относительное удлинение, %	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Модуль Юнга, ГПа
После волочения	1,367±0,007	630,6±3	930±5	46,770
После отжига при 600 °С в течении 20 мин	0,833±0,004	449,3±2	624±3	50,553
После отжига при 700 °С в течении 20 мин	0,673±0,003	422,3±2	621,6±3	41,064

Диаграмма растяжения во всех случаях имела схожий характер. На рисунке 1 представлена диаграмма растяжения проволоки из сплава Ti-20Nb-10Ta в состоянии после волочения.

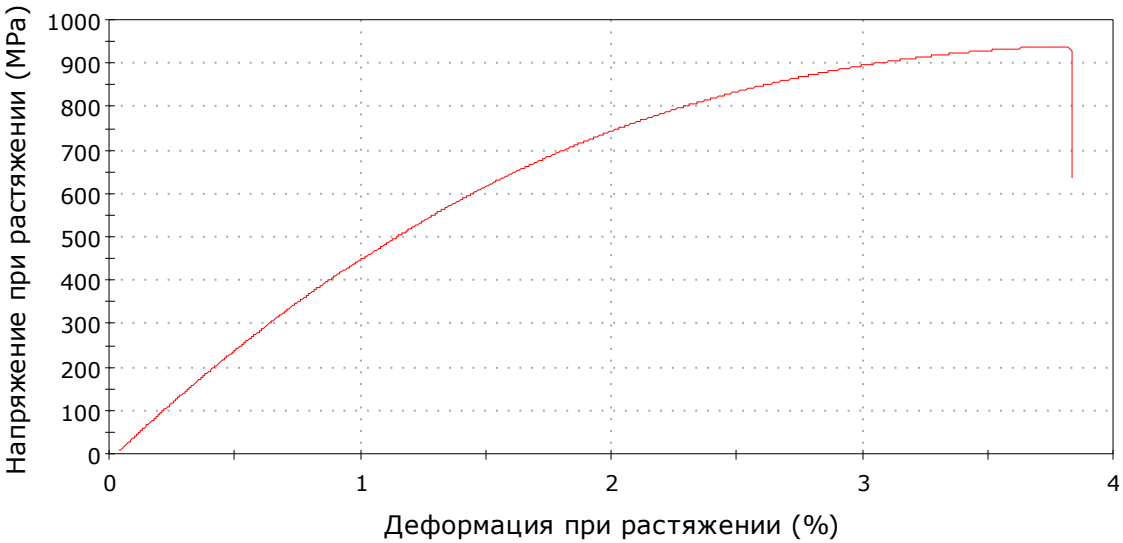


Рис. 1. Диаграмма растяжения проволоки из сплава Ti-20Nb-10Ta после волочения

Полученные данные позволят оптимизировать технологию получения проволоки из сплавов Ti-Nb-Ta.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов д.т.н. А.Г. Колмакову и к.т.н. М.А. Севостьянову.

Работа выполнена при поддержке гранта «УМНИК-16-10» по договору №11016ГУ/2016 от 13.02.2017.

Список литературы:

1. E.O. Nasakina, S.V. Konushkin, M.I. Baskakova, I.M. Fedyuk, K.V. Sergienko, A.S. Baikin, M.A. Kaplan, M.A. Sevostyanov, A.G. Kolmakov. The Production of a Thin Wire of Ti-Nb-Ta-Zr Shape Memory Alloy for Medical Devices // J Material Sci Eng (Journal of Material Sciences & Engineering) 2018, Volume 7, Issue 1, 430-436 DOI: 10.4172/2169-0022.1000430

2. Жукова Ю. С., Филонов М. Р., Прокошкин С. Д. Новые биосовместимые сверхупругие титановые сплавы для изготовления медицинских имплантов // Нанотехнологии и охрана здоровья, Том IV, № 2 (11) – 2012, с. 10-15.

3. В.А. Шереметьев, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, В. Браиловский, М.И. Петржик, С.Д. Прокошкин, Ю.А. Пустов, М.Р. Филонов. Исследование механических и электрохимических характеристик термомеханически обработанных сверхупругих сплавов Ti-Nb-(Ta,Zr). Металловедение и термическая обработка металлов, 2013, № 2, с. 43-52.

СОЗДАНИЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ БИОАКТИВНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ БИОКЕРАМИКИ

Котяков А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, a.kotyakov@mail.ru

В настоящее время имплантационная хирургия достигла высокого уровня, в медицине широко используется биокерамика для восстановления костной ткани при заболеваниях и травмах опорно-двигательного аппарата. Однако не редки случаи послеоперационных осложнений и недостаточная механическая фиксация имплантата. Возможной причиной этому является ограниченная биологическая активность и низкая биорезорбируемость. В данной работе был предложен метод активации поверхности на основе биомиметических подходов, с целью повышения биологических свойств керамических материалов за счет формирования покрытия с необходимым фазовым составом и рельефом поверхности.

В работе проводили модификацию поверхности керамики на основе ГА и β-ТКФ. Для формирования покрытия использовали химически активный раствор с повышенной концентрацией ионов $(PO_4)^{3-}$ и присутствием ионов ацетата (CH_3COO^-) в интервалах значений pH 1-3,5. Формирование кальций-фосфатного покрытия происходило за счет частичного растворения поверхности керамической подложки, погруженной в раствор, и перекристаллизации поверхностного слоя в дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) [1-3]. Согласно результатам СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) и РФА (рентгенофазовый анализ) на на образцах из ГА крупные равноосные кристаллы ДКФД образовались после выдержки в течение 4 дней при pH 3, кристаллы не равномерно покрывали поверхность образца и имели средний размер 200 мкм, однако далее в процессе выдержки кристаллы постепенно уменьшались и к концу 7 дней полностью растворились. Тогда как на поверхности керамики из β-ТКФ в течение 1 недели выдержки образовались кристаллы ДКФД пластинчатой формы с характерным средним размером 35 мкм при pH 3,5. Далее после выдержки в течение 2-х месяцев крупные кристаллы растворились и образовалась однородная мелкокристаллическая структура со средним размером кристаллов 10 мкм, которая покрывала всю поверхность образца.

Таким образом, данный подход позволяет получить покрытие на основе ДКФД с характерным рельефом и шероховатостью и исключает необходимость регулярного обновления раствора, по сравнению с широко применяемым биологически активным SBF-раствором (simulated body fluid).

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 18-33-20258 и Государственного задания № 007-00129-18-00.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН Баринову С.М., к.т.н. Егорову А.А., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В.

Список литературы:

1. В. Ф. Шамрай, А. Е. Карпихин, А. Ю. Федотов, В. П. Сиротинкин, С. М. Баринов, В. С. Комлев. Структурные изменения в процессе гидролиза дикальцийфосфата дигадрата в октакальциевый фосфат, Неорг. Матер., 2015, №4, стр. 407-415.

2. И.Я. Бозо, Р.В. Деев, М.Н. Журавлева, В.С. Комлев, В.К. Попов, И.В. Смирнов, А.Ю. Федотов. Ген-активированный остеопластический материал на основе октакальциевого фосфата, допированный ионами магния, Материаловедение, 2017, №5, стр. 33-37.

3. A. E. Karpikhin, A. Y. Fedotov, V. S. Komlev et al. Structure of hydroxyapatite powders prepared through dicalcium phosphate dihydrate hydrolysis // *Inorganic Materials*. — 2016. — Vol. 52, no. 2. — P. 170–175

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-Zr-Nb МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Кудряшова А.А.

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

Материал для костных имплантатов должен отвечать требованиям биохимической и биомеханической совместимости с костной тканью. В состав материала должны входить исключительно совместимые, не токсичные компоненты. Для обеспечения наилучшей биомеханической совместимости материала, замещающего костную ткань, важна близость основных механических характеристик к характеристикам костной ткани, а также желательна схожесть их поведения во время деформации. Металлические материалы для современных имплантатов имеют гораздо более высокий модуль Юнга (более 100 ГПа) по сравнению с костной тканью (1 – 27 ГПа). Различие в упругих модулях приводит к нарушению механико-биологического равновесия в организме человека, а затем к разрушению механического соединения в зоне контакта имплантата и кости во время циклических нагрузок. Низкие значения модуля Юнга (50 – 80 ГПа) и сверхупругое поведение, близкое к поведению костной ткани, демонстрируют сплавы с памятью формы (СПФ). Широкое практическое применение находят безникелевые СПФ на основе Ti-Zr-Nb. Термомеханическая обработка (ТМО) является инструментом для эффективного управления структурой и функциональными свойствами СПФ. Выбор рациональной схемы ТМО приводит к существенному увеличению функциональной усталостной долговечности сплавов на основе Ti-Nb. Один из методов ТМО, радиально-сдвиговая прокатка (РСП), эффективна для производства круглого сортового проката широкого сортамента размеров, необходимого при изготовлении костных имплантатов. По своему морфологическому строению металл после РСП становится материалом нового качества. Происходит комплексное повышение и стабилизация физико-механических и служебных свойств металла на уровне, существенно превосходящем традиционный.

В данной работе сплав Ti-18Zr-14Nb (ат.%) был подвергнут многостадийной ТМО, включающей РСП (ε=49 %) при температуре 900 °С, холодную деформацию прокаткой (ХП) (ε=25 %) и последеформационный отжиг (ПДО) при температурах в диапазоне 450-900 °С. Образцы после ТМО подвергли ротационной ковке (РК) при температуре 800 °С. Структуру и фазовый состав сплава изучали методами световой микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Статические испытания на растяжение проводили на образцах с длиной рабочей части 50 мм при комнатной температуре по схеме «деформация растяжением ε_c=2% - разгрузка». Усталостные испытания на растяжение образцов с длиной рабочей части 60 мм проводили при комнатной температуре по схеме «деформация растяжением на ε_c=2 % – разгрузка» до разрушения. Проведено измерение твердости, температурное сканирование.

Установлено, что применение РСП к сплаву Ti-18Zr-14Nb приводит к существенному повышению пластичности и функциональной усталостной долговечности. Дополнительная ТМО способствует увеличению комплекса функциональных свойств. При помощи метода комбинированной ТМО были сформированы разные структурные состояния, в которых сплав проявляет различные комбинации функциональных свойств. РСП формирует динамически полигонизированную субструктуру β-фазы с размером субзерен 1-2 мкм. В этом структурном состоянии сплав проявляет наибольшую пластичность (δ=35%), что свидетельствует о его хорошей деформируемости. Также отмечена наибольшая функциональная усталостная долговечность. После дополнительной ТМО (ХП e=0,3 + ПДО при 500 °С) в сплаве формируется наносубзеренная структура β-фазы с размером субзерна менее 100 нм и некоторое количество α-фазы. В данном структурном состоянии была достигнута комбинация высокого значения отношения прочности к модулю (1,55%) со стабильным функциональным усталостным поведением. Повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к росту субзерен β-фазы от нано- до субмикрометрового размера. Кроме

того, сплав демонстрирует уменьшение модуля Юнга (37→27 ГПа) в сочетании со стабильным функциональным усталостным поведением.

Автор выражает благодарность д.ф-м.н., проф. Прокошкину С.Д. и к.т.н., с.н.с. Шереметьеву В.А.

ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗМЕРА ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe_xO_y-Au ДЛЯ МРТ-ДИАГНОСТИКИ И МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ

Наленч Ю.А.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», nalench_yulia@mail.ru

В настоящее время гетероструктурные наночастицы (НЧ) Fe_xO_y-Au, сочетающие в себе магнитные и плазмонные свойства, представляют большой интерес для биомедицинского применения в адресной доставке лекарств, магнитной гипертермии, фототермальной терапии, а также в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [1]. Благодаря своей многофункциональности гетероструктурные НЧ Fe_xO_y-Au также представляются многообещающими для комбинации терапии и диагностики (тераностики) [2,3].

В данной работе была проведена оптимизация размера НЧ Fe_xO_y-Au для тераностики: магнитной гипертермии и МРТ-диагностики. Магнитное поведение НЧ в опухоли было смоделировано в работе [4] путем их иммобилизации в желатине. Поэтому мы исследовали МРТ-релаксивность и удельную мощность потерь (SLP, specific loss power) НЧ не только в водной фазе, но также и в агарозе, чтобы сымитировать условия в клетках и тканях.

Четыре образца гетероструктурных НЧ Fe_xO_y-Au были синтезированы путем термического разложения $Fe(CO)_5$ в присутствии зародышей золота, которые либо получали заранее, либо непосредственно в процессе синтеза. Размеры НЧ, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, составили: 1) 6,3 ± 0,8 / 3,2 ± 0,6 нм; 2) 14,6 ± 2,7 / 35,9 ± 1,0 нм; 3) 25,1 ± 5,0 / 9,2 ± 2,1 нм; 4) 43,9 ± 10,6 / 10,9 ± 2,3 нм (диагональ НЧ оксида железа / диаметр НЧ золота). В соответствии со средним размером НЧ оксида железа, партии были названы MNP-6, MNP-15, MNP-25 и MNP-44. Все образцы также были охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа и магнитометрии при различных значениях температуры и магнитного поля. Образцы были покрыты биосовместимым полимером (производным полиэтиленгликоля и фосфолипида) для перевода их в водную фазу перед измерением МРТ-релаксивности и SLP.

Размерная зависимость параметра R2-релаксивности в широком диапазоне размеров НЧ оксида железа хорошо согласуется с литературой [5] и ясно показывает два режима: «режим усреднения по размеру» (MAR, motional averaging regime) для образцов MNP-6, MNP-15 и «режим статической дефазировки» (SDR, static dephasing regime) для MNP-44; образец MNP-25 находится в промежуточном состоянии.

Для образца MNP-25 были достигнуты самые высокие значения SLP при измерении магнитной гипертермии (686,2 ± 49,6 Вт/г при концентрации 9,4 мг/мл Fe). Ограничение движения НЧ в агарозе не изменяет значения SLP для «малых» НЧ (MNP-6) по сравнению с водой суспензией тех же НЧ из-за преобладания механизма неелевской релаксации, однако приводит к почти двукратному уменьшению SLP для образца MNP-25, поскольку броуновская релаксация, зависящая от вязкости среды, по крайней мере, частично подавляется в агарозе. Этот результат важен, поскольку дает реальную картину эффективности магнитной гипертермии НЧ в условиях, близких к внутриклеточной среде.

Работа была поддержана Программой повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» №К2-2018-008 «Разработка перспективных наноматериалов для терапии опухолевых заболеваний методом локальной магнитной гипертермии» (магнитная гипертермия) и №К3-2017-022 «Functional Properties of Nanomaterials for Theranostics» (измерение магнитных свойств), а также Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) № 18-33-01232 (магнитно-резонансная томография). Измерения МРТ проводились на приборе ClinScan 7T (Bruker Biospin), расположенном в ЦКП «Медицинские нанобиотехнологии».

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.х.н. Мажуге А.Г., а также заведующему лабораторией «Биомедицинские наноматериалы», к.х.н. Абакумову М.А., заведующему кафедрой физического материаловедения НИТУ «МИСиС», к.ф.-.м.н. Савченко А.Г., Ефремовой М.В., к.б.н. Гараниной А.С., PD. Dr. Wiedwald U., prof. Dr. Angelakeris M., Dr. Spasova M.

Список литературы:

1. Leung K.C.-F. et al. Gold and iron oxide hybrid nanocomposite materials // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41, № 5. P. 1911–1928.

2. Janib S.M., Moses A.S. Imaging and drug delivery using theranostic nanoparticles // Adv. Drug Deliv. Rev. Elsevier, 2010. Vol. 62, № 11. P. 1052–1063.

3. Tran L.-T.-C., Lesieur S., Faivre V. Janus nanoparticles: materials, preparation and recent advances in drug delivery // Expert Opin. Drug Deliv. Taylor & Francis, 2014. Vol. 11, № 7. P. 1061–1074.

4. Dutz S. et al. Magnetic multicore nanoparticles for hyperthermia-influence of particle immobilization in tumour tissue on magnetic properties // Nanotechnology. IOP Publishing, 2011. Vol. 22, № 26. P. 265102.

5. Lee N. et al. Water-dispersible ferrimagnetic iron oxide nanocubes with extremely high r2-relaxivity for highly sensitive in vivo MRI of tumors // Nano Lett. 2012. Vol. 12, № 6. P. 3127–3131.

ПОЛИМЕРНЫЕ ГУБЧАТЫЕ БИОМАТРИКСЫ В КАЧЕСТВЕ ЭКВИВАЛЕНТА КОЖИ ДЛЯ ТЕРАПИИ КОЖНЫХ РАН И ОЖОГОВ

Немированая А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ms.yrt@mail.ru

Разработка материалов для профилактики и лечения трофических и диабетических язв, ожоговых поражений кожи является актуальным направлением создания биосовместимых материалов. Создание биоматериалов, способных поддержать нормальное функционирование всех клеточных компонентов дермы на всех этапах восстановления кожных покровов, может обеспечить быстрое безрубцовое заживление тканей [1,2]. Разработка таких материалов позволит обеспечить возможность создания универсальных пористых биоматриксов, способствующих прорастанию сосудистой сети и несущих в себе необходимые лекарственные средства.

В данной работе был осуществлен подбор компонентов для состава полимерных губчатых биоматриксов. В качестве альтернативы коллагену и хитозану, при разработке искусственных матриксов с проангиогенными свойствами, оценена перспективность использования альгината натрия – анионного полисахарида, получаемого из бурых водорослей [3]. Разработаны процедуры получения высокопористых композиционных матриксов губчатой структуры (для создания дермального эквивалента) и композиционных матриксов пленочной структуры (для создания эпидермального эквивалента) на основе альгината натрия. Разработанная методика, позволяет получать комбинированные альгинат-фибриногеновые (AG/FG), альгинат-коллагеновые (AG/CL) и альгинат-плазма (AG/PL) губчатые носители с заданными физико-химическими свойствами (прочностью от 2,5 до 5,3 MPa, пористостью от 93% до 97%, диаметром пор от 60±10mm до 300±50mm). Также был получен ряд губчатых высокопористых коллагенсодержащих матриксов на основе альгината натрия – ряд альгинат-коллагеновых (AG/CL), ряд модифицированных тромбином альгинат-фибриногеновых матриксов, содержащих фибриноген, тромбин и плазма-альгинатных матриксов, содержащих в качестве естественного источника ростовых факторов плазму крови, обогащенную тромбоцитами (AG-PL). Проведена оценка их биосовместимости с основными клеточными элементами кожи - кератиноцитами (N-TERT) и фибробластами (sFb), а так же стромальными клетками подкожной жировой клетчатки (sadMSC) человека.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН 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. Тетериной А.Ю., к.т.н. Федотову А.Ю.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 007-00129-18-00.

Список использованной литературы:

1. Соловьева Е.В. Рудяк С.Г., Тетерина А.Ю., Комлев В.С., Пантелеев А.А. Alginate-fibrinogen and -collagen scaffolds for skin tissue engineering // European Cells and Materials Meeting Abstracts. 2017.

2. Соловьева Е.В. Рудяк С.Г., Павлов Н.А., Федотов А.Ю., Пальцев М.А., Комлев В.С., Пантелеев А.А. Effects of fibrinogen, thrombin and ε-aminocaproic acid on the viability of human keratinocytes, fibroblasts and endothelial cells in alginate-based composite matrices // Journal of Investigative Dermatology.

3. Усакин Л.А. Веир Л., Соловьева Е.В., Рудяк С.Г., Кляйн О.И., Пальцев М.А., Пантелеев А.А. The role of hypoxia in control of CK1 expression and keratinocyte differentiation in monolayer culture and 3D skin equivalents // Journal of Investigative Dermatology. 2017. №5. P.75.

МЕДЬ-ЗАМЕЩННЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Никитина Ю.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, nyo.94@yabdex.ru

Гидроксиапатит (ГА) является структурным аналогом по фазовому и химическому составу минеральной компоненте костной ткани человека, обладает биосовместимостью и биологической активностью в отношении интеграции с костной тканью [1]. В этой связи керамика на основе ГА широко используется в качестве материала имплантатов для замещения дефектов костной ткани [2, 3]. Повысить биологическую активность ГА за счет повышения резорбции в приконтактной области имплантата с костной тканью пациента возможно путем снижения размера составляющих материал кристаллов [4]. Введение в структуру изоморфно-замещающего иона повышает дефектность структуры основной фазы, размер частиц уменьшается, поскольку создаются решёточные искажения вследствие различия в радиусах атомов допанта и матрицы. С этой целью настоящая работа направлена на модификацию структуры ГА посредством катионного замещения ионов кальция на ионы меди, в том числе для придания материалу бактерицидных свойств [5].

В работе были синтезированы порошки Cu-ГА классическим методом водного осаждения из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония [6], в качестве источника ионов Cu^{2+} использовали раствор нитрата меди. Расчет количества вводимых компонентов проводили согласно реакции (1), где x соответствовал 0; 0,1; 0,2 и 0,5.

$(10\text{-}x)Ca(NO_3)_2 + xCu(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH \rightarrow Ca_{(10-x)}Cu_x(PO_4)_6(OH)_2 + 6H_2O + 20NH_4NO_3$.

Срок старения осадка составил 24 часа; затем осадок фильтровали на воронке Бюхнера, промывали водой, переносили в спирт, дезагрегировали в нем, и снова фильтровали на воронке Бюхнера. Сушку проводили при температуре 70-80 °С и просеивали через сито с размером ячейки 96 мкм. Исследование полученных порошков проводили после термообработки в воздушной среде при 900, 1200, 1400 °С с выдержкой 1 ч. Методом рентгенофазового анализа (РФА, Shimadzu XRD-6000) изучали фазовый состав материалов, рассчитывали параметры кристаллической решетки, областей когерентного рассеивания (ОКР). Содержание меди идентифицировали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП, Jobin-Yvon Ultima 2). Методом ИК-спектрометрии (Nicolet Avatar-330) определяли наличие характерных структурных элементов.

В табл. 1 представлены данные по расчетным и экспериментальным содержаниям меди в соединениях.

Таблица 1. Содержание меди в материалах

Название материала	Расчетные данные			Экспериментальные данные	
	Степень замещения, x	Мол. %	Масс. %	Мол. %	Масс. %
ГА-1	0	0	0	0	0
ГА-2	0,1	1	0,63	0,43	0,23
ГА-3	0,2	2	1,26	0,71	0,49
ГА-4	0,5	5	3,13	1,68	1,48

Согласно полученным результатам, в процессе синтеза не полное количество расчетной меди входит в структуру ГА-замещенных материалов. Предположительно, это связано с ее вымыванием в составе маточного раствора при фильтровании осадка. Это подтверждают результаты ЭДА и ИК-спектроскопии проб высушенных маточных растворов: на ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие аммиачным, нитратным, фосфатным, гидроксильным группам; по данным ЭДА, в составе проб присутствует медь в больших количествах. Это свидетельствует об образовании нитратных солей аммиаката меди, активно образующегося при pH>9 [7]. Характерный

для этого комплексного соединения сине-фиолетовый цвет наблюдали в процессе взаимодействия растворов нитрата меди и аммиака во время проведения реакции образования ГА.

На ИК-спектрах образцов всех составов присутствуют полосы поглощения, соответствующие анионным группам: фосфатным и гидроксильным. Триплет в области волновых чисел 550-650 $см^{-1}$ является отличительной чертой структуры гидроксиапатита с двойной анионной подрешеткой; фосфатные полосы в области 900-1100 $см^{-1}$ также характерны для спектров ГА. С увеличением температуры обработки снижается интенсивность полос, свидетельствующих о наличии кристаллизационной и химически связанной воды.

Согласно данным РФА, кристаллической фазой всех материалов является ГА. В образце ГА-1 наряду с основной ГА-фазой присутствуют следы оксида кальция до 5 масс. %; в ГА-4 присутствует витлокит (трикацийфосфат гексагональной модификации, β-ТКФ) около 10 масс. %. Повышение температуры обработки до 1200 °С не привело к изменению фазового состава всех материалов, кроме образца ГА-4, в котором β-ТКФ трансформировался в α-ТКФ, с моноклинной сингонией. После прокаливания при 1400 °С в ГА-1 оксида кальция не обнаружено; появились следы α-ТКФ в ГА-2 и ГА-3 (до 3-5 масс. %), в ГА-4 его количество не изменилось, однако обнаружены следы β-ТКФ до 5 масс. %.

При расчете параметров *a* и *c* кристаллических ячеек ГА, прокаленных при 900 °С, прослеживается тенденция соответствия справочному гидроксиапатиту с параметрами 9,418 и 6,884 (№ 090432). При этом для ГА-2 параметры увеличены, а для ГА-3 и ГА-4 - снижаются и стабилизируются, близкие к справочным величинам. Термообработка при 1200 °С приводит к незначительному снижению параметра а и незначительному увеличению параметра с. Прокаливание при 1400 °С привело к увеличению параметров а и с, весьма заметному в ряду увеличения содержания меди. Поскольку ионный радиус меди (0,8 Å) меньше ионного радиуса кальция (1,06 Å) примерно на 25 %, ожидалось, что при образовании растворов замещения размеры элементарной ячейки ГА будут уменьшаться; однако, изменения незначительны, мы объясняем это следующим образом. При осаждении медь встраивается в структуру аморфных незакристаллизованных частиц ГА; при невысокой температуре (900°С) происходит кристаллизация и укрупнение частиц ГА, медь находится в решетке, возможно, с неравномерным распределением в объеме кристаллов; с увеличением температуры (до 1400 °С) происходит дестабилизация структуры ГА с образованием второй фазы ТКФ, в которой сконцентрирована медь. Поскольку при 1400 °С чистый ТКФ представляет собой моноклинную модификацию, существование при этой температуре стабильной гексагональной β-формы обусловлено образованием раствора замещения иона кальция на меньший катион меди.

Таким образом, в настоящей работе осаждением из растворов были получены порошки гидроксиапатита с замещением иона кальция на ион меди в количествах 0; 0,4; 0,7 и 1,7 мол.%. Введение меди более 0,7 мол.% снижает термическую устойчивость ГА, приводя к образованию ТКФ моноклинной модификации при 1200 °С, и формированию ТКФ гексагональной модификации при 1400 °С, с возможным концентрированием в ней меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-00123)

Благодарность:

Автор выражает благодарность за руководство и помощь в работе чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН Баринову С.М., к.т.н. Петраковой Н.В., к.х.н. Ашмарину А.А., Фоминой А.А.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани //Неорганические материалы. 2016. Т. 52 № 4 С. 383-391.

2. Aoki H. Science and medical applications of hydroxyapatite // Tokyo: JAAS. 1991. 245 с.

3. Что-то еще посовременнее

4. Liu H., Webster T.J. Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools // Biomaterials. 2007. Vol. 28 P. 354-369.

5. Kourai H. Current situation and future of inorganic antimicrobial agent // J Inorg Mater Jpn (Muki-Material). 1999. №6. P.428-36.

6. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2014. 205 с.

7. Краткая химическая энциклопедия. Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1963. т. 1. 543 с.

БЛОЧНЫЕ И ГРАНУЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННЫХ РЕЦЕПТОРОВ ХОЛЕСТЕРИНА

Осипенко А.А.

Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, osipeno4kalexa@mail.ru

Синтез полимеров, импринтированных холестерином (ХС), является актуальной задачей в области разработки новых высокоселективных гемосорбентов для лечения атеросклероза и гиперхолестеринемии. Эти болезни обусловлены повышенным уровнем ХС, триглициридов, липопротеидов очень низкой плотности и липопротеидов низкой плотности (ЛПНП) или атерогенных липопротеидов, а также низким уровнем антиатерогенных липопротеидов высокой плотности. Для больных с гомозиготной формой семейной гиперхолестеринемии наиболее эффективным лечением является эфферентная терапия, в ходе которой селективное удаление ХС и ЛПНП из крови больного осуществляется путем гемосорбции или ЛПНП-афереза на иммуноаффинных сорбентах [1].

ХС-импринтированные гемосорбенты также являются конкурентными иммуноаффинным сорбентам по цене и, что немаловажно, по гемосовместимости, поскольку контакт крови с антителами животных, используемых в качестве аффинных лигандов в иммуносорбентах, может быть небезопасным для человека.

Для синтеза ХС-импринтированных сорбентов (ХС-МИПов) использовались два подхода: блочная сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) в растворителе и без растворителя, а также гранульная микроэмульсионная сополимеризация ГЭМА-ДМЭГ на поверхности наночастиц красного аморфного Se, стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП), – ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП [2,3]. При этом наночастицы Se/ПВП одновременно выступали в роли стабилизаторов сложной эмульсии Пикеринга масло/вода/масло. В ней инициация золь-гель перехода с формированием гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП осуществлялась в масляной фазе сомономеров, распределенной в водной среде, а размер гранул сорбента определялся размером водных капель, распределенных в масляной среде бутанола. Такой подход привел к созданию амфифильных гемосорбентов с высокой специфичной емкостью к ХС. Одновременно достигалось увеличение кинетической селективности сорбции, обусловленной распределением и доступностью импринт-сайтов в поверхностном сорбирующем слое. Кроме того, введение аморфного Se в полимерную матрицу осуществлялось с целью создания дополнительных сорбционных центров связывания атерогенных ЛПНП, так как установлено влияние Se на понижение уровня ЛПНП в организме [4], и, следовательно, он может рассматриваться как конкурентная альтернатива антителам животных.

Исследование топографии поверхности блочных сополимеров методом РЭМ показало, что их сетки представляют собой развитые изопористые структуры с системой микро- и мезопор, причем импринтированная матрица (рис. 1*а*) является более рыхлой по сравнению с соответствующим неимпринтированным контрольным полимером (рис.1*б*). В отличие от блочных, матрицы гибридных сополимеров состоят из сшитых между собой микроглобул с микро- и мезопорами (рис.1*в, г*). При этом поверхность микроглобул импринтированного сорбента была испещрена полостями в виде «лунных кратеров», сформировавшихся в результате активной диффузии молекул ХС в сополимеризующийся слой (рис.1*г*).

а б в г

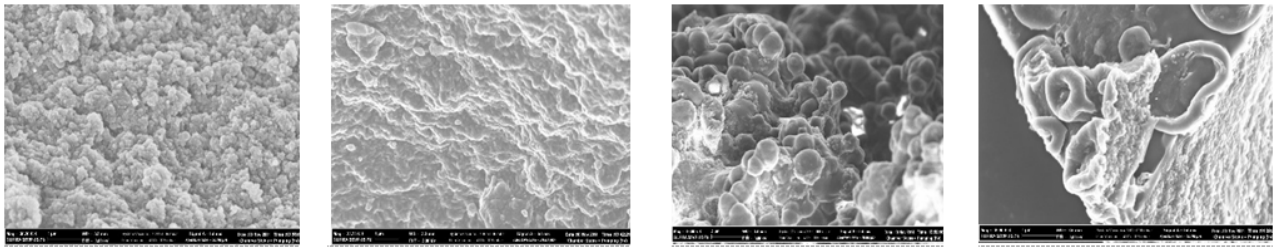


Рис.1. РЭМ фотографии блочных (*а*,*б*) и гранульных гибридных органо-неорганических сополимеров (*в*,*г*)

Исследование ИК-спектров показало различия в образовании водородных связей в сетках импринтированных и соответствующих им контрольных полимеров, в первую очередь, обусловленные формированием пор различной природы. В импринтированных полимерах формировались дополнительные поры – импринт-сайты с жесткой конформацией, значительно влияющие на основные физико-химические и сорбционные свойства этих сорбентов. Показано, что водородные связи играют ключевую роль при взаимодействии сомономеров с ХС, как в процессе синтеза ХС-МИПов, так и при сорбции ХС.

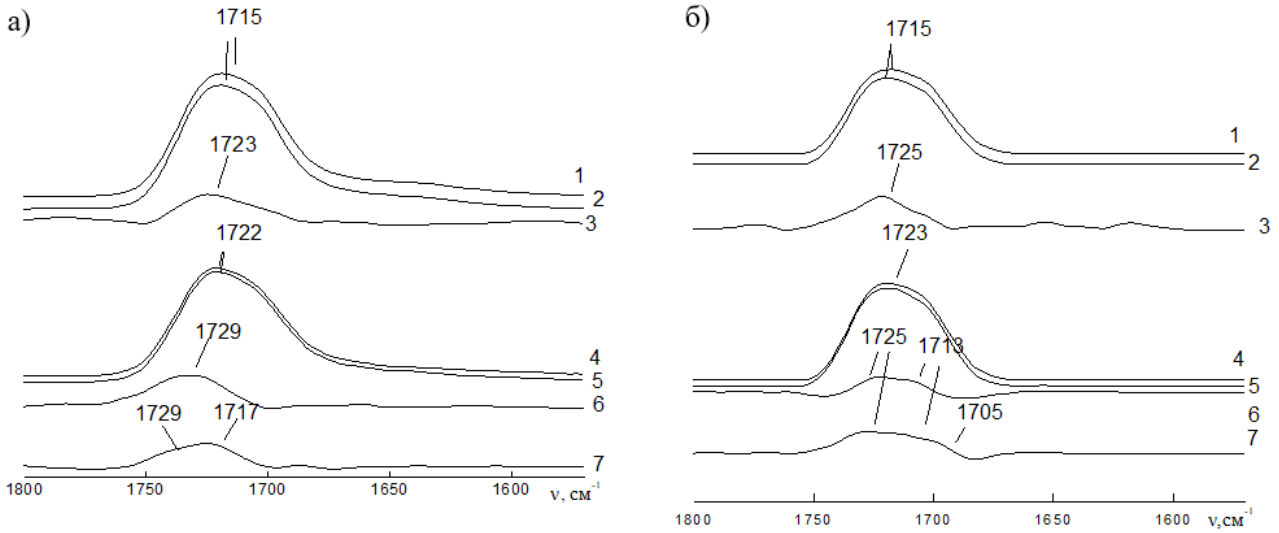


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров в области валентных колебаний >C=O групп. Блочные сополимеры ГЭМА-ДМЭГ (а) и гибридные сополимеры ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП (б).

В ходе динамики сорбции плазмы крови *in vitro* на лабораторных колонках значения степеней извлечения общего ХС были сопоставимы на блочных и гибридных полимерах и достигали порядка 30–40 %. При этом селективность сорбции на импринтированных сорбентах возрастала по сравнению с соответствующими им контрольными полимерами. Одновременно, сорбция на гибридных органо-неорганических полимерах осуществлялась при хорошей смачиваемости и протекаемости колонок. На блочных сополимерах наблюдалось нарушение скоростного режима в результате сжатия слоя сорбента при концентрировании плазмы.

Список источников:

1. Seidel D., Armstrong V.W., Schuff-Werner P. // Journal of Clinical Investigation. 1991. V.21. No.4. P.375-383.

2. Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Ежова Н.М, Осипенко А.А., Писарев О.А., Власова Е.Н., Волчек Б.З. // Журнал Прикладной Химии. 2015. Т. 88. № 10. С. 103–113.

3. Polyakova I., Borovikova L., Osipenko A., Vlasova E., Volchek B., Pisarev O. // Reactive and Functional Polymers. 2016. V. 109. P. 88–98.

4. Frishman W.H., Beravol P., Carosella C. // Review Article Disease-a-Month. 2009. V.55. No.3. P.121-192.

Выражаю благодарность научным руководителям:

Писареву Олегу Александровичу (заведующий лабораторией полимерных наносистем и биотехнологических продуктов ИВС РАН, к.х.н.);

Поляковой Ирине Валериевне (с.н.с. ИВС РАН, к.т.н.)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00710 мол_а).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ, СОЛЕЙ СЕРЕБРА И ПРОЦЕССЫ ИХ САМООРГАНИЗАЦИИ

Перевозова Т.В

Россия, Тверской государственный университет, tanya.perevozova05@yandex.ru

Супрамолекулярные гидрогели состоят из так называемых «супрамолекул», которые образуются в результате самосборки коротких молекул посредством слабых сил (водородного связывания, электростатического взаимодействия и др.). Парадоксальность явления заключается в том, что хаотически движущиеся молекулы растворенных веществ (1 мМ) могут самопроизвольно организовываться в трехмерную пространственную сеть (гель). Супрамолекулярные гидрогели привлекают внимание исследователей, как объект для изучения самоорганизации молекул, и как перспективные вещества для биомедицинских применений.

Для эффективного использования уникальных свойств различных гидрогелей на основе супрамолекулярных соединений необходимо детальное понимание общих закономерностей, приводящих к формированию особенностей их пространственной структуры. При изучении гелеобразных состояний супрамолекулярных систем можно выделить два взаимосвязанных вопроса: 1) как и при каких условиях происходит возникновение пространственной сетки геля; 2) каков механизм этого процесса?

В данном исследовании были рассмотрены системы на основе L-цистеина и нитрита серебра, а также цистеамина (ЦА), меркаптопропионовой кислоты (МПК) и нитрата серебра. Целью работы являлось выяснение возможности формирования олигомерных цепочек и кластеров в водных растворах на основе серосодержащей аминокислоты L-цистеина, его производных и солей серебра. В рамках данной работы был привлечен широкий комплекс инструментальных методов анализа: вискозиметрии, pH-метрии, динамического светорассеяния (ДСР), измерения ζ-потенциала, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), УФ и Фурье-ИК спектроскопии.

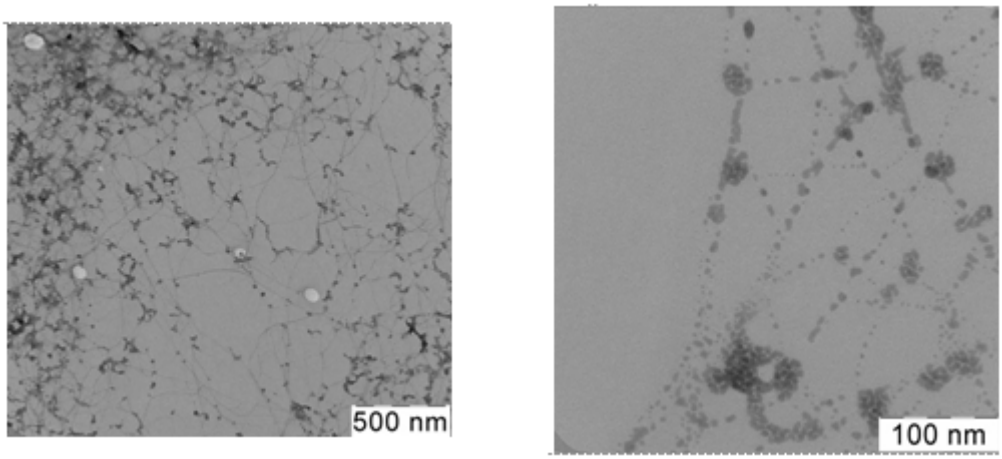


Рис. 1 ПЭМ изображения образца геля на основе Cys–$AgNO_2$ (1:1) при различном увеличении, CCys=0,75 мМ

Установлено, что в результате смешивания водных растворов L-цистеина и $AgNO_2$ с разным соотношением компонентов (1:1 и с избытком серебра – 1:1.25) в начальный момент образуется слегка мутный раствор, который при стоянии образует гель и приобретает слегка желтоватую окраску. Скорость формирования гелей зависит от концентрации компонентов, их соотношения, температуры и времени стояния. Все образцы гелей были устойчивы во времени и проявляли тиксотропные свойства, то есть способность к многократному восстановлению после механического разрушения.

В системах ЦА–серебро и МПК–серебро методом ДСР регистрируются достаточно устойчивые кластерные структуры. При увеличении содержания серебра в системе наблюдалось увеличение среднего гидродинамического диаметра кластеров. В этих системах не было обнаружено явление гелеобразования, хотя, может быть, условия гелеобразования еще не найдены. Тем не менее, возможность образования олигомерных цепочек и кластеров в указанных системах теоретически представляется возможной.

Автор выражает благодарность С.Д. Хижняк и П.М. Пахомову за ценные советы и обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проект № 18-33-00146 мол_а), Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 4.5508.2017/БЧ), на оборудовании Центра

коллективного пользования Тверского государственного университета и Германо-Российского междисциплинарного научного центра G-RISC.

КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНЫЕ КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИКАЛЬЦИЙ ФОСФАТА ДИГИДРАТА И АПАТИТА, ЗАМЕЩЕННЫЕ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ Sr, Mg, Zn

Перелома И.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, kirova210349@yandex.ru

Кальций фосфатным цементам, таким как дикальций фосфат дигидрат и апатит уделяется значительное внимание исследователей из-за их потенциального применения в стоматологии, челюстно-лицевой и ортопедической хирургии [1,2]. Кроме того, цемент способен затвердевать in situ и предоставлять соответствующие механические свойства [3]. Биосовместимость, достаточная механическая прочность, контролируемое время твердения и возможность введения цемента в дефект - характеристики, которые в настоящее время имеют первостепенное значение для малоинвазивной хирургии [4].

Использование микроэлементов в биоматериале перспективная альтернатива факторам роста активно способствующих костеобразованию. Такие элементы как стронций, магний и цинк, как известно, улучшают образование новой костной ткани [3,5], они естественным образом присутствуют в минеральной составляющей костной ткани, особенно в областях с высоким метаболическим оборотом. Частичная замена Ca^{2+} на ионы металлов Sr^{2+} Mg^{2+} Zn^{2+}, может улучшить механические, химические и биологические свойства материала [6].

Sr^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} - замещенные порошки ТКФ были синтезированы методом осаждения из водных растворов аммония фосфорнокислого, нитрата кальция и нитратов Sr^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}. Были изготовлены порошки с замещением ионов Ca^{2+} на 1, 5 и 10% ионов Sr^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+}. Затворяющая жидкость (ЗЖ) подготовлена на основе раствора ортофосфата магния.

Для приготовления цементного теста использовали в качестве основных компонентов замещенные порошки α – ТКФ и затворяющую жидкость. Равномерным перемешиванием твердого порошка с жидкой фазой получали цементное тесто, которое формовали в цилиндрические тефлоновые формы (⌀ 8 мм × 16 мм).

Исследована кинетика схватывания и твердения, формирование микроструктуры и фазообразования замещенных КФЦ, а также физико – химические свойства цементного материала. Установлено, что оптимальный состав по микроструктуре и свойствам содержит до 5% замещения на ионы Sr^{2+} с прочностью при сжатии цементов на основе дикальций фосфата дигидрата и апатита 10 МПа и 25 МПа, соответственно.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Егорову А.А., к.т.н. Тетериной А.Ю., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В., асп. Баранову О. В..

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-29-04795. Доступ к электронной базе данных научных публикаций получен в рамках государственного задания № 007-00129-18-00

Список литературы:

1. Komlev V.S., Fedotov A.Y., Egorov A.A. Zinc-releasing calcium phosphate cements for bone substitute materials // Ceramics International. 2016, V. 42 P. 17310-17316.

2. Barinov, S.M. Komlev V.S. Calcium phosphate bone cements // Inorganic Materials. 2011 V. 47, P. 1470-1485.

3. Komlev V.S., Barinov S.M. New calcium phosphate cements based on tricalcium phosphate // Doklady Chemistry. 2011 Vol 437 P. 75-78.

4. S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas Strontium doped injectable bone cement for potential drug delivery applications // Biomaterials, 23 (2002), pp. 1065-1072.

5. E. Boanini, M. Gazzano b, A. Bigi, Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature // Acta Biomaterialia 6 (2010) 1882–1894

6. G. Romieu, X. Garric, S. Munier, M. Vert, P. Boudeville, Calcium–strontium mixed phosphate as novel injectable and radio-opaque hydraulic cement // Acta Biomaterialia 6 (2010) 3208–3215.

РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ TiCaPCON

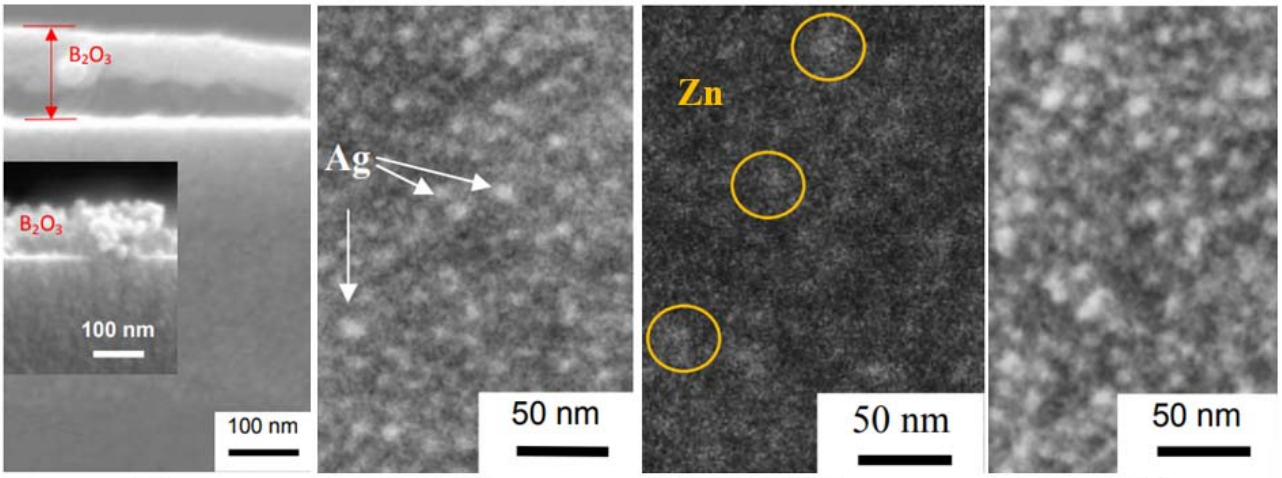
Пономарев В. А.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», ponomarev.viktor1993@yandex.ru

Улучшенная остеоинтеграция титановых имплантатов может быть достигнута за счет модификации поверхности, например путем нанесения покрытий [1]. Также необходимо обеспечить покрытие антибактериальными характеристиками с целью подавления воспалительной реакции. Для этого используют различные подходы, например: введение антибактериальных агентов, обеспечение гидрофобных свойств или создание наноструктурных поверхностей [2,3]. Основной задачей является придание материалу долговременной антибактериальной активности без снижения биосовместимости и биоактивности.

Известно, что бор (B), при относительно небольших концентрациях. проявляет антибактериальные свойства [4]. Это связано с образованием соединений B_2O_3 и H_3BO_3, обладающих антисептическим действием, поэтому формирование тонкого поверхностного слоя оксида бора может придать материалу антибактериальную защиту. Кроме того, B способствует улучшению структуры костной ткани, что может благоприятно сказаться на биоактивных свойствах материала [5]. Серебро (Ag) и цинк (Zn) известны своей антибактериальной активностью в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий. Их комбинация способствует увеличению антибактериальной активности за счет синергетического эффекта [6]. Однако, следует учитывать, что высокое содержание этих элементов может привести к появлению токсичности.

Целью исследования являлось сравнение двух подходов к приданию антибактериальных свойств покрытиям: осаждение слоя B_2O_3 и формирование частиц Ag и Zn на поверхности. Первоначально в вакуумной установке магнетронного распыления с использованием композиционной СВС мишени TiC-CaO-$Ti_3PO_{(x)}$ были осаждены многокомпонентные покрытия TiCaPCON. Слой B_2O_3 был получен путем ионного распыления мишени соответствующего состава. Для формирования частиц Zn и Ag на поверхности покрытия TiCaPCON была проведена ионная имплантация. В результате было получено четыре типа образцов: TiCaPCO N/B_2O_3, TiCaPCON-Zn, TiCaPCON-Ag и TiCaPCON-Ag-Zn.



(а) (б) (в) (г)

Рис. 1. СЭМ изображения поперечного излома покрытия TiCaPCON/B_2O_3 (а) и поверхности покрытий TiCaPCON-Zn (б), TiCaPCON-Ag (в) и TiCaPCON-Ag-Zn (г)

Основу покрытия TiCaPCON составляли зерна ГЦК фазы на основе Ti(C,N) размером от 6 до 15 нм, окруженные аморфной матрицей, содержащей Ca, P, C и O. В результате ионного распыления на

поверхности покрытий был образован слой оксида бора толщиной 100-120 нм. По данным РФС приблизительно 57% составляло фазу B_2O_3, а 43% присутствовало в виде BO_x. Биологические исследования показали, что клетки остеобластов MC3T3-E1 хорошо прикрепляются, распластываются и размножаются на поверхности покрытия TiCaPCON/B_2O_3. Антибактериальную активность оценивали в отношении клеток E. coli K-261. В течение 3 часов их концентрация снизилась в 10 раз, а после 24 часов все клетки были полностью инактивированы. Образец TiCaPCON/B_2O_3 также полностью предотвращал образование биопленки на поверхности.

В рамках второго подхода методом ионной имплантации был сформирован модифицированный слой толщиной 50 нм, насыщенный имплантируемыми элементами. Имплантация привела к образованию частиц размером 15-20 нм (Ag) и 25-40 нм (Zn), равномерно распределенных по поверхности покрытия TiCaPCON. Была изучена кинетика выхода элементов из покрытия. Выявлено, что в первые 6 часов концентрация Ag^+ достигает 0.3 ppb, затем выход замедляется и на 14 сутки концентрация Ag^+ не превышает 0.7 ppb. В первые 6 часов концентрация Zn^{2+} достигает 15 ppb и монотонно увеличивается до 65 ppb на 14 сутки. Совместное введение Zn и Ag ускоряет выход ионов обоих металлов, их концентрация в первые 6 часов составляет 0.6 ppb для Ag^+ и 40 ppb для Zn^{2+}. Ускорение выхода ионов Zn^{2+} при наличии Ag, вероятно, связано с образованием микрогальванических пар [6]. Исследование биосовместимости показало, что поверхность покрытий, являлась адгезивной для MC3T3-E1. Клетки имели хорошо организованный цитоскелет, и высокую скорость пролиферации. Антибактериальные испытания показали, что покрытие TiCaPCON-Ag после 3 часов оказывало сильный (95%) антибактериальный эффект в отношении E.coli O78 при концентрации Ag^+ в растворе не более 0.11 ppb. В то время как бактерицидное действие покрытий TiCaPCON-Zn и TiCaPCON-Ag-Zn достигало лишь 80% при концентрации Zn 15 и 40 ppb, соответственно. После 24 часов все покрытия полностью инактивировали клетки бактерии E.coli. В результате проведенных исследований выявлено: (I) Ионное распыление B_2O_3 привело к образованию покрытия, содержащего 57% B_2O_3 и 43% BO_x. (II) Установлено взаимное влияние Ag и Zn на скорость выхода ионов этих металлов. (III) Все изученные покрытия проявляли высокую антибактериальную активность против штаммов E. coli. (IV) Все образцы являются биосовместимыми.

Выражается благодарность научному руководителю профессору Штанскому Д.В.

Список литературы:

1. M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants // Prog. Mater. Sci., 2013, 54, 397-425.

2. K. Lewis, A.M Klibanov Surpassing nature: rational design of sterile-surface materials // Trends Biotechnol, 2005, 23, 343-348.

3. D. Schillaci, S.M. Cascioferro, M.G. Cusimano Antiadhesion Agents against Gram-Positive Pathogens. // Future Microbiol, 2014, 9, 1209–1220.

4. F.H. Nielsen Dietary fat composition modifies the effect of boron on bone characteristics and plasma lipids in rats, Biofactors 2004, 20, 161-171.

5. M.R. Naghii, G. Torkaman, M. Mofid, Effects of boron and calcium supplementation on mechanical properties of bone in rats, Biofactors 2006, 28, 195-201.

6. Jin G., Qin H., Cao H. Synergistic effects of dual Zn/Ag ion implantation in osteogenic activity and antibacterial ability of titanium // Biomaterials, 2014, 35, 7699-7713

РАЗРАБОТКА БИОПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТВЁРДОЙ МОЗГОВОЙ ОБОЛОЧКИ

Радькова Е.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, katerina.schvarts@yandex.ru

Твёрдая оболочка мозга (ТМО) является наружной оболочкой головного мозга, представляя собой крепкое соединительное образование, в котором различают наружную и внутреннюю поверхность. Наружная поверхность шероховата, сосудистая и прилежит к костям черепа, внутренняя поверхность твёрдой оболочки обращена к мозгу. Она блестящая и гладкая, покрытая эндотелием [1, 2]. При травматических повреждениях взаимное расположение этих поверхностей может измениться, что, при заживлении, приводит к краевому окостенению. В последствии такое окостенение может привести к разрыву и расслоению оболочек, что в дальнейшем является одной из

причин дисфункции головного мозга. Разработка барьерной мембраны на основе биополимеров для изоляции слизистой оболочки тканеинженерных конструкций (ТИК) от излишнего эпителия в области костей свода черепа с ТМО представляет значительный интерес в современной хирургии. В качестве биополимера взят альгинат натрия - высокомолекулярный полисахарид, представляющий собой блок-сополимер D-маннуроновой и L-гулуроновой кислот. Альгинат резорбируется естественным образом под действием ферментов, адгезия клеток к альгинату слабо выражена, следовательно, материал нейтрален к окружающим тканям [3, 4], что обуславливает его выбор в качестве разделяющего формирования тканей материала. Преимуществом применения в данной работе альгината в качестве материала для ТМО служит его хорошая адгезия к поверхности мозга, высокая влагопоглощаемость и прочностные характеристики.

Данная работа направлена на разработку биорезорбируемой пористой мембраны, обеспечивающей направленный рост тканей разного типа в заданном объеме с обеспечением биологических потоков между ними (прорастание сосудов, прохождение клеток и питательных веществ). Для достижения поставленной задачи использовали водный раствор альгината натрия с разной концентрацией в присутствии поверхностно активного вещества (ПАВ, лаурилсульфат натрия). ПАВ использовали для стабилизации пены, которая образовывалась при перемешивании со скоростью свыше 2000 об/мин. Полученную консистенцию заливали в форму и постепенно охлаждали до -5 °С для фиксации структуры. Для формирования более гладкого слоя с повышенными адгезионными свойствами проводили нагрев поверхности слоя данной заготовки и резко охлаждали при температуре -100 °С. Сшивка мембран происходила в водно-спиртовом растворе десятипроцентного хлорида бария. Далее были проведены исследования микроструктуры. Форма пор основного слоя получается округлой размером 400 – 500 мкм и толщиной стенок 1,2 ± 0,1 мкм. А у адсорбирующего слоя формируется канальная пористость с длинной пор до 500 – 700 мкм, шириной 100 ± 50 мкм и толщиной стенок 0,6 ± 0,1 мкм. Прочность при растяжении разработанной мембраны достигает 1,5 Мпа. Далее были проведены исследования механической прочности при растяжении, влагопоглащении и влагопроницаемость мембран.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Егорову А.А., к.т.н. Тетериной А.Ю., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В., асп. Баранову О. В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-00955 мол_а). Доступ к электронной базе данных научных публикаций получен в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

Список литературы:

1. Вовк Ю.Н., Д.Б. Беков, Д.А. Ткаченко. Хирургическая анатомия парасагиттальной зоны лобно-теменно-затылочной области // Научн. тр. Луг. гос. мед. универ. и врачей практ. Здравоохр. 1997. С. 12-19.

2. Вовк Ю.Н. Клиническая анатомия головы // Элтон-2. 2010. С. 194.

3. Lansdown A.B., Payne M.J. An evaluation of the local reaction and biodegradation of calcium sodium alginate (Kaltostat) following subcutaneous implantation in the rat. Journal of the Royal College of Surgeons of Edinburgh. 1994; vol. 39: p. 284–288.

4. Smetana K. Cell biology of hydrogels. Biomaterials. 1993; vol. 14: p. 1046–1050.

5. Павлов Н.А., Тетерина А.Ю., Баринов С.М., Федотов А.Ю., Комлев В.С. Композиционные гидрогели на основе альгината натрия, армированные кальцийфосфатной керамикой, для тканевой инженерии // Материаловедение. 2016. №5. С. 29-3.

СОЗДАНИЕ МНОГОФАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОСТИ И БИОАКТИВНОСТИ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТОВ

Смирнов И.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, baldyriz@gmail.com

Импланты на основе металлических сплавов не могут быть заменены иными типами материалов из-за своих высоких прочностных характеристик. Данный тип материалов используется

при проведении операций по восстановлению областей костных тканей с высокой степенью нагруженности: искусственные бедра, коленные суставы и зубные штифты. Основными требованиями к материалам, используемым для этих целей, являются высокая прочность, устойчивость к износу и высокие коррозионные свойства. Титан и сплавы на его основе наиболее широко распространены в качестве материалов для данного типа имплантов, так как они соответствуют всем основным требованиям [1].

Существуют подходы по улучшению конечных свойств титановых имплантов за счет формирования биоактивных покрытий на основе различных типов материалов, которые позволяют ускорить процесс остеоинтеграции, и способствуют упрочнению связи между имплантом и костной тканью пациента [1,2]. Модифицирование поверхности титанового импаланта способствует снижению микроперемещения имплантата, минимизирует образование волокнистой ткани в месте контакта, увеличивает срок службы и улучшает качество жизни пациентов.

В данной работе был предложен метод формирования многофазных покрытий на основе различных модификацияй фосфатов кальция (ФК). Был предложен способ плазменного нанесения покрытий на основе высокотемпературных модификаций ФК гидроксиапатита (ГА) и α-трикальцийфосфата (α-ТКФ) с последующей модификацией поверхностного слоя в низкотеперaтурные ФК дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) [3] и октакальцийфосфат (ОКФ) [4,5]. Необходимость создания многофазных покрытий заключается в различных свойствах ФК. Первый слой на основе ГА, который наносится методом плазменного напыления, необходим для защиты основного материала импланта от реакций окисления, тем самым снижая риск возникновения отторжения имплантата и увеличивая его срок службы. α-ТКФ материал является более биоактивным и реакционноспособным по сравнению с ГА, использование его в качестве второго необходимо для проведения химического преобразования его в ДКФД и ОКФ. Поверхностным слоем конечного покрытия является ОКФ, материал, который является биосовметимым и остеокондуктивным. Применение данного ФК может придать значительное увеличение биоактивности, так как ОКФ является прекурсором образования биологического гидроксиапатита (ГА) и способствует образованию новой костной ткани в областях с низким регенеративным потенциалом [4,5,6], что может способствовать быстрому образованию прочной связи между имплантом и костной ткани пациента (остеоинтеграции) за счет новообразованной костной ткани.

Формирование поверхностного слоя на основе ДКФД и ОКФ проводили за счет химической трансформации α-ТКФ под действием буферных растворов согласно следующим реакциям [6]:

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 \xrightarrow{CH_3COONa + H_2O} CaHPO_4 \cdot 2H_2O \quad (1)$$

$$8CaHPO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{CH_3COONa + H_2O} Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O \quad (2)$$

Подход, совмещающий в себе метод плазменного напыления и трансформационные процессы, дает возможность создания покрытий различных составов (рис. 1): ГА/ТКФ, ГА/ТКФ/ДКФД, ГА/ТКФ/ОКФ, ГА/ТКФ/ДКФД/ОКФ, ГА/ОКФ, ГА/ДКФД/ОКФ, которые могут быть скомбинированы в различных соотношениях исходя из поставленной задачи.

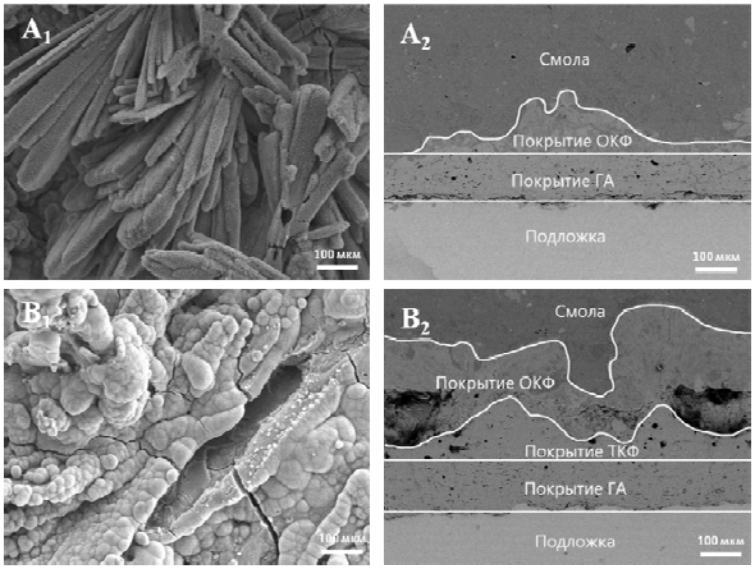


Рис. 1. Фотографии структуры покрытий различных составов: А – ГА/ОКФ, В – ГА/ТКФ/ОКФ.

В данном исследовании разработана методика создания биоактивных покрытий в системе ГА/ТКФ/ДКФД/ОКФ, способных значительно изменить конечные свойства металлического имплантата. Данные покрытия способствуют увеличению остеоинтеграции импланта с косной тканью пациента, уменьшению рисков возникновения реакций отторжения, а также уменьшению количества повторных операций ввиду повышенного срока службы импланта.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН Комлеву В.С., чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 и сотрудникам лаборатории № 25.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 15-29-04817.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Иванников А.Ю., Калита В.И., Комлев Д.И, Комлев В.С., Радюк А.А., Смирнов И.В., Федотов А.Ю. //Композиционные покрытия на основе низкотемпературных фосфатов кальция для внутрикостных имплантатов, Материаловедение, 2017, №6, С.36-38.

2. Smirnov I.V., Rau J.V., Fosca M., De Bonis A., Latini A., Teghil R., Kalita V.I., Fedotov A.Yu., Gudkov S.V., Baranchikov A.E., Komlev V.S. //Structural modification of titanium surface by octacalcium phosphate via Pulsed Laser Deposition and chemical treatment, Bio. Mat., 2017

3. Смирнов И.В. Разработка технологии пористых керамических матриксов на основе ДКФД предназначенных для регенеративной медицины// XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «физико-химия и технология неорганических материалов» сборник материалов, 2014, С. 256-257

4. Смирнов И.В. Аддитивные технологии в создании индивидуальных костных структур на основе кальцийфосфатной керамики// XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «физико-химия и технология неорганических материалов» сборник материалов, 2015, С. 226-227

5. Смирнов И.В. Персонализированные конструкции на основе октакальциевого фосфата для инженерии костной ткани // XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «физико-химия и технология неорганических материалов» сборник материалов, 2016, С. 228-229.

6. Федотов А. Ю., Смирнов И. В., Баринов С. М., Комлев В. С. // Высокопористая биокерамика на основе октакальциевого фосфата, Перспективные материалы, 2017, №4, С. 23-28.

БИОИНЕРТНЫЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Ti-Nb ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Соснин К. В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, k.sosnin@mail.ru

В настоящее время медицинские имплантаты активно используются для вживления в организм в роли протезов, либо в качестве идентификатора. Исследование физико-химических и морфологических свойств, структуры имплантатов является одной из приоритетных задач физики конденсированного состояния и медицинского материаловедения. Научная новизна научного исследования заключается в том, что предлагаемая к использованию электровзрывная обработка титанового сплава позволит сформировать на его поверхности биоинертные покрытия систем Ti-Nb и Ti-Zr. Это позволит кардинальным образом менять структурно-фазовое состояние титанового имплантата, создавать на его поверхности биоинертные наноструктурные покрытия с низким модулем упругости.

Путем выбора режимных параметров: поглощаемой плотности мощности и состава напыляемого покрытия можно добиваться оптимального сочетания структурных составляющих и свойств покрытия. Технология электровзрывного напыления покрытия различных систем успешно используется для упрочнения поверхности электрических контактов, штампов, деталей, работающих в условиях трения и т.д. Однако, в настоящее время в мировой литературе отсутствуют сведения о методах и подходах к формированию биоинертных покрытий систем Ti-Nb и Ti-Zr на медицинских имплантатах методом электровзрывного напыления. Следовательно, предлагаемые в проекте методы и подходы являются оригинальными, а ожидаемые результаты новыми, не имеющими отечественных и мировых аналогов. Рассматриваемый подход получения биоинертных покрытий систем Ti-Nb и Ti-Zr является экологически чистым (все процессы протекают в вакуумной камере установки), новым и будет реализован благодаря использованию перспективной методики электровзрывного напыления, позволяющей формировать композиционные покрытия с различной структурой. Фундаментальная новизна будет обусловлена разработкой комплекса физико-математических моделей различных процессов, протекающих при формировании и эксплуатации покрытий.

Получение биоинертных покрытий систем Ti-Nb и Ti-Zr будет при помощи перспективной методики электровзрывного напыления. Будут выбраны такие режимы электровзрывного напыления, которые позволят получить минимальную степень шероховатости их поверхности, гомогенизацию и наноструктурирование, повысить износостойкость и получить модуль упругости, сопоставимый с костной тканью человека. Наноструктурирование (размер кристаллитов до 100 нм) поверхностного слоя толщиной в десятки микрометров будет осуществляться в условиях импульсного переплавления поверхности тартановых имплантатов и покрытия с последующим высокоскоростным охлаждением путем отвода тепла в объем интегрально холодного образца - имплантата. Фундаментальная новизна будет обусловлена разработкой комплекса физико-математических моделей различных процессов, протекающих при формировании и эксплуатации покрытий. Успешное решение сформулированной в проекте фундаментальной задачи требует использования междисциплинарного подхода.

Целью проекта является разработка научных основ экологически чистой технологии получения биоинертных электровзрывных покрытий систем Ti-Nb и Ti-Zr для медицинских имплантатов. Для достижения поставленной цели будут решены следующие основные задачи проекта. Определено влияние режимов электровзрывной обработки на структуру и фазовый состав зоны упрочнения. Разработаны способы получения биоинертных электровзрывных покрытий систем Ti-Nb и Ti-Zr для медицинских имплантатов на поверхности технически чистого титана ВТ1-0. Определены нано- и микротвердость, модуль упругости и трибологические параметры поверхности имплантатов из технически чистого титана ВТ1-0 после электровзрывного напыления биоинертных покрытий систем Ti-Nb и Ti-Zr в различных режимах. Выполнен послойный ПЭМ анализ структуры поверхностного слоя и распределения элементов и выявлена физическая природа формирования биоинертных электровзрывных покрытий систем Ti-Nb и Ti-Zr. Разработаны рекомендации по практическому использованию результатов исследований и проведены испытания титановых имплантатов, упрочненных электровзрывными биоинертными покрытиями систем Ti-Nb и Ti-Zr.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00075 мол_а «Биоинертные электровзрывные покрытия систем Ti-Nb и Ti-Zr для медицинских имплантатов».

Выражение благодарности. Автор тезисов благодарит научного руководителя кандидата технических наук, доцента Романова Дениса Анатольевича.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МИНИРАЛ – ПОЛИМЕРНЫЕ КОНСТРУКЦИИ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ИНФИЛЬТРАЦИИ ОСТЕОГЕННЫХ ФАКТОРОВ

Тетерина А.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, a.y.teterina@gmail.com

Спектр разрабатываемых остеопластических материалов довольно разнообразен (натуральные материалы, синтетические полимеры, кальций фосфатная керамика, биостекла) [1,2], но ведется непрерывный поиск как новых биоматериалов, так и способов модификации и функционализации имплантатов для замещения костных дефектов. Под функциональной ориентированностью материалов подразумевается возможность их многопрофильного использования: не только в качестве имплантационного материала, а также как биоконструкции с биоинспирированной поверхностью, содержащей биологически активные молекулы (факторы роста) или лекарственные средства [3]. Подобное увеличение остеокондуктивных свойств можно достигнуть модификацией поверхности имплантатов нанесением слоя фосфатов кальция. Для придания материалу биологически свойств, по сравнению с известными методами, более перспективным является метод биомиметического осаждения из буферных растворов.

Достоинством метода биомиметического нанесения фосфатов кальция является использование физиологических температур, что позволяет инкорпорировать биологические агенты (белки, факторы роста) в материал сохраняя их биологическую активность [4,5]. Также использование метода биомиметического нанесения физико-химические и морфологические свойства покрытий не зависит от геометрии поверхности, или трехмерной структуры модифицируемого материала.

В данной работе был разработан подход нанесения фосфатов кальция на керамическую подложку (октакальциевый фосфат, трикальцийфосфат) с варьируемыми условиями осаждения: температурой, концентрацией и составом буферных растворов и сроков выдержки. Проведены комплексные исследования состава, структуры и свойств осажденного кальцийфосфатного слоя. В ходе дальнейшей работы изучено влияние предварительной обработки поверхности минерал – полимерных композиционных матриксов слабо концентрированными кислотами (глутаминовой, аспрагиновой, фосфорной, янтарной, лимонной) на их состав, структуру, свойства и формирование поверхностного слоя фосфатов кальция.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН 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., асп. Зобкову Ю.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-00955 мол_а). Доступ к электронной базе данных научных публикаций получен в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука, 2005.

2. Kolk A., Handschel J., Drescher W. et al. Current trends and future perspectives of bone substitute materials - from space holders to innovative biomaterials. J Craniomaxillofac Surg. 2012; 40(8): 706-718.

3. Samavedi S., Whittington A.R., Goldstein A.S. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: A review of properties and their influence on cell behavior. Acta Biomater. 2013; 9 (9): 8037–45.

4. Popov V.K., Komlev V.S. and Chichkov B.N. Calcium phosphate blossom for bone tissue engineering // Mater. Today. 2014. V. 2. P. 96–97.

5. Sergeeva, V. Komlev, I. Sviridova, V. Kirsanova, A. Fedotov, A. Teterina, Y. Zobkov, S. Barinov. 3D printing of bone/cartilage substitutes based on bioceramics/polymers // Regenerative Medicine, 2015, Vol. 10, No. 07s, pp. 46.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДИГИДРАТА И ОКТАКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Федотов А.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, antishurik@mail.ru

Среди различных фосфатов кальция (ФК), используемых в качестве исходных материалов для изготовления костных имплантов, наибольший интерес представляют такие низкотемпературные модификации как дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) и октакальцийфосфат (ОКФ). Материалы на основе ОКФ могут достаточно легко трансформироваться в природный гидроксиапатит, основной неорганический материал костной ткани в условиях организма взрослого человека, при этом обеспечивая большую скорость трансформации по сравнению с остальными ФК, что непосредственно влияет на время восстановления пациента.

Особенностью ОКФ является его метастабильность обусловленная наличием большого количества молекул воды в кристаллической решетке. За счет такого строения незначительное температурное воздействие или колебания значения pH может привести к необратимым процессам трансформации ОКФ в другие соединения ФК, не все из которых обладают такими же биологическими свойствами [1-3].

В данной работе проводится исследование влияния направленных магнитных полей на кристаллизацию ДКФД и ОКФ. Возможность влияния магнитных полей на процесс обуславливается наличием различных полярных комплексных соединений в буферных растворах, участвующие в процессах формирования данных ФК в водных буферных растворах.

Для проведения исследований были изготовлены керамические образцы в форме таблеток диаметром 8 мм и толщиной 1-2 мм на основе α-ТКФ и ДКФД массой 0,1 г. Таблетки были помещены в соответствующие буферные растворы в соотношении масса образца/объем жидкости равным 1/100. При трансформации α-ТКФ в ДКФД использовали раствор состава: 1,5М ацетат натрия, с добавлением 0,07М глютаминовой кислоты и 0,43М ортофосфорной кислоты с pH равным 5,5. При трансформации ДКФД в ОКФ использовали раствор 1,5М ацетата натрия с pH=9±0,2. Для наложения магнитного поля были использованы неодимовые магниты марки N38. Магнитная индукция составляла 1±0,2 Тл.

Установлено, что наличие магнитного поля приводит к укрупнению кристаллов ДКФД, что обусловлено изменением направления роста кристаллов и их срастанием между собой в плоскости роста. Происходит изменение плоскости роста кристаллов, преобладает горизонтальное направление роста, которое сопровождается закрытием пор на поверхности матрикса. Показано, что при трансформации ДКДФ в ОКФ, при наложении магнитного поля приводит к образованию более крупных кристаллов до 10 мкм с четко выраженной границей, при этом наблюдается уменьшение количества крупных пор на поверхности матрикса за счет их закрытия скоплениями плотноупакованных кристаллов ОКФ.

Таким образом, было выявлено влияние магнитных полей на процесс образования низкотемпературных фосфатов кальция и описан эффект их воздействия на формирование микроструктуры керамических матриксов. Была показана возможность использования магнитных полей для управления направлением роста кристаллов и регулирования размеров кристаллов на этапе формирования матрикса.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН Комлеву В.С., чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20.

Работа выполнена при поддержке программы президиума 37П. Доступ к электронной базе данных научных публикаций получен в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

Список литературы:

1. Бозо И.Я., Деев Р.В., Журавлева М.Н., Комлев В.С., Попов В.К., Смирнов И.В., Федотов А.Ю. Ген-активированный остеопластический материал на основе октакальциевого фосфата, допированный ионами магния // Материаловедение. 2017. №5. С.33-37.

2. Федотов А.Ю., Смирнов И.В., Баринов С.М., Комлев В.С. Высокопористая биокерамика на основе октакальциевого фосфата // Перспективные материалы. 2017. №4. С.23-28.

3. 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 // Front. Bioeng. Biotechnol. 2015. V.3. P.81-85.

КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ ЦЕМЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ

Хайрутдинова Д.Р.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, dvdr@list.ru

Для реконструкции поврежденных костных тканей методами тканевой инженерии применяют кальциийфосфатные костные цементы на основе дикальциийфосфата двухводного (ДКФД, брушитовые цементы), обладающие скоростью резорбции сопоставимой со скоростью образования новой костной ткани [1, 2]. Основным недостатком таких цементов является их низкая прочность, что может приводить к деструкции и деформации цементного материала в зоне заполненного дефекта и, как следствие, к неоднородному формированию новой костной ткани. Поэтому брушитовые цементы могут при меняться только для пластики небольших по раз меру дефектов.

Другим определяющих факторов использования цементов для регенерации костной ткани является скорость их биорезорбции. Чем больше скорость, тем быстрее происходит образование костной ткани. Используемые резорбируемые цементы на основе брушита имеют недостаточную скорость биорезорбции, что также, как и низкая прочность являются основными причинами ограничения использования цементов в регенеративной костной медицине. В связи с этим одним из перспективных направлений развития костных цементов является создание композиционных материалов, где за счет введения второго компонента можно управлять кинетикой биорезорбции и механическими свойствами. В качестве второй фазы брушитового цемента в работе был использован сульфат кальция (СК, гипс), обладающий вяжущими свойствами, биологической совместимостью с живыми тканями. Вводимые второй (СК) компонент обладает более высокой растворимостью по сравнению с брушитом, а также большей прочностью. [3]). В качестве прекурсора образования ДКФД может служить аморфный фосфат кальция (АФК, $Ca_3(PO_4)_2*H_2O$). Создание композиционных цементов в данной системе позволит создать целый новый ряд биоцементов для быстрой регенерации костной ткани с различным уровнем механических свойств. Это позволит использовать материалы под конкретные задачи в зависимости от размера костного дефекта и возраста пациента.

Цель работы состояла в создании и исследовании новых материалов на основе брушита, содержащих в качестве второй фазы сульфат кальция.

Для достижения поставленной цели решались несколько основных задач – это получение порошковых материалов амрфного фосфата кальция (АФК); исследование условий превращения АФК в брушит (дикальциийфосфат дигидрат, ДКФД); исследование влияния температуры прокаливания АФК на фазовый состав, прочность получаемых на его основе цементов; исследование и разработка технологии смешения компонентов цементных порошков; отработка технологии цементов в системе ДКФД – гипс; исследование микроструктуры и фазового состава в зависимости от соотношения исходных компонентов цемента. В результате применения оригинальных технологических приемов и методов были получены нанодисперсные цементные порошки АФК с удельной поверхностью до 83 $м^2/г$. Были получены новые цементные материалы в системе ДКФД – гипс, содержащих второй компонент в количестве 25, 50 и 75%. Показано, что максимальная прочность (до 29 МПа при сжатии) была получена с применением порошков АФК, прокаленных на 400ºС.

Работа выполнена в рамках проекта «УМНИК» «Разработка кальциийфосфатных костных цементов на основе системы дикальциийфосфат дигидрат – сульфат кальция».

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.

Список литературы:

1. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate cements and concretes // Materials. 2009. V. 2. P. 221-291

2. Баринов С.М., Комлев В.С. Кальциийфосфатные костные цементы (обзор). Часть 1. Вяжущие системы. // Материаловедение. 2014. № 1. С. 33-39

3. Bohner M. Design of ceramic-based cements and putties for bone graft substitution //Eur Cell Mater. – 2010. – Т. 20. – №. 1. – С. 3-10.

РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ПЕКТИН - ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ

Якушечкин В. П.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Vladislav13595@gmail.com

Применение инновационных материалов для регенерации костных дефектов, полученных вследствие травм, заболеваний и хирургических вмешательств, является актуальной медицинской проблемой, в связи с чем возросла потребность в создании таких материалов. Именно изготовление и использование синтетических биосовместимых материалов зачастую является решением этой проблемы.

Распространенной темой большинства работ является разработка композиционных материалов (КМ). Наиболее интересным является материал, в основу которого входит биосовместимый полимер и фосфат кальция (ФК) в виде порошка или гранул [1]. К преимуществам таких материалов можно отнести биосовместимость, резорбируемость, отсутствие негативного (аллергенного, токсичного, воспалительного) влияния на организм человека, приближенные к костной ткани механические свойства и пористость [2,3].

Инновационным решением в создании КМ является использование в качестве полимерной основы биосовместимого полисахарида (пектина, желатина, альгината натрия) и ФК - гидроксиапатита (ГА) и трикальциийфосфата (ТКФ). Относительно высокой резорбируемости в среде организма, а также, будучи предшественниками биологического апатита, КМ способствуют процессу биоминерализации формирующейся костной ткани.

В настоящей работе создана методика получения КМ – матриксов на основе пектина и ТКФ. По результатам исследований удалось получить материал с заданной пористостью, структурой и механическими свойствами, выявлено влияние концентрации ФК и пектина на физико-химические свойства материала. Также, в ходе исследования, экспериментальным путем были определены необходимые температурные условия для фиксации структуры КМ - матриксов. Анализ полученных данных установил влияние количества армирующего состава на свойства КМ. Увеличение концентрации ФК приводит к повышению прочностных характеристик, в то время как увеличение концентрации полимерной части повышает показатели эластичности матрикса и скорости резорбции. Проведены исследования по оценке растворимости КМ - матриксов в жидкостях, моделирующих внеклеточные жидкости организма. Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии получены данные об отсутствии взаимодействия в системе пектин – ТКФ. Созданные КМ могут найти применение в создании ткане - инженерных конструкций при замещении дефектов различного генеза.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН Баринову С. М.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 007-00129-18-00.

Список литературы:

1. Teterina A.Y., Egorov A.A., Fedotov A.Y., Barinov S.M., Komlev V.S. Strengthening of deformable one cements in the calcium phosphates–chitosan system by tricalcium phosphate granules // Inorganic. Materials: Applied Research. V. 7. I. 1. 2016. P. 20-23.

2. Sun J., Tan H. Alginate-based biomaterials for regenerative medicine applications // Materials. 2013. 6. №. 4. P. 1285-1309.

3. Teterina A.Yu., Fedotov A.Yu., Egorov A.A., Barinov S.M., Komlev V.S. Microstructure formation in porous calcium phosphate-chitosan bone cements // Inorganic Materials. V. 51, I. 4. 2015. P. 396-399.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫПЛАВКИ БИОСОВМЕСТИМОГО СПЛАВА С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ TiNb20Ta10Zr5

Борисов Н.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shulf@yandex.ru

Сплавы с эффектом памяти (ЭПФ) формы являются оптимальными материалами для изготовления медицинских имплантов, таких как стент и Кава-фильтр. Основным сплавом с ЭПФ

можно назвать никелид титана, однако известен недостаток в виде выхода токсичных ионов никеля. Разрабатываются иные сплавы с ЭПФ, не содержащие никеля. В данной работе описано изготовление сплава $TiNb_{20}Ta_{10}Zr_5$.

Плавка навесок проводилась в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом LK8 фирмы LEYBOLD-HERAEUS. Навески помещались в медный водоохлаждаемый кристаллизатор, после чего рабочая камера герметично закрывалась и вакуумировалась до давления $1*10^{-2}$ мм. рт. ст. После этого в камеру напускался аргон до давления 2 атм.

В процессе первых 2-3 переплавов получали единый слиток. Форма слитка- двояковыпуклая линза, диаметр 25-30 мм, высота- 10-15 мм. Последующие переплавы направлены на получение равномерного химического состава по всему объему слитка. Длительность каждой плавки одного слитка 1-1,5 мин. Перед выплавкой слитка расплавлялся геттер. В качестве геттера использовался слиток йодидного циркония массой 15-20 г.

Далее в этих условиях полученные слитки сплавляются в единый слиток весом 60г за 2 переплава. Конечный слиток имел длину 60-70 мм, ширину 20-25 мм, высоту 10-12 мм.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов чл.-корр. А.Г. Колмакову и к.т.н. Севостьянову М.А.

Работа выполнена при поддержке при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы:

1. Нанесение биостабильного полимерного покрытия на никелид титана для медицинских изделий Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Конушкин С.В., Краев И.Д., Колмаков А.Г. В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. 2016. С. 85.

2. Mechanical properties of nanostructured nitinol/chitosan composite material Sevost'Yanov M.A., Fedotov A.Y., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Barinov S.M., Goncharenko B.A., Komlev V.S., Baikin A.S., Sergienko K.V., Teterina A.Y., Nasakina E.O., Leonova Y.O., Leonov A.V. Inorganic Materials: Applied Research. 2014. Т. 5. № 4. С. 344-346.

3. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами Федотов А.Ю., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Цванг Ф.М., Егоров А.А., Комлев В.С., Колмаков А.Г., Баринов С.М. Материаловедение. 2014. № 2. С. 15-18.

4. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биодеградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 43-46.

SYNTHESIS AND FORMATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE STRUCTURES OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED DIAZOCROWN ETHERS CONTAINING NANOPARTICLES

Vezirova L.Z.

Azerbaijan, RI Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, L_vez@mail.ru

The aim of this work is to functionalize iron nanoparticle with hydroxyl substituted diazacrown ether which is able to mimic natural siderophores. Synthesis of macrocycle 1,13-Diaza-5,9-dioxa-7-hydroxy-3,4:10,1-dibenzocyclopentadecan was carried out according to the method. Synthesis of nanostructures was carried out by functionalization of Fe_3O_4 with MC (MC@Fe_3O_4 NPs). Magnetic iron oxide nanoparticles are prepared by wet chemical precipitation from aqueous iron salt solutions in alkaline milieu, created by using NH4OH, in the atmosphere of gaseous nitrogen [1].

The formed Fe_3O_4 nanoparticles (NPs) were separated by NdFeB permanent magnet, repeatedly washed with distilled water and dispersed in ethanol. The ethanol solution of MC, taken in excess, was added to ethanol solution of Fe_3O_4 nanoparticles and thoroughly stirred. After stirring during 8 hours in ambient conditions, the prepared nanostructures were separated by strong NdFeB permanent magnet and repeatedly washed with distilled water. The obtained NPs were dried in ambient conditions and the iron content in the samples was analyzed by atom absorption spectroscopy performed on Varian SpectrAA 220FS Atomic absorption spectrometer. Samples were prepared by Milestone ETHOS 1 Microwave extraction unit. The UV

spectra were recorded on Spectrophotometer Specord 250 Plus. UV spectra were recorded at the 275 nm range for standard solutions of MC.

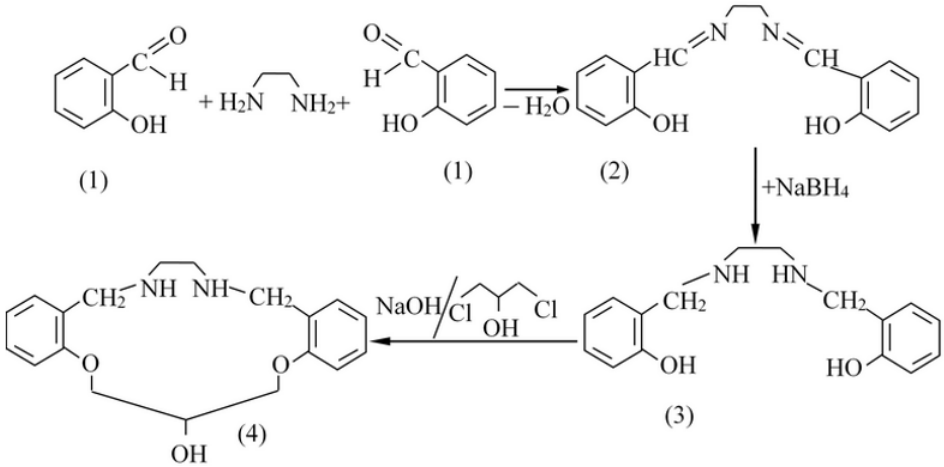
The synthesized substances were taken in amount equal to 30 μg. Escherichia coli were cultivated on Endo's medium, Klebsiella spp. on Sabouraud medium and Staphylococcus aureus on Baird-Parker agar (cultures were kindly provided by one of the clinical laboratories of Baku, Azerbaijan). Due to the fact that this method provides only quality data, microdilution method was also performed. By this method the MIC of prepared substances on Staphylococcus aureus, Klebsiella spp. and Escherichia coli was identified. To perform microdilution method the stock solutions of different concentrations of the substances were prepared in distilled sterile water and were distributed in 96 multi-well plates. Each well was inoculated with 0.1 mL of microbial suspensions of 0.5 McFarland turbidity, prepared from 24 h fresh culture. Sterility control wells and microbial growth controls were involved. The plates were incubated for 24 h at 37 ˚C.

In order to measure antibacterial effect on biofilm development, wells were washed with PBS three times, dried for 15 minutes in room temperature and stained by crystal violet 1% for 15 minutes. After the deletion of crystal violet 1%, wells again were washed 3 times with PBS and dried at room temperature for 15 minutes. Further, the biofilm, formed on the plastic wells, was re-suspended in 30% acetic acid and the intensity of the coloured suspension was assayed by measuring the absorbance at 590 nm.

Synthesis of MC 1,13-Diaza-5,9-dioxa-7-hydroxy-3,4:10,1-dibenzocyclopentadecan (4) is depicted on the scheme 1. N,N′ ethylenebis(salysilimine) (2) was prepared by condensation of salysilaldehide (1) with ethylenediamine. The reduction of (2) was carried out by sodium borohydride. The ring closure step was carried out by reaction of corresponding saturated derivative (3) with 1,3-dichloro-2-propanol.

The purity and crystalline properties of the MC@Fe_3O_4 were investigated by powder X-ray diffraction (XRD). All the XRD peaks were well defined and corresponded to Fe_3O_4 nanoparticles with cubic structure. XRD peak broadening is the evidence of nanocrystal formation. All of the lines in the pattern relate to magnetite and can be indexed using the ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) DB card number 00-001-1111, for prepared nanostructure. The pattern of MC@Fe_3O_4 NPs has characteristic peaks at 30.250 (220), 35.750 (311), 43.520(400), 57.440(511), 62.930(440). The synthesized MC would be able to reveal antimicrobial activity (bacteria Staphylococcus, Escherichia coli and Klebsiella spp.), due to ionoforic properties as well as MC@Fe_3O_4 nanostructures can mimic the properties of natural siderofores, especially in case of Gram-negative microorganisms. Antibacterial activity of MC andMC@Fe_3O_4 was tested by diffusion method, performed on Petri dishes, on Staphylococcus aureus, Klebsiella spp. and Escherichia coli [2].

The results of the microdiffusion method show that the inhibition zone, produced by MC on *Staphylococcus aureus,* was 14 mm in diameter, but there was no effect on *Escherichia coli* and *Klebsiella spp*. However, when it comes to MC@Fe_3O_4, the contrary results were observed. It has no effect on *Staphylococcus aureus*, but has produced an inhibition zone with the diameter 28 mm on *Escherichia coli* and 22 mm on *Klebsiella spp.*



Scheme. The synthesis of MC 1,13-Diaza-5,9-dioxa-7-hydroxy-3,4:10,1 dibenzocyclopentadecan.

The antibacterial effect of MC on *Staphylococcus aureus* can be explained by the fact that it acts like ionophore, disrupting the membrane's potential of bacteria. At the same time, in case of MC@Fe_3O_4, antibacterial effect is absent, probably, because Fe_3O_4 NPs blocked action sites of crown ethers, responsible

for ionophore binding with membrane via OH, NH and MC' oxygen atoms by means of ion-dipole, dipole-dipole and etc. interactions. When it comes to Escherichia coli and Klebsiella spp., the mechanism is different. As gram-negative bacteria form so called siderophoric system that can acquire iron from the environment by secreting special iron-chelating agents – siderophores. These siderophores penetrate to periplasmic space through responsible for iron uptake porin channels. Hydroxyl substituted diazacrown ether is similar to siderophores in their ability to chelate iron. MC alone cannot penetrate through the thick membrane of gram-negative bacteria and produce antibacterial effect. However, laden with iron, it plays a role as a siderophore and is more advantageous for bacterial cells than natural free-from-iron siderophore.The sum of all above-mentioned factors contributes to high antimicrobial effect of MC@Fe_3O_4 on gram-negative bacteria.

Our research's results show that synthesized hydroxyl substituted diazacrown shows a significant antibacterial effect and low MIC on gram-positive Staphylococcus aureus, whereas nanostructured hydroxyl substituted azacrown produces an effect and low MIC on gram-negative microorganism Klebsiella spp. and Escherichia coli, and even has ability to inhibit their growth in biofilm in all concentrations.

I would like to thank prof. Ulviya A. Gasanova for her support in the course of my scientific work.

References:

1. R. Massart. (1981) Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media, IEEE Transactions on Magnetics, v. 17, pp. 1247-1248. DOI: 10.1109/TMAG.1981.1061188.

2. S. Mayrhofer, K.J. Domig, C. Mair, U. Zitz, G. Huys, and W. Kneifel. (2008) Comparison of Broth Microdilution, E test, and Agar Disk Diffusion Methods for Antimicrobial Susceptibility Testing of *Lactobacillus Acidophilus* Group Members. Applied and Environmental Microbiology, v. 12, pp. 3745-3748. DOI: 10.1128/AEM.02849-07.

ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ БИОСЕНСОРА

Ганичкина К.А.

Россия, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, ganichkina.k@mail.ru

Будущее медицины — в увеличении точности диагноза и дозы препаратов. Биодатчики открывают широкие перспективы получения аналитической информации быстрее, проще и дешевле, чем это делается с помощью традиционного количественного анализа. Перспективным материалом для создания биодатчика, измеряющего концентрацию глюкозы в крови, является пористый кремний.

Пористый кремний – это совокупность пористых материалов на основе кремния, которые различаются по пористости, размерам, удельной площади поверхности. Пористый кремний обладает такими свойствами как прочность, биодоступность, способность к биодеградации, биоустойчивость, биосовместимость. Благодаря этим свойствам материал используют для решения биологических и медицинских задач в области диагностики и лечения заболеваний.

Биосенсор — это аналитический прибор, в котором для определения химических соединений используются реакции этих соединений, катализируемые ферментами, иммунохимические реакции или реакции, проходящие в органеллах, клетках или тканях. Биосенсор состоит из следующих составных частей: биорецептор, биорецепторный элемент, биораспознающий элемент, трансдьюсер, блок регистрации и обработки данных [1].

Для биодатчика глюкозы биоузнающим элементом является глюкозооксидаза. При создании биосенсоров на пористом кремнии перспективно использовать его оптические свойства и электрические свойства пористого кремния, которые зависят от попавших в поры веществ. Отсюда возникает возможность детектирования веществ по изменению свойств пористого кремния.

В состав крови входят как органические вещества (глюкоза), так и неорганические (натрий, хлор). Именно поэтому для исследования использовались различные растворы глюкозы и физраствор.

Для получения образцов пористого кремния использовался метод горизонтального электрохимического травления [2]. Образцы изготавливались из кремния p-типа со шлифованной, полированной и текстурированной поверхностью. Все образцы прошли электрохимическое травление в электролите в соотношении 6:9:5:

$H_2O + (CH_3)_2CHOH + HF + NH_4F$

Травление происходило при токах 60 мА, 80 мА и длилось в течение 15, 20 и 30 минут.

Исследование поверхностей и сколов ПК с глюкозой методами оптической микроскопии. Исследования проводились на оптическом микроскопе Neophot (Рис. 1, 2). Определенные величины толщины пористого слоя использовались для гравиметрических расчетов. В ходе исследования выявлено, что образцы с текстурированной поверхностью имеют более высокую степень насыщенности веществом, нежели образцы с полированной поверхностью. Они более пригодны для создания нанокомпозитов. Содержание вещества в порах у образцов с глюкозой намного выше, нежели у образцов с NaCl. Объясняется возможным испарением воды с поверхности пластины.

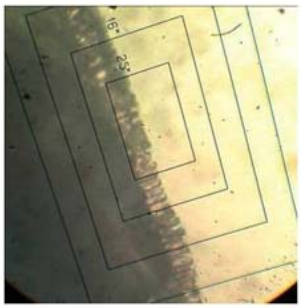


Рис.1. Микрофотография поперечного скола образца с пористым слоем (темное поле слева)

Рис.2.Микрофотография поверхности полированной пластинки.

Состав образцов исследовался методом ИК-спектроскопии. Исследования проводились на ФСМ 2201 с помощью приставки диффузного отражения и на Фурье-спектрометре Perkin Elmer «Spectrium 100» с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

На рис. 3 представлены ИК – спектры для N-пластинки со шлифованной поверхностью и ИК – спектры для X-пластинки с полированной поверхностью. Здесь мы видим, что определенные полосы поглощения отвечают за кремний, а некоторые полосы за присутствие глюкозы в порах образцов. Но здесь более интересная особенность в том, что пик для 6% раствора отвечает пику пористого кремния, а в 12% отсутствует данный пик. Связано с наибольшей концентрацией глюкозы в пластинке. Здесь - контрольный образец, - образец ПК с 6% раствором глюкозы, - образец ПК с 12% раствором глюкозы, - ИК-спектр глюкозы.

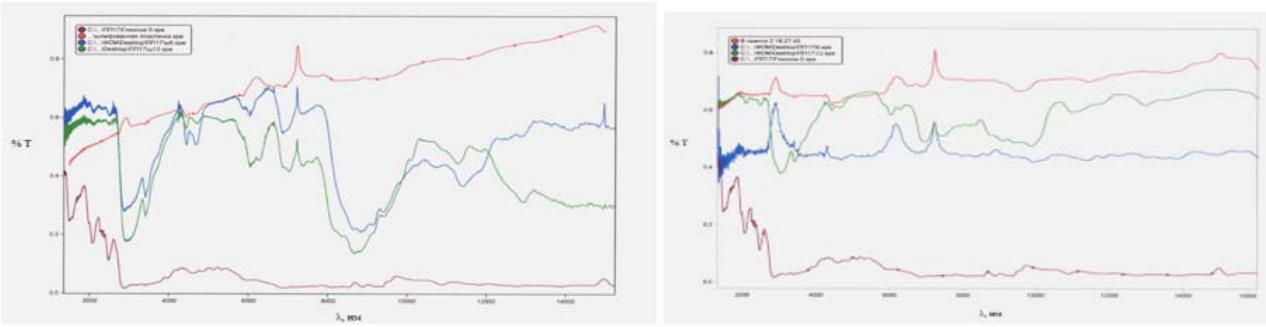


Рис 3 а) ИК-спектр пластинки N (текстурированная поверхность)
б) ИК-спектр пластинки X (полированная поверхность)

Отсюда можно сделать общий вывод, что наличие глюкозы разных растворов в пористом кремнии заметно изменяет спектры пропускания образцов.

На рис. 4 представлен ИК-спектр пористого кремния N-образца, измеренный на спектрометре Perkin Elmer. Анализ спектров показывает, что поверхность пористого кремния покрыта кремнийорганическими соединениями [3].

Для различных образцов пористого кремния с NaCl; 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 10%, 12% растворами глюкозы были измерены вольтамперные характеристики и рассчитана проводимость в темноте и при освещении белым светом (Рис. 5). В ходе эксперимента выявлено, что наличие на пористом слое глюкозы показывает значительное увеличение темновой и световой проводимости. Наличие NaCl в образце существенно слабо изменяет проводимость, порядок остается тем же.

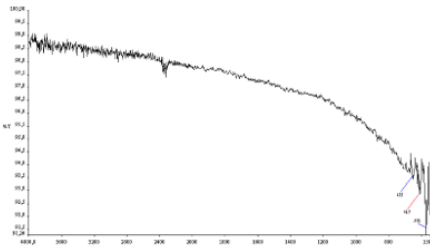


Рис.4. ИК-спектр пористого кремния N-образца

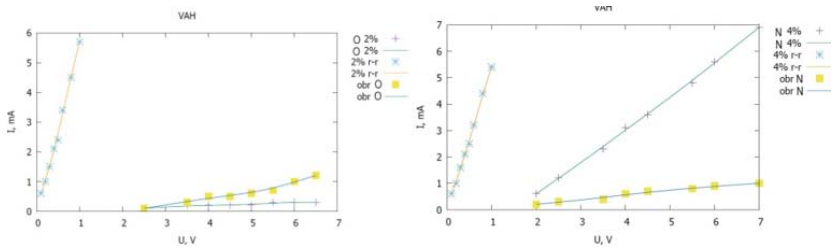


Рис. 5. ВАХ образцов: 1) образец ПК O+2% раствор глюкозы, 2% раствор глюкозы, образец ПК - O; 2) образец ПК N+4% раствор глюкозы, 4% раствор глюкозы, образец ПК - N

Результаты исследования показывают, что образцы могут быть использованы для измерения сахара в крови, потому что проводимость заметно меняется. Электрическое сопротивление изменяется достаточно серьезно, а присутствие в крови ионов Na и Cl намного слабее изменяет электрическое сопротивление. Подводя итоги, можно отметить, что пористый кремний более реагирует на глюкозу, нежели на NaCl. И именно поэтому пористый кремний является перспективным материалом для создания биосенсора глюкозы. Существующие экспериментальные методики точного взвешивания позволяют использовать данные для оценки содержания вещества в порах.

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю к.т.н. Латухиной Наталье Виленовне за помощь в проведении работы.

Список использованной литературы:

1. Будников Г. К. Биосенсоры как новый тип аналитических устройств /Г.К. Будников//Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №. 12. – С. 26-32.

2. Зимин С. П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами /С.П. Зимин//СОЖ. – 2004. - № 1.- С. 101-107

3. Смит А. Л. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение/А. Л. Смит//М.:Мир. – 1982.

ВЛИЯНИЕ ОБОЛОЧКИ НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

Гребенников И.С.

Россия, Москва, НИТУ «МИСиС», da_prorabinho@mail.ru

Востребованность исследования нанопорошков на основе оксидов железа с каждым годом повышается, благодаря их химической стабильности (менее чувствителен к окислению чем магнитные металлы – кобальт, железо, никель) и оптимальным магнитным свойствам (высокая коэрцитивная сила, высокая намагниченность насыщения), что открывает новые возможности для их потенциального использования в различных технологических сферах, в том числе биомедицинских приложениях. Применение магнитных нанопорошков оксидов железа сдерживается их склонностью к агрегации за счет анизотропного дипольного притяжения и, как следствие, деградации их физических свойств, определяющих конкретную область внедрения.

Одним из наиболее эффективных решений данной проблемы является покрытие нанопорошков на основе оксидов железа защитным инертным материалом. Принимая во внимание низкую стоимость и широкую доступность, в качестве инертного покрытия используют диоксид кремния, обеспечивающий коллоидную стабильность магнитных нанопорошоков, повышенную химическую стойкость и сохранность их магнитных свойств, а также снижение токсичности.

В этой связи целью данной работы являлось изучение фазово-структурных характеристик покрытых кремнеземом нанопорошков на основе оксидов железа типа «ядро-оболочка» различной дисперсности.

В качестве «ядра» использовались нанопорошки, представляющие собой нестехиометрическое соединение магнетит-маггемитового ряда [1], различной дисперсности (от 60 до 100 нм), полученные методом старения. Оболочка из диоксида кремния на поверхности нанопорошков получена модифицированным методом Штобера [2]. Полученные нанопорошки были исследованы методами

просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализа, мессбауэровской спектроскопии.

Отработана методика получения покрытых диоксидом кремния нанопорошков оксидов железа по типу «ядро-оболочка». По результатам электронно-микроскопических исследований определена морфология и размеры нанопорошков, толщина их покрытия. Рентгенофлуоресцентный анализ подтвердил наличие диоксида кремния в покрытых образцах нанопорошков. Из рентгеновских данных определен фазовый состав, включающий фазу магнетит/маггемит (структурный тип шпинели) и аморфную фазу, относящуюся к оболочке в виде некристаллической формы кремнезема. Проведен сравнительный анализ параметров решетки нанопорошков до и после покрытия. С учетом результатов мессбауэровской спектроскопии исследованы изменения структурных характеристик и формульных коэффициентов вакансий нанопорошков оксидов железа до и после покрытия диоксидом кремния.

Литература:

1. С.В. Салихов, А.Г. Савченко, И.С. Гребенников, Е.В. Юртов Фазовый состав и структура нанопорошков оксидов железа, полученных химическими методами. – Извести РАН. Серия физическая, 2015, Т.79, №9, С.1251-1258.

2. W. Stober, A. Fink Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. – Department of Radiation Biology and Biophysics, Medical School, University of Rochester, January 1968, Volume 26, Issue 1, Pages 62-69.

СПАЗЕРЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АГЕНТЫ ТЕРАНОСТИКИ

Пархоменко Р.Г.

Россия, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, parkhomenko@niic.nsc.ru

Развитие современных биомедицинских технологий связано с поиском новых объектов, которые являются одновременно средством ранней диагностики и терапевтическим агентом (тераностика). Одним из таких объектов являются плазмонные нанолазеры или спазеры (surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation), которые представляет собой наночастицы золота, окружённые тонким слоем активной среды (флуоресцирующие молекулы, такие, как уранин, флуоресцеин и др. в порах мезопористого оксида кремния), полоса излучения которой перекрывается со спектром моды локализованных поверхностных плазмонов наночастиц золота. При возбуждении спазера внешним источником энергии (например, лазером) происходит возбуждение флуоресцирующих молекул и накопление сигнала, который реализуется в виде вспышки, яркость которой существенно (>100 раз) превосходит яркость существующих самых лучших флуоресцентных меток. При этом энергия, накопленная в квазистатическом электрическом поле поверхностного плазмона, может использоваться в нанотехнологических и биомедицинских приложениях.

В работе были синтезированы спазеры двух видов: на основе сферических и цилиндрических наночастиц золота, обладающих плазмонным резонансом в зелёной (~520 нм) и ИК- областях спектра (~850 нм) (рис. 1), соответственно. Было проведено комплексное исследование спазеров с демонстрацией возможности их использования в качестве агентов тераностики.

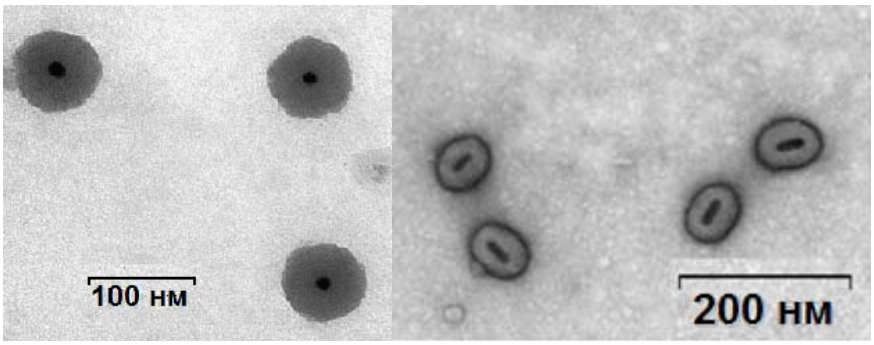


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц золота в оболочке SiO_2.

Показано, что мезопористый слой оксида кремния сохраняется при инкубации наностержней и наносфер Au@SiO_2 в культуральной среде с сывороткой или без неё в течение 4 часов. При

дальнейшей инкубации происходит постепенная деградация мезопористого слоя вплоть до полного его разрушения за 48 часов. Определены основные механизмы проникновения спазеров в клетки раковой и нормальной природы, изучены условия их накопления. Исследованы оптические и пороговые характеристики спазерной генерации в различных средах. Пороговые значения стимулированного излучения для сферических спазеров составляли от 1,9 ± 0,6 мДж/см^2 до 26 ± 6,3 мДж/см^2. Доказано отсутствие фотообесцвечивания спазеров за счёт стабилизации молекул красителя кремнеземной оболочкой. Определены оптимальные параметры облучения клеток, содержащих спазеры, подтверждена генерации сигнала в живых клетках, исследована возможность регистрации спазерного сигнала в различных биологических средах, включая кровь. Показано, что спазеры обладают беспрецедентными оптическими характеристиками, в частности их яркость более чем в 100 раз превосходит яркость существующих самых эффективных флуоресцентных биомедицинских меток. Показано, что спазеры могут являться эффективным фототермическим и фотоакустическим агентом для детекции раковых клеток (в том числе и *in vivo*). Продемонстрирован терапевтический эффект действия спазеров, заключающийся в селективной деструкции опухолевых клеток.

Выражение благодарности.

Автор благодарит следующих коллег: д.б.н. Е.И. Рябчикову, К.В. Корчагину (ИХБФМ СО РАН), д.ф.-м.н. А.И. Плеханова, к.ф.-м.н. А.С. Кучьянова (ИАиЭ СО РАН), д.х.н. Басову Т.В. (ИНХ СО РАН) за плодотворную совместную работу.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИМОТРИПСИНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Плющенко А.В.

Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, anutta999@mail.ru

Уникальные физико-химические, оптические и биологические свойства наночастиц серебра (НЧ Ag) обусловливают обширные области их применения: в спектроскопии для детектирования различных аналитов, в химическом катализе, электронике. В связи с антибактериальными и противовирусными свойствами большой интерес НЧ Ag представляют и для медицины [1]. Поскольку размеры и форма НЧ Ag оказывают значительное влияние на проявляемую ими биологическую активность, большое значение имеет выбор метода синтеза НЧ [2]. Наиболее широко используемым методом синтеза НЧ Ag является метод химического восстановления, преимуществами которого являются получение наночастиц малого размера, высокий выход продукта реакции, а также простота осуществления и экономичность синтеза [3]. Способ восстановления солей Ag боргидридом натрия ($NaBH_4$) является наиболее распространенным в процессах синтеза НЧ Ag как в гомогенных, так и в гетерогенных системах. Его использование за счет большой разницы редокс-потенциалов $NaBH_4$ (-1.24 В, в щелочной среде) и Ag (0.8 В) должно приводить при значительном избытке $NaBH_4$ к получению гомогенных по составу и небольших частиц (30–70 нм) [4].

Высокая поверхностная энергия НЧ способствует их агрегативной нестабильности. Нестабилизированные НЧ Ag подвергаются быстрому окислению и агрегируют в растворах, что затрудняет их практическое использование. Для получения агрегативно устойчивых в течение длительного времени НЧ Ag с заданными свойствами необходимо использовать соответствующие стабилизаторы.

Использование в качестве стабилизаторов НЧ макромолекул, обладающих собственной биологической активностью, позволит повысить биосовместимость НЧ и создавать гибридные органо-неорганические нанокомплексы, обладающие полифункциональной биологической активностью [5].

В настоящей работе в качестве стабилизатора НЧ Ag был выбран протеолитический фермент химотрипсин (ХТ), широко применяемый в медицине. Нанокомплексы на основе ХТ и НЧ Ag, обладающие одновременно протеолитическими и бактерицидными свойствами, способны стать основой полифункциональных лекарственных препаратов для лечения ран, ожогов и других воспалительных процессов [5].

Цель настоящей работы – исследование влияния способа синтеза на размерные характеристики нанокомпозитов ХТ с НЧ Ag (Ag-ХТ).

Синтез нанокомпозитов ХТ с НЧ Ag осуществлялся в ходе реакции восстановления нитрата серебра ($AgNO_3$) боргидридом натрия ($NaBH_4$) в водной среде при атмосферном давлении и температуре 4^0C при 24–кратном избытке количества $NaBH_4$. Для этого в реакционную колбу помещалось 6.5 мл дистиллированной воды, 0.5 мл 0.1575 масс.% $AgNO_3$, 2 мл 0.21 масс.% $NaBH_4$ и 1 мл 1.0 масс.% ХТ. ХТ добавляли в реакционную среду как одновременно с другими реагентами, так и через заданные промежутки времени от начала реакции. В результате реакции концентрация Ag составляла 0.005 масс.%, а концентрация ХТ – 0.1 масс.%.

На рис. 1 приведены ПЭМ-изображения НЧ Ag, синтезированных в присутствии ХТ. Основная часть полученных НЧ Ag представляла собой квазисферические частицы с диаметром до 5 нм, а присутствовавшая фракция НЧ Ag диаметром от 10 до 20 нм составляла менее 1% частиц, при этом агрегативная стабильность растворов сохранялась в течение 6 месяцев.

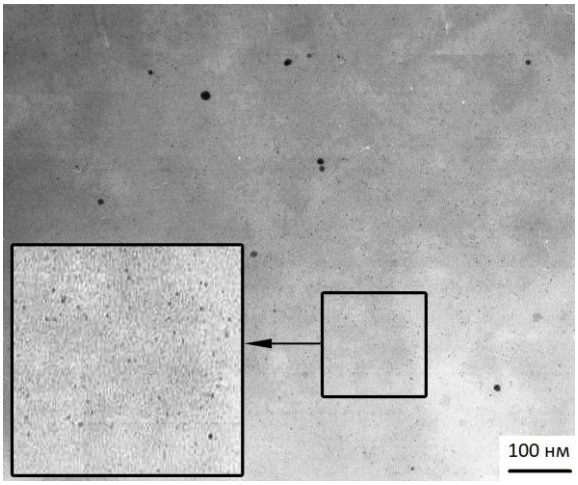


Рис. 1. ПЭМ-изображение нанокомпозитов Ag-ХТ, полученных при синтезе НЧ Ag в присутствии ХТ

Для получения нанокомпозитов, содержащих НЧ Ag большего размера, была проведена серия экспериментов, в которых ХТ добавлялся в реакционную среду синтеза НЧ Ag через определенные промежутки времени после начала реакции.

Размерные характеристики синтезированных нанокомпозитов оценены методом динамического рассеяния света. В таблице 1 представлены средние гидродинамические радиусы синтезированных наноструктур в зависимости от времени введения ХТ в реакционную смесь от начала реакции синтеза наночастиц Ag.

Таблица 1. Средние гидродинамические радиусы ($\langle R_h \rangle$) нанокомпозитов Ag-ХТ в зависимости от времени добавления ХТ в реакционную смесь от начала реакции синтеза

Время добавления ХТ от начала реакции, ч	0.5	1	2	3	4	5	6
$\langle R_h \rangle$, нм	23	24	26	27	31	35	32

С увеличением продолжительности реакции синтеза наночастиц Ag в отсутствии ХТ наблюдалось постепенное увеличение размеров образующихся наноструктур.

Таким образом, варьирование времени введения ХТ в реакцию синтеза наночастиц Ag позволяет систематически изменять размеры нанокомпозитов. Это в дальнейшем позволит разработать методы синтеза нанокомпозитов Ag-ХТ с заданными размерами.

Благодарность:

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.х.н., проф. Писареву О.А. и консультанту Боровиковой Л.Н. за советы при планировании исследования и рекомендации по представлению работы.

Список источников:

1. Tran Q.H. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives / Q.H. Tran, V.Q. Nguyen, A.T. Le // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. – 2013. – V. 4. – № 3. – P. 033001-033020.

2. Morones J.R. The bactericidal effect of silver nanoparticles / J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramirez, M.J. Yacaman // Nanotechnology. – 2005. – V. 16. – № 10. – P. 2346-2353.

3. Оленин А.Ю. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах / А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 7. – С. 635-662.

4. Помогайло А.Д. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов / А.Д Помогайло., А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева // Усп. хим. – 2011. – V. 80. – № 3. – P. 272-307.

5. Писарев О.А. Иммобилизация химотрипсина на наночастицах серебра / О.А. Писарев, А.В. Титова, Л.Н. Боровикова, А.И. Киппер, Т.М Ворошилова., Е.Ф. Панарин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – № 3. – С. 790-793.

IN VITRO ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АПАТИТА НА КЕРАМИКЕ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА

Солоненко А.П.

Россия, ФГБОУ ВО ОмГМУ Минздрава России, ОмГТУ, annsolonenko@gmail.com

Мировые тенденции в разработке кальцийфосфатных материалов для медицины заключаются в переходе от монофазных к гетерофазным составам, которые за счет сочетания свойств компонентов обладают более высокими механическими характеристиками, резорбируемостью и биоактивностью. Так, для корректировки свойств фосфатов кальция предлагается допирование их силикатами кальция.

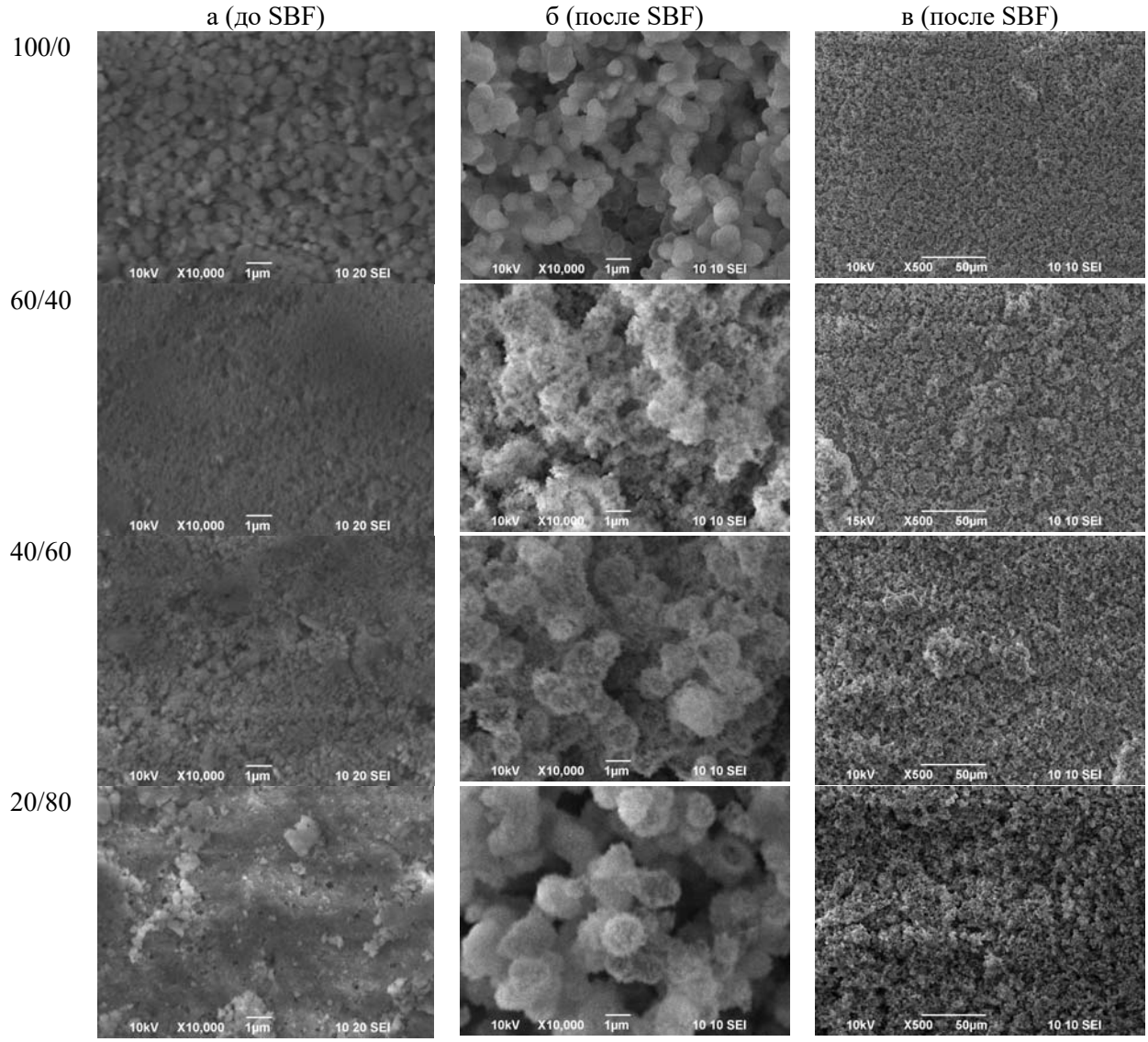
Разработан одностадийный способ получения порошков, содержащих различные количества гидроксиапатита ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ГА) и волластонита (β-$CaSiO_3$, ВТ), основанный на совместной кристаллизации солей в водном растворе и последующей термической обработке продуктов синтеза при 1000 °С. Из полученных порошков прессовали таблетки (d = 2 см). Для исследования закономерностей формирования поверхностного слоя апатита образцы керамики на 14 суток помещали в пластиковые контейнеры и заполняли их 50 мл SBF. Все эксперименты проводились при 37 °С в статических условиях. После выдерживания таблетки удаляли из SBF и высушивали при 37 °С. Оценивали образование апатитового слоя на поверхности материалов.

В таблице представлены результаты анализа химического состава поверхностного слоя таблеток после выдерживания их в SBF в течение 14 суток. В образцах обнаружены основные компоненты, слагающие исходные фазы ГА и ВТ (Ca, P, Si, O), и примесные элементы, входившие в состав SBF (Na, Mg, Cl, C). Фосфор в значительном количестве присутствует во всех образцах. По мере увеличения содержания ВТ в таблетках закономерно снижается количество кремния. Вместе с этим присутствие углерода в поверхностном слое таблеток указывает на формирование карбонатгидроксиапатита на образцах керамики.

Таблица. Состав поверхностного слоя таблеток после выдерживания в SBF в течение 14 суток

W, масс.%		Исходное соотношение ГА/ВТ в керамике				
		100/0	60/40	40/60	20/80	0/100
Элемент	Ca	29.9 ± 0.3	29.3 ± 0.4	30.1 ± 0.2	29.8 ± 0.3	28.2 ± 0.1
	P	16.6 ± 0.5	9.9 ± 0.2	11.5 ± 0.2	14.0 ± 0.2	13.7 ± 0.3
	Si	-	5.9 ± 0.2	3.3 ± 0.2	0.8 ± 0.1	0.3 ± 0.1
	O	43.9 ± 0.4	46.8 ± 0.4	43.9 ± 0.1	46.4 ± 0.6	48.1 ± 0.4
	C	5.9 ± 0.3	7.6 ± 0.4	8.7 ± 0.4	5.2 ± 0.5	5.2 ± 0.6
	Mg	1.8 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1
	Na	0.8 ± 0.1	-	1.0 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1
	Cl	1.1 ± 0.3	-	1.0 ± 0.1	1.5 ± 0.1	2.2 ± 0.1

На рис. 1б, в приведены микрофотографии поверхности таблеток после выдерживания в SBF. За 14 суток контакта с SBF на поверхности всех керамик формируется слой сферических частиц апатита с диаметром около 1 мкм. Отмечается высокая степень агломерации зерен в поверхностном слое. Частицы формируются на поверхности ранее образовавшихся гранул. Агломераты частиц новой фазы неплотно упакованы и между ними различимы извилистые поры различной глубины и диаметра. Наименее плотное покрытие получено на таблетке из чистого $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. В данном случае кристаллизация новой фазы происходит в результате взаимодействия ионов кальция из раствора с поверхностью апатита, которая при погружении в SBF приобретает отрицательный заряд за счет частичного растворения вещества (выхода Ca^{2+} из его состава) и концентрирования на границе «твердое - жидкое» ионов PO_4^{3-} и OH^-. По мере повышения содержания ВТ в керамике доля поверхности, покрытой апатитом, увеличивается, пограничный слой становится более объемным и шероховатым. Следовательно, содержание β-$CaSiO_3$ влияет на процесс формирования поверхностного слоя апатита. С одной стороны, это связано с тем, что группы Si-OH, появляющиеся на поверхности композитов в результате обмена Ca^{2+} из состава силиката кальция на ионы H^+ из раствора, также могут выступать в качестве активных центров при зарождении апатита. С другой стороны, за счет высокой растворимости ВТ ($ПР_{ГА}$ = 116.8 [1], $ПР_{ВТ}$ = 7.6 [2]) при выдерживании композитных керамик в SBF повышается локальное пересыщение среды относительно апатита и становится возможной его кристаллизация на поверхности образцов.



0/100

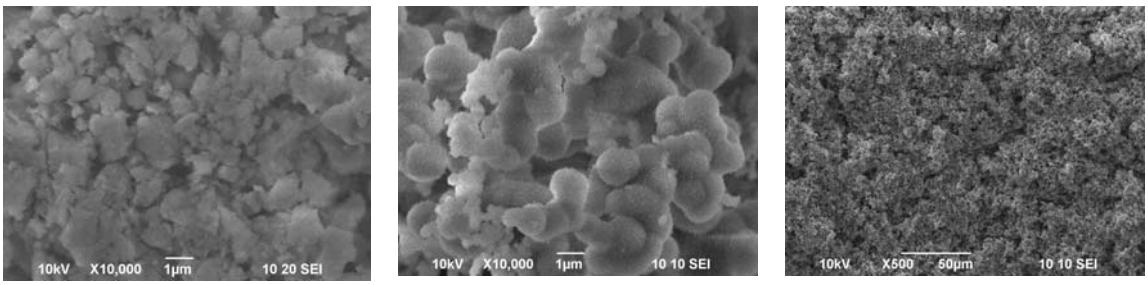


Рис. 1. Микрофотографии поверхности керамики до и после 14 суток выдерживания в SBF

Таким образом, в процессе взаимодействия двухфазных керамик с SBF на их поверхности по механизму растворения - осаждения формируется слой сферических частиц апатита, плотность и толщина которого увеличивается при повышении содержания ВТ в композите.

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении физико-химических исследований к.т.н., директору НОРЦ Нанотехнологий ОмГТУ А.И. Блесману и к.п.н. Д.А. Полонянкину.

Список литературы:

1. Wang L., Nancollas G.H. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 4628-4669.

2. Ni S., Lin K., Chang J., Chou L. β-$CaSiO_3$/β-$Ca_3(PO_4)_2$ composite materials for hard tissue repair: In vitro studies // Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2008. V. 1. P. 72-82.

ПОРОШКИ МЕДЬ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ

Петракова Н.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, petrakova.nv@mail.ru

Биокерамику на основе трикальцийфосфата, ТКФ, широко используют для заполнения дефектов костной ткани в случаях хирургического лечения болезней или травм опорно-двигательного аппарата. Часто процессы заживления и восстановления нормального функционирования кости в послеоперационный период осложнены возникновением инфекционно-воспалительных реакций, в связи с этим, лечение сопровождают приемом лекарственных средств, в основном антибиотиков. Использование биоматериала, сочетающего в себе регенеративную и антимикробную активность, могло бы послужить альтернативой комплексу сложной и длительной терапии, которая, в свою очередь, может привести к появлению резистентности у микроорганизмов к используемым лекарственным препаратам. В нашей работе внимание уделяется керамике на основе трикальцийфосфата с катионным замещением иона кальция на ион меди, как известно, обладающим антибактериальной активностью по отношению к различным видам бактерий [1-3]. Количество вводимой в структуру меди ограничивается вследствие возможности разрушения основного материала, а также вероятности цитотоксической реакции на клетки организма. Известно, что ТКФ с содержанием меди 0,3-3,0 масс.% проявляют антибактериальные свойства, не цитотоксичны и сохраняют структуру до 1000 °С [4, 5]. Целью настоящей работы явились синтез и изучение фазовых и структурных характеристик медь-замещенных ТКФ с содержанием меди до 20 мол.% в температурном диапазоне 900-1400 °С для дальнейшего исследования биологических свойств полученных материалов.

Медьсодержащие трикальций фосфаты (Cu-ТКФ) были получены методом осаждения из водных растворов нитрата кальция, нитрата меди и гидрофосфата аммония в стехиометрических соотношениях по реакции (1) и уровне pH = 7.

$$(3-x)Ca(NO_3)_2 + xCu(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2HPO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Ca_{(3-x)}Cu_x(PO_4)_3 + 2H_2O + 6NH_4NO_3. \quad (1)$$

Был изучен фазовый состав, параметры кристаллической решетки и средний размер частиц порошков с помощью методов ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), измерения площади удельной поверхности. Термическую стабильность и изменение параметров структуры материалов изучали в диапазоне температур 900-1400 °С. Содержание меди в составе материала определяли с помощью метода атомно-адсорбционной спектрометрии.

Согласно данным ИК-спектроскопии и РФА, в результате синтеза получены порошки трикальций (орто)фосфата, $Ca_3(PO_4)_2$, с незначительным содержанием пирофосфата кальция, $Ca_2P_2O_7$. Для расчетных количеств меди в составе ТКФ 0,5; 1; 5; 10; 20 мол. % получили экспериментальные количества 0,5; 1; 3; 6; 12 мол.%, соответственно. Площадь удельной поверхности порошков после синтеза монотонно увеличивается от 43 до 127 $м^2/г$ с ростом содержания меди от 0 до 6 мол.%, для 12 мол.% содержания меди - составляет 112 $м^2/г$.

Прокаленные при 900 °С порошки представляют собой кристаллическую фазу со структурой витлокита $Ca_3(PO_4)_2$ гексагональной сингонии. Во всех образцах содержится небольшое количество пирофосфата кальция; количество его снижается в ряду увеличения концентрации вводимой меди: около 10 масс. % для 0, 0,5-CuТКФ, около 5 масс. % – для 1-, 3-, 6Cu-ТКФ, менее 5 масс. % - для 12Cu-ТКФ. Кроме этого, в 12-CuТКФ присутствует около 30 масс. % фазы $Ca_3Cu_3(PO_4)_4$ моноклинной модификации.

Параметры решетки *a* и *c* материалов, термообработанных при 900 °С, снижаются с увеличением количества вводимого катиона от 10,449 до 10,341 Å (параметр *a*) и от 37,44 до 37,261 Å (параметр *c*), что связано с меньшим размером иона Cu^{2+} (0,80 Å) по сравнению с Ca^{2+} (1,06 Å). Полученные значения параметров сравнивали со справочными значениями. При уточнении фаз по величинам параметров решетки материалы 0 и 0,5 Cu-ТКФ отнесли к фосфату кальция типа витлокита гексагональной сингонии, 1Cu-ТКФ идентифицировали как $Ca_{20}Cu(PO_4)_{14}$, 3 и 6Cu-ТКФ – $Ca_{19}Cu_2(PO_4)_{14}$, а 12Cu-ТКФ – смесь фаз $Ca_{18}Cu_3(PO_4)_{14}$ и моноклинный $Ca_3Cu_3(PO_4)_4$. Известно, что координационное число Z для витлокита соответствует 21; в ряду увеличения содержания меди до 12 мол. % степень замещения иона кальция в составе ТКФ увеличивается до 1/7 (в $Ca_{18}Cu_3(PO_4)_{14}$) и ½ (для $Ca_3Cu_3(PO_4)_4$). Однако, распределение замещающих катионов в структуре основной фазы, в том числе в объеме или на границах кристаллов, требует использования дополнительных методов исследований.

Нагрев до 1200 °С образца ТКФ без замещений приводит к неполному переходу фосфата кальция из гексагональной модификации в моноклинную, около 25 масс.% и 70 масс. %, соответственно, пирофосфата кальция остается около 5 масс. %. При 1400 °С материал соответствует моноклинной модификации ТКФ с содержанием пирофосфата кальция до 3-5 масс.%. В образце 0,5Cu-ТКФ при 1200 и 1400 °С основной фазой остался гексагональный витлокит, пирофосфата не обнаружено, однако присутствует 10 масс. % моноклинного $Ca_3(PO_4)_2$. В ряду дальнейшего увеличения количества вводимой меди нагрев при 1200 и 1400 °С не привел к изменениям в фазовом составе проб. Только в образце 12Cu-ТКФ содержание фазы $Ca_3Cu_3(PO_4)_4$ снизилось до следовых количеств 3-5 масс. %.

Таким образом, методом осаждения из водных растворов были получены трикальцийфосфаты с содержанием меди до 12 мол. % и различной степенью замещения иона кальция. В ряду содержания меди снижается среднеповерхностный диаметр частиц порошков от 15 до 45 нм, также снижаются параметры кристаллической решетки от 10,449 до 10,341 Å (параметр *a*) и от 37,44 до 37,261 Å (параметр *c)*. Полученные материалы соответствуют фазе β-ТКФ со структурой витлокита гексагональной сингонии. Известно, что β-ТКФ при нагревании до 1250 °С претерпевает фазовый переход в α-модификацию с моноклинной сингонией. Такой переход наблюдали на порошках чистого ТКФ в интервале температур 1200-1400 °С, и частично – с минимальным замещением меди, 0,5Cu-ТКФ (10 масс. %). С увеличением концентрации меди в структуре ТКФ при образовании твердых растворов замещения в составе витлокита все материалы проявляют термическую стабильность вплоть до 1400 °С. Результаты полученных исследований будут использованы для изготовления высокопористой керамики на основе Cu-ТКФ и проведения биологических испытаний для возможности применения в качестве биокерамики с бактерицидными свойствами для восстановления дефектов костной ткани.

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ проекта: 16-13-00123).

Соавторы работы: Ашмарин А.А., Баринов С.М., Комлев В.С.

Литература:

1. Ki Y.Y., Jeong H.B., Jae H.P., Jungho H. Susceptibility constants of Escherichia coli and Bacillus subtilis to silver and copper nanoparticles // Sci Total Environ. 2007. № 37. P. 3572-35755.

2. Фадеева И.В., Гафуров М.Р., Филиппов Я.Ю., Давыдова Г.А., Савинцева И.В., Фомин А.С., Петракова Н.В., Антонова О.С., Ахметов Л.И., Габбасов Б.Ф., Изотов В.В., Орлинский С.Б., Баринов С.М. Медьзамещенные трикальцийфосфаты // Доклады Академии наук. 2016. Т. 471. № 6. С. 682-685.

3. Elfakhri S.O. Antibacterial Activity of Novel Self-Disinfecting Surface Coatings // PhD Thesis. 2014. 241 P.

4. Kourai H. Current situation and future of inorganic antimicrobial agent // J Inorg Mater Jpn (Muki-Material). 1999. №6. P.428-36.

5. Marques C. F., Olhero S., Abrantes J.C.C., Marote A., Ferreira S., Vieira S.I., Ferreira J.M.F. Biocompatibility and antimicrobial activity of biphasic calcium phosphate powders doped with metal ions for regenerative medicine // Ceramics International.2017. V. 43. P. 15719-15728.

ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ СТРОНЦИЯ

Лужина Е.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, xudike@bk.ru

Создание синтетических материалов медицинского назначения на основе фосфатнокальциевой (ФК) керамики с заданной микро- и макро- структурой является важной задачей современной науки. Разработано большое количество технологий, дающие возможность задания определенной формы конечному имплантату: прессование с использованием сложных форм, шликерное литье, трехмерная печать [1] и т.д. Важной задачей является построение заданной микроструктуры, так как она оказывает непосредственное влияние на поведение клеток, участвующих в процессах регенерации костной ткани, образование каналов протекания биологических жидкостей.

В данной работе исследовано влияние направленных магнитных полей на процесс образования низкотемпературных модификаций ФК: дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) и октакальцийфосфат (ОКФ) в присутствии катионов Sr^{2+} [2].

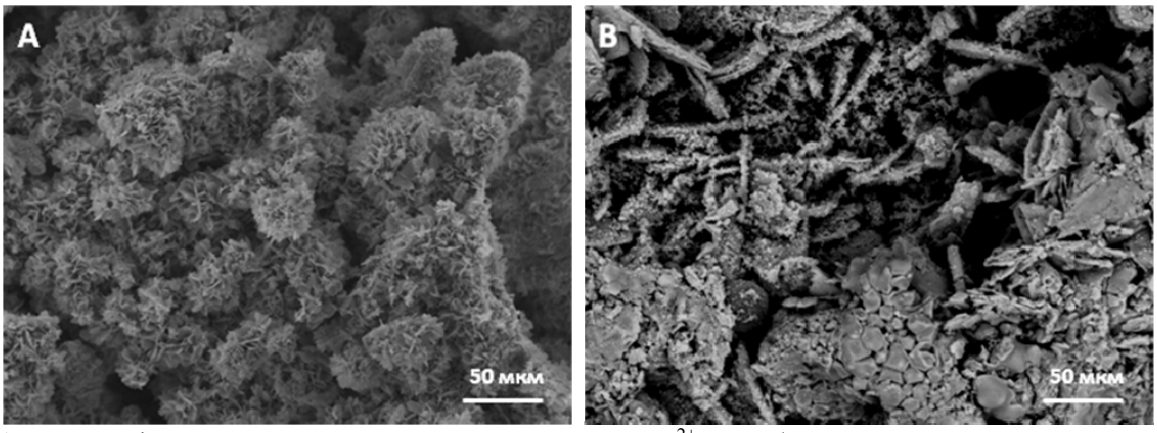


Рис. 1. Фотографии микроструктуры ОКФ замещенного Sr^{2+} : А – без влияния магнистого поля, В – с влиянием магнитного поля.

Установлено, что проведение процессов, обеспечивающих модифицирование поверхностных слоев и внутренних доменов, в условиях направленного магнитного поля приводит к изменениям строении кристаллов ФК и плоскости их роста. Показано влияние направленного магнитного поля на процесс фазообразования и поведение замещающих катионов стронция.

Автор выражает благодарность за руководство работой: чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20: Смирнову И.В., к.т.н. Федотову А.Ю.

Работа выполнена при поддержке программы президиума 37П. Доступ к электронной базе данных научных публикаций получен в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

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 // Front. Bioeng. Biotechnol. 2015. V.3. P.81-85.

2. С.М., Комлев В.С. Биокерамикана основе фосфатов кальция. Институт металлургии и материаловедения им А.А. Байкова РАН. – 2-е изд., стереотипное. – М.: Наука, 2014

СЕКЦИЯ 5 «РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti-Al-C В РЕАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПРОВЕДЕНИЯ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Аверичев О.А

Россия, ИСМАН, olegaverichev@gmail.com

Соединения на основе MAX-фазы обладают рядом уникальных свойств. По своим свойствам материалы на их основе занимают промежуточное положение между металлами и керамикой, а их характеристики жаропрочности позволяют изделиям на их основе работать в окислительных средах при температурах свыше 900 ºС длительное время.

Многообещающим способом получения изделий из таких материалов является подход, основанный на методах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который обладает рядом существенных преимуществ перед печным синтезом: скорость производства, чистота конечного продукта, энергоэффективность. Более того, при совмещении СВС с методами силового компактирования возможно получать готовые изделия без какой-либо дальнейшей обработки. Однако, при использовании методов СВС-компактирования производство готовых изделий неизбежно сталкивается с некоторыми особенностями данного процесса, а именно:

- синтез изделий происходит в закрытой пресс-форме, не позволяющей каким-либо образом контролировать процесс прохождения волны горения в шихтовой заготовке;
- времена живучести, т.е. временные интервалы, при которых синтезированный образец находится в пластичном состоянии, пригодном для компактирования, зачастую составляют десятые доли секунд, что накладывает строгие требования к точности времени поджига, приложения давления и снятия нагрузки.

Эти особенности приводят к необходимости предварительного исследования кинетических и термодинамических параметров СВС, таких как скорость и температура горения шихтовых заготовок в условиях, соответствующих реальной камере сгорания при СВС процессах. Для определения экзотермичности реакций, оценки необходимого времени задержки и скорости перемещения плунжера пресса экспериментально были исследованы кинетические характеристики горения смесей на основе Ti-Al-C различных стехиометрических соотношений.

Для целей эксперимента была использована модернизированная модельная установка, полностью имитирующая камеру для СВС-экструзии. Через специальное отверстие к шихтовым заготовкам присоединялись термопары ВР 5/20, подключенные к АЦП QMBox. В результате для каждой из систем были получены серии термограмм с характерными пиками температур, обозначающими максимальные зафиксированные значения внутри образца, по двум или трем точкам. В результате серии экспериментов были определены наиболее экзотермичные системы, обладающие максимальной температурой горения при прохождении волны горения, зафиксированы конкретные значения температур внутри образца. Был проведен анализ зависимостей термодинамических характеристик от соотношения компонентов исходной шихты. Определено влияние титана, алюминия и углерода на температуру горения и, следовательно, на фазовый состав конечного продукта. По известному расстоянию между точками термопар были рассчитаны скорости горения MAX-фаз на основе систем Ti-Al-C.

Таким образом, полученные в результате проведенной серии экспериментов данные были использованы для проведения процессов СВС-компактирования, так как по термодинамическим и кинетическим характеристикам определяются технологические параметры процессов СВС, а значит и длина, и качество получаемых изделий на основе системы титан-алюминий-углерод.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.ф.-м.н., профессору А.М. Столину.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Ti-Nb-Ta

Алпатов А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Alpat72@mail.ru

Сплавы на основе титана вызывают наибольший интерес в качестве востребованных металлических материалов в медицине. При этом одной из наиболее перспективных систем легирования являются сплавы тройной системы Ti-Nb-Ta. Однако, одной из основных проблем,

сдерживающих широкое использование сплавов на основе титана, легированных элементами IV и V групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева (Nb, Zr, Ta и др.), является сложность их получения.

В работе исследовали процессы гидридно-кальциевого синтеза порошков системы Ti-Nb-Ta. Данный метод заключается в восстановлении смесей оксидов гидридом кальция CaH_2 при относительно низких температурах процесса (менее 1200°C) по сравнению с температурами плавильных процессов.

Гидридно-кальциевый синтез порошков системы Ti-Nb-Ta можно представить в виде следующей реакции

$$TiO_2 + 0{,}5Nb_2O_5 + 0{,}5Ta_2O_5 + 5CaH_2 \rightarrow TiNbTa + 5CaO + 5H_2\uparrow \qquad (1)$$

Объектами исследования выступала партия порошков состава (% ат.) Ti-22Nb-6Ta, полученная при различной температуре синтеза (от 1000 до 1200 °C) и различном времени выдержки – от 1 до 12 часов. Основными критериями полноты протекания процессов гидридно-кальциевого восстановления являются общее содержание кислорода, зависящее от количества невосстановленных исходных оксидов, и объемная доля твёрдого раствора на основе β-Ti. На рисунке 1 приведены экспериментальные зависимости содержания кислорода и объёмной доля твёрдого раствора на основе β-Ti от температуры синтеза и времени изотермической выдержки.

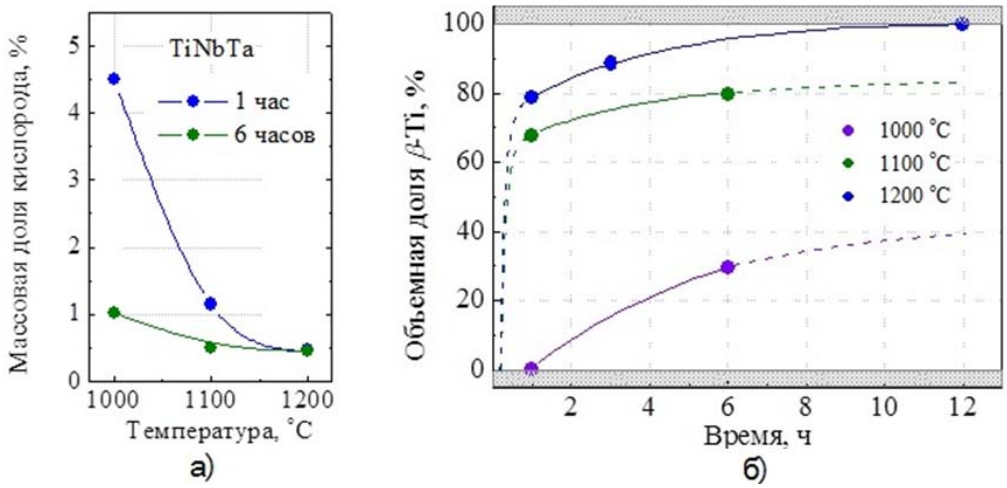


Рис. 1. Зависимости содержания кислорода (а) и объёмной доля твёрдого раствора на основе β-Ti (б) в порошках системы Ti-Nb-Ta от температуры синтеза и времени изотермической выдержки

Как видно из рис. 1а наименьшее количество кислорода получается при наибольшей температуре синтеза и большем времени выдержки. Процесс формирования твёрдого раствора на основе β-Ti начинает активно протекает при температурах синтеза выше 1100 °C (рис. 1б), однако, полностью однофазный порошок удаётся получить только при температуре 1200 °C и времени выдержки 12 часов.

Таким образом, проведённое исследование процессов гидридно-кальциевого синтеза показало, что полностью однофазный порошок твёрдого раствора на основе β-Ti (система легирования Ti-Nb-Ta) с минимальным содержанием кислорода можно получить при температуре 1200 °C и времени выдержки 12 часов.

Автор выражает благодарность научному руководителю член.-корр. РАН, д.т.н, профессору Григоровичу К.В., а также научному консультанту д.т.н., профессору Касимцеву А.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-43-710688 р_а)

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ AL-B В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОГО СИНТЕЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ С БОРОМ И ДИБОРАНОМ

Асташов А. Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, alexey.astashov@gmail.com

В настоящее время применение наноразмерных структур является основным трендом в разработках и создании новых высокоэнергетических материалов различного назначения, обеспечивающим значительное повышение их энергетических и эксплуатационных характеристик.

Бориды алюминия рассматриваются как альтернатива использованию элементарного бора, обеспечивающие высокие энерговыделение, скорость горения и полноту сгорания топлива, предполагается также возможное проявление синергетического эффекта при совместном окислении алюминия и бора. Получение наноразмерных структур боридов алюминия является первой стадией в создании новых энергетических наноматериалов различного назначения.

Целью проведенного исследования является разработка физико-химических основ нового эффективного синтеза наноразмерных структур системы Al – B в термической плазме электродугового плазмотрона для создания высокоэнергетических наноматериалов на их основе.

Для проведения экспериментальных исследований использовалась многофункциональная плазмохимическая установка ИМЕТ РАН на базе электродугового плазмотрона номинальной мощностью 25 кВт при использовании в качестве плазмообразующих газов аргона, водородно-аргоновых и азотно-аргоновых смесей. Установка оснащена необходимыми системами КИП, обеспечивающими управление плазменными процессами. Базовым вариантом плазменного реактора для проведения синтезов нанопорошков системы Al-B являлся реактор с ограниченным струйным течением.

Получаемые порошки подвергались комплексному анализу физико-химических свойств, включающему в себя рентгенофазовый анализ (РФА), электронную микроскопию (SEM, TEM), определение удельной поверхности, элементный химический анализ (азот, углерод).

Проведены термодинамические расчеты составов и энерготехнологических характеристик процессов в системах Al-B-Ar, Al-B-H-Ar и Al-B-H-N-Ar в диапазоне температур 300 – 5000 К применительно к рассматриваемым в проекте вариантам синтеза компонентов системы Al-B. Проведены экспериментальных исследований синтеза наноструктур при взаимодействии порошков Al и B в плазме азота, водородно-аргоновых и водородно-азотных смесей. Идентифицированы продукты синтеза, полученные в виде наноразмерных продуктов.

Проведены экспериментальные исследования получения наноструктур в условиях плазменного синтеза при взаимодействии порошка Al и борана B2H6 в плазме. Проведен комплексный анализ физико-химических свойств полученных наноразмерных продуктов (фазовый и химический состав, морфология и дисперсность).

Экспериментально определено влияние параметров плазменных процессов и их организации на выход и физико-химические свойства получаемых продуктов. Экспериментально определены диапазоны возможного изменения физико-химических свойств продуктов реакций в условиях плазменных процессов.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 16 ИМЕТ РАН за помощь в постановке и проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант №16-29-01045 и в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОСКООБРАЗНОЙ МОДЕЛЬНОЙ МАССЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА МУНДШТУЧНОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ

Богданова Н.А.

Россия, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН, joyful289@inbox.ru

Метод литья по выплавляемым моделям является одним из наиболее применимых для получения отливок высокой размерно-геометрической точности. Для изготовления удаляемых моделей может быть использован процесс прессования воскообразных модельных масс [1,2,3] в пресс-формах. В ряде случаев такой процесс приводит к упругому отклику уплотненного материала, возникающего вследствие релаксации напряжений. Управление величиной упругого отклика представляется возможным осуществить не только в ходе учета химических и физических свойств компонентов модельного состава, но также величиной нагрузки и скоростью прессования.

В данной работе проводилось экспериментальное исследование влияния состава модельной массы и размера ее частиц на величину нагрузки, создаваемой на пресс-поршне при мундштучном

выдавливании длинномерной прессовки. В качестве материала использовали парафин марки Т1 отвечающий требованиям ГОСТ 23683-89 и парафиностеариновую смесь марки ПС 50/50, отвечающую требованиям ГОСТ 19573-83, измельченные до фракции 0,63 мм и 2,5 мм. Скорость перемещения пресс-поршня изменялась от 0,5 мм/с до 1,5 мм/с с итерацией 0,25 мм/с.

Процесс получения длинномерной прессовки из воскообразной модельной массы разделяется на три этапа [4]:

1. Уплотнение материала в пресс-форме. На этой стадии с увеличением хода пресс-поршня происходит увеличение нагрузки.

2. Ламинарное истечение. На этом этапе происходит выход спрессованной воскообразной модельной массы из отверстия пресс-формы, что характеризуется пиковым значением нагрузки. Например, для модельной массы ПС 50/50 фракции 0,63 мм при скорости 0,5 мм/с величина нагрузки составляет 20 кН. С увеличением скорости деформирования до 1,5 мм/с значение нагрузки увеличивается более чем на 25 % и составляет 25 кН. Аналогично для других исследуемых модельных масс: парафин Т1 фракции 0,63 мм увеличение величины нагрузки превышает 30%, парафин Т1 фракции 2,5 мм – 6%, ПС 50/50 фракции 2,5 мм – 8%.

Далее происходит незначительное падение нагрузки и выход на стационарный режим выдавливания. На этом этапе для всех исследуемых воскообразных модельных масс разница в нагрузках не превышает 10%.

3. Стадия турбулентного истечения в рамках работы не исследовалась.

Таким образом, можно сделать вывод, что для всех исследуемых материалов с увеличением скорости прессования происходит рост нагрузки, создаваемой на пресс-поршне. Причем для материалов фракции 2,5 мм этот рост менее выражен, чем для материалов фракции 0,63 мм. Полученные данные позволят регулировать нагрузку в процессе уплотнения модельного материала с целью получения прессовки с минимальными значениями упругого отклика. Последнее, в свою очередь, позволит значительно повысить размерно-геометрическую точность прессовок и, следовательно, конечных изделий.

Выражаю благодарность научному руководителю к.т.н., доценту Жилину Сергею Геннадьевичу.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 007-00285-18-00.

Литература.

1. Жилин С.Г. Управление структурой и свойствами пористых комбинированных удаляемых моделей: дис. канд. техн. наук: 05.16.04; защищена 16.05.2002 / Жилин Сергей Геннадьевич. – Комсомольск-на-Амуре, 2002. – 218 с. – Библиогр.: с. 13-24

2. Сапченко И.Г., Жилин С.Г., Комаров О.Н. Влияние пластичности полимерного порошкового материала при прессовании удаляемых моделей на формирование их напряженно-деформированного состояния // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. 2013. Т. 1. № 2 (14). С. 83-89.

3. Жилин С.Г., Комаров О.Н., Соснин А.А. Моделирование процессов обработки материалов давлением на основе оценки напряженно-деформированного состояния прессовок из полимерных модельных композиций с использованием метода конечных элементов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2017. Т. 19. № 2. С. 48-66.

4. Перлин И.Л. Теория прессования металлов. – М.: Металлургия. 1964г. – 344с.

АКТИВНЫЕ СВЕТОВОДЫ С СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ БЕСКОНТЕЙНЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Ерин Д. Ю.

Российская Федерация, РФЯЦ – ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина, erindmitrii@mail.ru

Большое развитие в последнее время получили волоконные лазеры, основанные на волокнах, легированных редкоземельными ионами. В частности, на волокнах с ионами иттетбия продемонстрированы мощные киловатные лазеры. В тоже время, традиционный метод MCVD изготовления световодов сталкивается с ограничениями при решении подобных задач. В последнее время получили альтернативные методы получения стекла для сердцевин активных волокон. Среди

таких методов выделяется золь-гель технология. Основными требованиями к получаемым световодам является высокая гомогенность состава сердцевины, низкая разница показателя преломления относительно кварцевого стекла, высокая концентрация лазерного иона. Таким условиям удовлетворяют стекла состава SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-Yb_2O_3. Было показано, что при низкой числовой апертуры световодов, в них могут быть достигнуто высокая концентрация ионов иттербия при слабовыраженном процессе фотопотемнения.

В данной работе для изготовления стекла сердцевины волокна был использован метод бесконтейнерного плавления с использованием вибраций расплава для интенсификаций процессов диффузии и осветления.

Для изготовления стекла использовались порошки оксидов и солей элементов стекла марки «ОСЧ» с размерами гранул 20-100 мкм. Перемешанная шихта отжигалась на кварцевой пластине. Полученный спеченный слиток приваривался к кварцевому стержню, закрепленного в стеклодувном станке. Затем слиток оплавлялся в пламени газовой горелки. После в расплав вводились низкочастотные колебания частотой 5-10 Гц. Продолжительность обработки составляла около 1 часа. На полученный стержень активного стекла жакетировалась труба из чистого кварцевого стекла Suprasil F 300.

Для отработки технологии бесконтейнерного плавления исследовались стекла из системы SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-Yb_2O_3. Концентрация легирующих элементов подбиралась таким образом, чтобы минимизировать процесс кристаллизации. во время получения стекла и вытяжки волокна. Разница показателя преломления относительно кварцевого стекла подбиралась составом стекла и составляла около $2\cdot10^{-3}$. Концентрация легирующих элементов варьировалась в пределах 10% относительно среднего значения уровня легирования, что не хуже, чем в заготовках, изготовленных методом MCVD.

Для определения уровня поглощения в материале был вытянут маломодовый световод 18/125мкм с защитной оболочкой из акрилата. Поглощение в области низких потерь в этом световоде составили порядка 2дб/м.

Для исследования генерационных свойств был вытянут световод 10/150 мкм с квадратным сечением в светоотражающим полимере. Длина волны отсечки полученного световода была в районе 1,06-1,07 мкм. Поглощение на λ=915нм составляло около 2 db/m. Эффективность лазерной генерации на длине 5м составила 50%. Порог лазерной генерации составил 2,5 Вт.

Для определения возможных причин высоких серых потерь в световоде была изучена микроструктура на разном уровне от луковице преформы методами микрорентгенофазового анализа и просвечивающей микроскопии. Обнаружено, что в сердцевине формируются наночастицы $YbPO_4$ в сечениях соответствующие температуре 500-1800^{0}C и микрочастицы YbP_3O_9 в сечениях для температуры 200-500^{0}C

Выражение благодарности.

Выражаю признательность моим научным коллегам из Научного Центра Волоконной Оптике в лице Семенова С. Л., Егоровой О.Н., Исхаковой Л. Д., Миловича Ф.О., Черноок С. Г.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ УРАН-ГАДОЛИНИЕВОГО ТОПЛИВА

Карпеева А.Е.

Россия, ПАО «Машиностроительный завод», karpeevaanastasiya@gmail.com

Одним из основных параметров, влияющих на обоснование безопасной работы реактора, является стабильность геометрических размеров (диаметра) топливных таблеток при эксплуатации, которая определенным образом соотносится с термической стабильностью геометрических размеров («доспекаемостью»). Тестирование на «доспекаемость» проводят по аттестованной методике с выдержкой спеченных топливных таблеток при температуре ≈1725°C, в течение 24 часов [1]. В настоящее время недостаточно информации о влиянии технологических режимов изготовления уран-гадолиниевых таблеток (УГТ) на их свойства, также отсутствуют статистические данные об изменении термической стабильности. Чаще в информационных источниках [2-8] представлена информация об основных характеристиках топливных таблеток (плотность и пористость, микроструктура, кислородный коэффициент, содержание примесей), данные по термической

стабильности не представлены, особенно, что касается уран-гадолиниевого топлива с содержанием выгорающего поглотителя более 5.00%мас.

В данной работе исследовано несколько способов влияния на «доспекаемость» УГТ с содержанием оксида гадолиния в количестве 8.00%мас.

На первом этапе исследований изучали влияние температуры и времени спекания на значения показателя термической стабильности геометрических размеров. Было проведено 2 эксперимента: первый эксперимент состоял из трех вариантов изготовления УГТ с температурой спекания от 1680°С до 1730°С, время пребывания таблеток в высокотемпературной зоне (ВТЗ) составляло около 7 часов. Второй эксперимент заключался в изготовлении трех вариантов с температурой спекания от 1680°С до 1700°С, при времени пребывания в ВТЗ около 6 часов. Кислородный потенциал среды спекания на высокотемпературном участке в обоих экспериментах был одинаковый. Полученные по всем 6 вариантам спеченные таблетки шлифовали и отбирали для анализа на «доспекаемость».

Результаты исследования влияния температуры спекания на значения показателя термической стабильности геометрических размеров спеченных УГТ с содержанием оксида гадолиния 8.00%мас. показали, что с уменьшением температуры спекания значения «доспекаемости» увеличиваются. Это объясняется тем, что абсолютная температура спекания влияет на значение конечной усадки.

Вторым этапом исследования влияния технологических параметров на «доспекаемость» было изучение влияния количества вводимого порообразователя. Ведение порообразователя, а также добавка закиси-окиси урана, и добавка связывающих и смазывающих компонентов являются основными способами управления конечной пористостью топливных таблеток на стадии формирования шихты. Изготовлено два варианта УГТ с различным содержанием порообразователя. Спекание таблеток проводили в высокотемпературной печи при температуре 1730°С, в течение около 7 часов. Таблетки, полученные по этим вариантам, анализировались на «доспекаемость».

Результаты второго этапа показали, что увеличение значений «доспекаемости» происходит также с помощью повышения количества порообразователя, при этом необходимо учитывать, что с увеличением количества добавки происходит снижение плотности.

На третьем этапе исследований проводили эксперимент по влиянию способа добавки порообразователя на значения показателя термической стабильности геометрических размеров УГТ. Изготовлено два варианта топливных таблеток аналогично двум предыдущим этапам, за исключением способа добавки порообразователя. Первый вариант таблеток изготавливался стандартным способом, при котором порообразователь добавляли в смеситель к предварительно смешанным порошкам. Второй вариант таблеток отличался от первого, тем, что часть порообразователя добавляли на стадии обработки смеси порошков. Полученные топливные таблетки анализировались на «доспекаемость».

Показано, что поэтапный способ введения порообразователя способствует одновременному сохранению плотности и повышению значений показателя термической стабильности геометрических размеров УГТ.

На четвертом этапе исследований было изучено влияние времени помола исходных порошков на значения «доспекаемости» УГТ. Эксперимент заключался в проведении помола смеси порошков в течение времени от 45 до 60 минут. Полученные смеси смешивали со смазкой и с порообразователем с получением пресспорошка, который далее прессовался на роторном прессе при одном давлении. Полученные «сырые» таблетки спекали при разных температурах и времени выдержки (1680°С от 1730°С, 6-8 часов). Спеченные таблетки шлифовали и отбирали для анализа на «доспекаемость».

Изменение времени помола исходных порошков позволило получить тонкодисперсную фазовую структуры $(U, Gd)O_2$, с контролируемой по размеру и количеству пористостью, которая, в свою очередь, обеспечивает термическую стабильность топливных таблеток при «доспекании».

Исследованные технологические приемы позволяют не только влиять на значения «доспекаемости», но и сохранить другие важные параметры уран-гадолиниевых таблеток в проектных пределах.

Соавторы: Тимошин И.С., Колосовский В.Г., Михеев Е.Н., Лысиков А.В.

Список литературы:

1. Руководства NRC RG1.126 «An acceptable model and related statistical methods for the analysis of fuel densification». 2008 г

2. Баранов В.Г., Кузьмин Р.С., Тимошин И.С. и др. Некоторые параметры спекания таблеток уран-гадолиниевго оксидного топлива. – Атомная энергия, 2012, т. 112, вып. 4, с. 245-248.

3. Баранов В.Г., Кузьмин Р.С., Тенишев А.В. и др. Особенности спекания таблетирования оксидного ядерного топлива. – Атомная энергия, 2011, т. 110, вып. 3, с. 146-149.

4. M. Durazzo, A.M. Saliba-Silva, and etc. Remarks on the sintering behavior of UO_2-Gd_2O_3 fuel. – Journal of Nuclear Materials 405, 2010, p.203-205.

5. M. Durazzo, F.B.V. Oliveira, and etc. Phase studies in the UO_2-Gd_2O_3 system. –Journal of Nuclear Materials 400, 2010, p.183-188.

6. P. Rudling, R. Adamson, H. Bairiot and etc. Fuel material technology report. P. 97-101.2007.

7. B. Cox, F. Garzaroll, R. Adamson and etc. Fuel material technology report. P. 99-101.2006.

8. Патент RU 2396611. Способ изготовления таблеток ядерного топлива/ Басов В.В., Васина Ж.Г., Иванов А.В., Лупанин А.С., 2010 г.

9. Лысиков А.В., Михеев Е.Н., Бахтеев О.А., и др. Разработка методики определения параметров субмикронной пористости топливных таблеток и определение связи параметров субмикронной пористости топливных таблеток ВВЭР с их доспекаемостью. МАЯТ – 2017 г.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСЛЕДОВАНИЕ СФЕРИЧНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИНДУКЦИОННОГО РАЗРЯДА

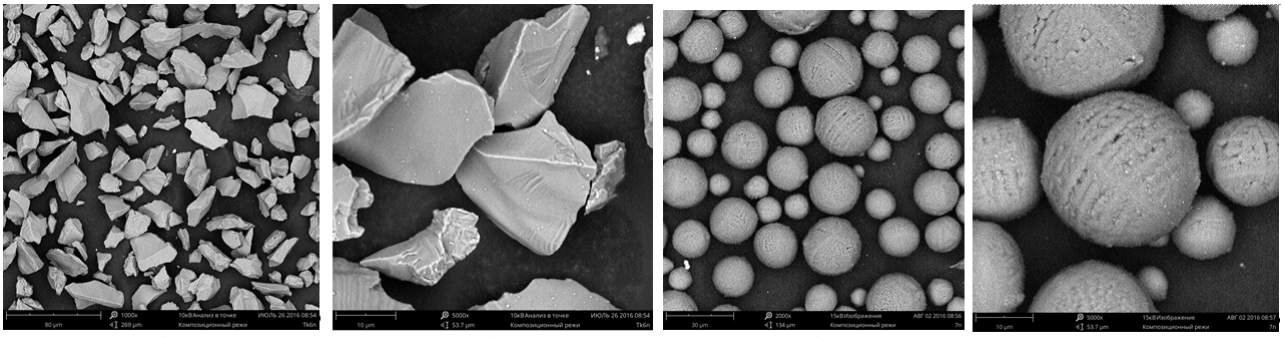
Лисафин А.Б.

Россия, ООО «Технокерамика», a.lisafin@technokeramika.ru

Оксид алюминия является материалом, который находит применение во многих отраслях промышленности. Одним из важных примеров применения сферического оксида алюминия является использование их в качестве теплопроводящих наполнителей для микроэлектроники [1,2]. Получение порошков сферической формы с размером частиц менее 50 микрон представляет собой сложную задачу. Хорошим инструментом для решения такой задачи является энергия высокочастотной индукционной плазмы, которые имеет ряд преимуществ, среди которых высокая среднемассовая температура, большой объем плазмы в сравнении с дуговой плазмой, отсутствие загрязняющих электродов.

Была проведена серия экспериментов по плазменной обработке порошка электрокорунда белого в воздушной плазме высокочастотного разряда атмосферного давления. Обработку проводили на установке с установленной полной мощностью 1000 кВ·А, частота генерации тока 440 кГц, расход воздуха 60-300 $м^3$/ч, диаметр разрядной камеры – 144 мм, индуктор трехвитковый водоохлаждаемый. Плазменная установка состоит из основного цилиндрического водоохлаждаемого корпуса (реактора), двух циклонов и рукавного фильтра, который улавливает субмикронные частицы обрабатываемого материала.

Была проведена обработка порошка электрокорунда белого марки 25А фракции F400. Материал подавался в воздушную плазму с помощью пневмотранспорта с расходом 60 кг/ч, массовый расход воздуха составлял 150 $м^3$/ч, мощность в плазме - 350 кВт.



а) б) в) г)

Рис.1. Внешний вид порошка электрокорунда белого до (а и б) и после (в,г) плазменной обработки

Внешний вид частиц исходного электрокорунда белого представлен на рисунке 1, частицы получены сухим помолом в шаровой мельнице, имеют острые грани. После плазменной обработки частицы оксида алюминия приобрели (рис.1) сферическую форму. На частице сферической формы

отчетливо наблюдаются дендриты. Изменилось также распределение частиц по размерам. Так, до плазменной обработки частицы имели следующие показатели: d_6=12,3 мкм, d_{50}=22,0 мкм, d_{97}=44,8 мкм; после плазменной обработки d_6=12,0 мкм, d_{50}=20,4 мкм, d_{97}=38,6 мкм. Площадь удельной поверхности до плазменной обработки – 0,65 $м^2/г$, после плазменной обработки – 0,49 $м^2/г$. Также произошло очищение материала от посторонних примесей: до плазменной обработки Fe_2O_3 - 0,020%, SiO_2 - 0,09%, Na_2O - 0,22 %, после плазменной обработки Fe_2O_3-0,017%, SiO_2- 0,074%, Na_2O - 0,05 %. Значение истинной плотности: до плазменной обработки – 4000 $кг/м^3$, после плазменной – 3890 $кг/м^3$. Особо стоит отметить наличие ряда неравновесных фаз, помимо корунда (равновесной гексагональной фазы), в плазмообработанном порошке – моноклинной фазы, неравновесных кубических фаз, гексагональной фазы.

Благодарность.

Автор выражает благодарность за помощь в организации исследования коллективу ООО «Технокерамика»: Богданову Н.Ю., Симаковой И.М., Максимовой И.Г., Ермаковой И.С..

Литература

1. Young-Kuk Kima, Synergistic effect of spherical Al2O3 particles and BN nanoplates on the thermal transport properties of polymer composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,Vol. 98, July 2017, Pages 184-191

2. Zonglin Li, Formation of more efficient thermally conductive pathways due to the synergistic effect of boron nitride and alumina in poly (3-hydroxylbutyrate), Thermochimica Acta, Vol. 652, 10 June 2017, Pages 9-16.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ W:C НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Малофеева П.А.

Россия, Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, Malofeeva_polina_a@mail.ru

Введение

Карбид вольфрама существует в трех кристаллических модификациях: двух гексагональных WC и W_2C , а также кубической WC_{1-x}. Кубическая фаза карбида вольфрама WC_{1-x} известна своей высокой поверхностной реакционной способностью, поэтому ее часто применяют в качестве платинозаменяющего катализатора в реакции получения водорода. Однако основная проблема ее получения заключается в узком диапазоне температурой стабильности, что ограничивает использование большинства существующих способов синтеза (рисунок 1а). В данной работе описывается метод получения редкой кубической фазы карбида вольфрама с использованием установки на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя, с помощью которой удалось синтезировать и сохранить метастабильной при комнатной температуре WC_{1-x} (рисунок 1б) с чистотой выхода до 98%. Были проведены 3 эксперимента по получению кубической фазы карбида вольфрама. В каждом из них менялись соотношения масс закладываемых прекурсоров. Синтезированный материал исследовался методом рентгеновской дифрактометрии, согласно результатам которого, были определены оптимальные условия эксперимента.

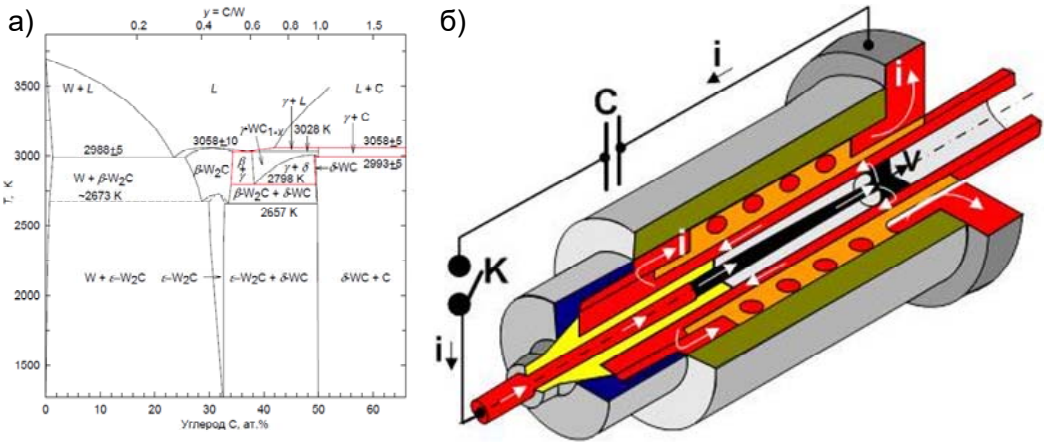


Рис. 1. а) диаграмма состояний вольфрам-углерод, б) коаксиальный магнитоплазменный ускоритель

Эксперимент

Синтез продукта осуществляется прямым плазмодинамическим методом с помощью системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графитовыми электродами. В качестве закладываемых продуктов использовались порошок вольфрама W и сажа C. Параметры эксперимента были следующие: зарядное напряжение $U_{зар}$=3,0 кВ, емкость конденсаторных батарей C=6 мФ, зарядная энергия W_C=27 кДж. В канал формирования плазменной структуры (КФПС) закладывались прекурсоры W и C. После замыкания ключей ток заряда конденсаторной батареи начинает протекать по цепи ускорителя, в КФПС происходит инициирование заряда и формируется плазменная структура, содержащая прекурсоры. В процессе прохождения плазменного потока по ускорительному каналу, выполненному из графита, с его стенок происходит электроэрозия материала, который вовлекается в движение плазмы. После чего плазменный поток выносится в пространство камеры-реактора и осаждается на ее стенках. Было проведено три эксперимента по получению карбида вольфрама с разными соотношениями масс закладываемых прекурсоров: соотношение W:C для эксперимента №1 – 1:1, №2 – 1:2 и №3 – 1:10. Фазовый анализ полученных порошков был проведен методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD7000S (рис. 2).

Результаты процентного содержания фаз в синтезированном продукте представлены в таблице 1. Согласно рентгенофазовому анализу во всех трех образцах отсутствует гексагональная фаза карбида вольфрама WC. В эксперименте под номером 1, где соотношение вольфрам-углерод 1:1, выход кубической фазы получился минимальным (около 78%), что привело к образованию большого количества побочных продуктов, а именно 10% вольфрама и 7% углерода. Наибольший выход кубической фазы, достигнут в эксперименте 3, где в соотношение W:C было минимальное содержание углерода. Такие условия эксперимента дают возможность выхода кубической фазы WC_{1-x} до 98%.

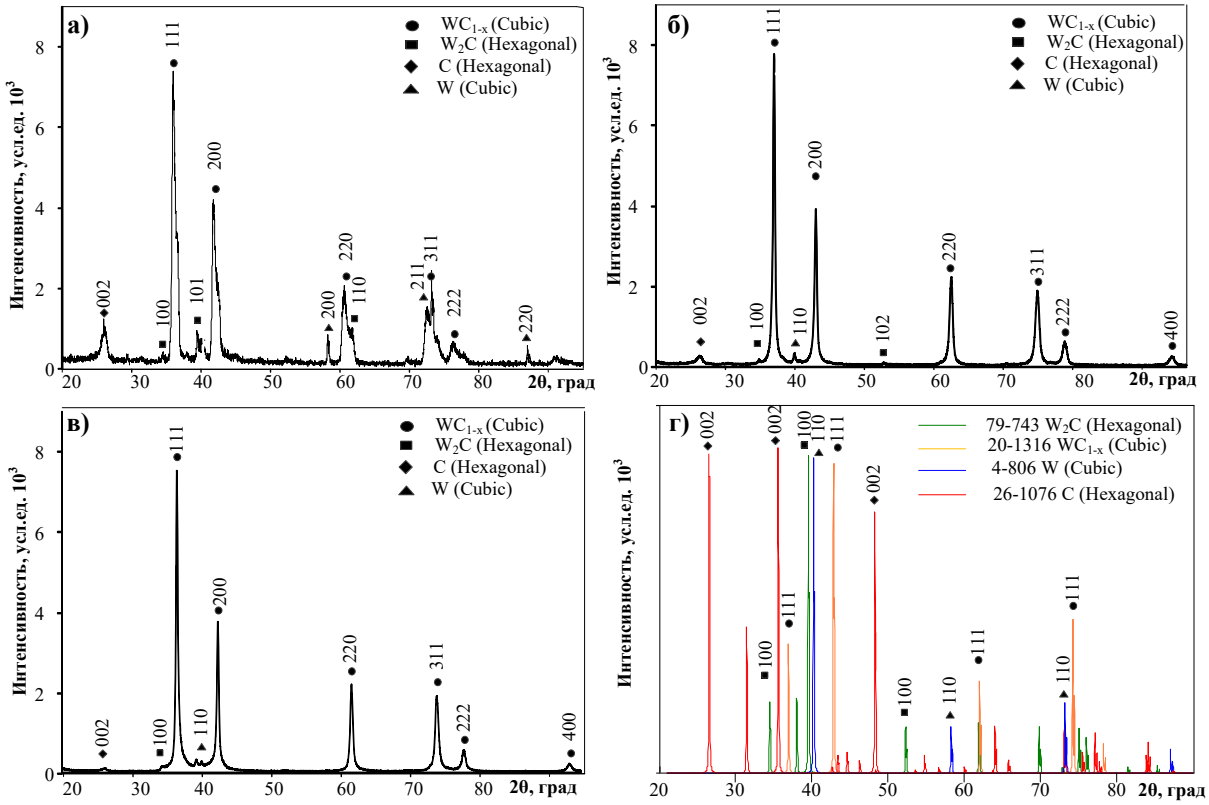


Рис. 2. Рентгено-фазовый анализ продукта плазмодинамического синтеза а) опыт №1, б) опыт №2, в) опыт №3, г) теоретические карточки

Таблица 1. Массовый состав полученных образцов

№	Закладываемые материалы в	$m_{пор}$,	Процентное содержание, %

	КФПС	г	WC_{1-x}	W_2C	W	C
1	0,5 г вольфрама + 0,5 г сажи	0,84	78,00	4,52	10,17	6,88
2	0,25 г вольфрама + 0,125 г сажи	0,21	96,85	1,49	0,16	1,50
3	0,5 г вольфрама + 0,05 г сажи	0,35	98,16	0,92	0,16	0,76

Результаты

В результате исследований показана возможность синтеза уникальной кубической фазы карбида вольфрама WC_{1-x} плазмодинамическим методом в системе КМПУ с графитовыми электродами. Определено, что оптимальное соотношение прекурсоров вольфрам:сажа составляет 1:10, что дает выход уникальной кубической фазы карбида вольфрама WC_{1-x} до 98%.

Список литературы

1. S. Aravinth, Binu Sankar, M. Kamaraj, S. R. Chakravarthy, R. Sarathi. Synthesis and characterization of hexagonal nano tungsten carbide powder using multi walled carbon nanotubes// Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials.- 2012.- N 33.- P. 53-57.

2. Harjinder Singh, Pandey O. P. Single step synthesis of tungsten carbide (C) nanoparticles from scheelite ore// Ceramics International. - 2013.- N 39.- P. 6703-6706.

3. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Пак А.Я., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы// Нанотехника. – 2009. - N 2(18).- С. 38-44

Благодарности.

Благодарю своего научного руководителя доктора технических наук Сивкова Александра Анатольевича за помощь в проведение и анализе экспериментов.

МАГНИТНЫЕ АКТИВАТОРЫ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Пантюхина А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Pantyukhinaav@gmail.com

В настоящее время существует проблема хранения и утилизации отходов атомной промышленности. При работе АЭС с реакторами типа ВВЭР образуется значительное количество борсодержащих жидких радиоактивных отходов (ЖРО). С каждым годом количество ЖРО постоянно увеличивается. Одним из наиболее распространенных способов иммобилизации является цементирование [1]. Недостатком данного метода является то, что отверженные цементные компаунды характеризуются низкими значениями pH, это приводит к существенному увеличению времени затвердевания цементных компаундов и снижению их прочности. Возникает необходимость оптимизации процесса цементации ЖРО.

Проведенные исследования показали, что введение смеси магнитных порошков оксидов железа с углеродом в раствор ЖРО с последующей обработкой в вихревом электромагнитном слое способствует решению данной задачи за счет изменения химического состава растворов и увеличения их реакционной способности [2]. Порошковые композиции повышают прочностные характеристики цементных компаундов, ускоряют время схватывания в несколько раз, а также упрощают технологический процесс цементирования, позволяя оставлять активаторы в составе конечного продукта. Таким образом, актуальна задача разработки способа получения порошковых материалов оксидов железа для их использования в ядерной энергетике.

В результате анализа литературных данных выбран двухстадийный химико-металлургический метод получения полидисперсных порошков оксидов железа, основанный на углеродном восстановлении наноразмерного гидроксида железа [3].

На первой стадии наноразмерный осадок $Fe(OH)_3$ получают методом осаждения из водного раствора $FeCl_3$ при добавлении водного раствора аммиака:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 3NH_3Cl$$

На второй стадии происходит восстановление $Fe(OH)_3$. Подготовка к восстановлению твердым углеродом состоит из фильтрации, промыва дистиллированной водой, сушки при температуре 120 °С

и измельчения осадка. Этим методом могут быть получены смеси магнитных фаз оксидов железа, содержащие магнетит с осажденным на поверхности частиц углеродом.

С целью снижения затрат на утилизацию ЖРО исследована возможность использования красного шлама в качестве исходного сырья для процесса восстановления твердым углеродом взамен искусственно приготовленного гидроксида железа [3]. В составе красного шлама присутствует до 45% гематита, а также оксиды алюминия, кремния, кальция и натрия, титана. Красный шлам обладает высокой щелочностью, имея значения pH от 10 до 13, что позволяет частично нейтрализовать кислую среду растворов борсодержащих ЖРО. Проблема накопления красного шлама представляет серьезную угрозу для экологии ввиду сложности его переработки и утилизации. Использование красного шлама позволит сократить затраты на получение активаторов процесса цементирования ЖРО за счет снижения стоимости исходного сырья и оптимизации технологического процесса получения готового продукта.

Восстановление смеси углерода и красного шлама завода «Алюм» и АО «Уральский алюминиевый завод» осуществлялось при нагревании до температуры 700 °С в инертной среде. Исследования содержания углерода марки «Медисорб» в исходной смеси показали, что добавление более 5% углерода может привести к полному переходу немагнитной фазы гематита в магнитные фазы маггемита и магнетита.

Таким образом, использование красного шлама в качестве исходного сырья для процесса получения активаторов процесса цементирования ЖРО позволяет сократить затраты на утилизацию за счет снижения стоимости исходных материалов. Совместная утилизация ЖРО и красного шлама способствует решению проблемы накопления техногенных отходов.

Автор выражает благодарность научному руководителю, к.т.н. Федотову М.А., а также профессору, д.т.н. Коваленко Л.В. за помощь и содействие в работе.

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 Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 81. 012063 DOI: 10.1088/1757-899X/81/1/012063

2. Федотов М.А., Дзидзигури Э.Л., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Получение наноразмерных оксидов железа для кондиционирования жидких радиоактивных отходов // Наноинженерия, 2015, №8, с. 3-8.

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.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ПОРОШКОВ ТИТАНА И СМЕСЕЙ «Ti-2B» В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Рязанцева А.А.

Россия, Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский институт машиностроения имени В.В. Бахирева», Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, petalenal@inbox.ru

Одним из перспективных направлений развития СВС-технологий является механоактивация порошковых смесей. Механическая обработка в шаровых мельницах-активаторах дает возможность значительно повысить химическую активность смесей за счет увеличения удельной площади межфазной поверхности между компонентами и высокодефектной неравновесной структуры механоактивированного материала. Последнее влечет за собой резкое снижение температуры воспламенения и оказывает существенное влияние на полноту реакции, скорость и температуру горения, кинетику структурообразования и, в итоге, на характеристики конечного продукта СВС-превращения. В связи с этим возникает вопрос, какие именно изменения происходят с отдельными компонентами и СВС-композициями в целом в процессе механоактивации. Ниже представлены результаты исследования эволюции структуры и состава порошков титана и смеси «Ti-2B» в процессе механической обработки.

В экспериментах использовались порошки титана марки ПТС-1 и аморфного бора марки Б-99В. В качестве размольной среды использовался химически чистый гексан. Обработка проводилась в лабораторной планетарно-центробежной мельнице с водяным охлаждением АГО-2У при загрузке порошков 10 г, шаровой загрузке – 100 г шаров диаметром 6 мм из сплава ШХ-15, скорости вращения

барабанов 1061,5 об/мин. Структурно-морфологические исследования проводились методами электронной микроскопии, локального рентгеноспектрального микроанализа и рентгеновской дифрактометрии.

При механоактивации порошка титана обнаружено появление небольшого количества двух кубических фаз – X – фазы, близкой по структуре к $Zr_{0,4}Ti_{1,0}$ и Y – фазы, близкой к структуре $C_{0,3}N_{0,7}Ti$. Возникновение X – фазы зафиксировано при времени обработки более 5 мин, Y – фаза появляется после 9 мин обработки. Содержание X – фазы не изменяется с увеличением продолжительности, содержание Y – фазы монотонно возрастает; при обработке в течение 21 мин объемная доля примесных фаз становится одинаковой. При этом суммарное содержание этих фаз не превышает несколько объемных процентов.

Причина появления и реальный состав кубических фаз нуждается в уточнении. Возможно, X – фаза появляется в результате распада твердого раствора примесей, изначально содержащихся в титане, а появление Y – фазы обусловлено взаимодействием титана с компонентами размольной среды.

В таблице 1 представлены результаты определения размера области когерентного рассеяния $D_{окр}$, фактора Дебал-Валлера U_{iso}, характеризующего среднеквадратичное смешение атомов титана из узлов идеальной решетки, осредненное по направлениям, и постоянных решетки титана и примесных фаз в зависимости от времени механоактивации T_a.

Как видно из данных таблицы 1, с увеличением времени обработки размер ОКР сильно снижается, а фактор Дебаля-Валлера возрастает. Параметр *a* ГПУ-решетки титана и параметры решетки примесных фаз остаются стабильными. Параметр *c*, напротив, заметно возрастает. При больших временах обработки объем элементарной ячейки увеличивается на 0,3…0,5 %, что отвечает величине растягивающих напряжений в кристаллитах около 300…500 Мпа.

Таблица 1 – Характеристики атомной структуры титана и примесных фаз (в скобках приведены значения погрешности)

T, мин	*d* - титан				X – фаза	Y – фаза
	$D_{окр}$, нм	U_{iso}, Å^2	*a*, Å	*c*, Å	*a*, Å	*a*, Å
0	112 (4)	0,004 (1)	2,950 (1)	4,683 (1)	–	–
3	26 (4)	0,005 (1)	2,951 (1)	4,686 (1)	–	–
5	23 (4)	0,008 (1)	2,950 (1)	4,685 (1)	3,159 (2)	–
7	23 (3)	0,013 (2)	2,950 (1)	4,689 (2)	–	–
9	18 (3)	0,019 (2)	2,949 (2)	4,689 (2)	3,164 (2)	4,282 (2)
12	16 (3)	0,019 (2)	2,948 (3)	4,693 (2)	–	–
15	15 (3)	0,032 (2)	2,950 (7)	4,699 (7)	3,162 (2)	4,284 (2)
21	10 (3)	0,032 (2)	2,948 (12)	4,708 (11)	3,164 (2)	4,281 (2)

Характер эволюции атомной структуры титановой компоненты при обработке смеси «Ti-2B» мало отличается от изложенного. При временах обработки до 15 мин включительно кристаллические бориды не образуются. Заметное содержание фазы TiB_2 появляется при обработке в течение 21 мин.

Данные электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа свидетельствуют о значительном снижении характерного размера частиц титана и, главное, об интенсивном внедрении мелких и твердых частиц бора в относительно пластичные частицы титана. С увеличением времени массовая доля свободного бора в смеси снижается, соотношение титана и бора в композиционных частицах приближается к стехиометрическому. Таким образом, при рациональных режимах механоактивации смеси порошков «Ti-2B» формируется композиционный порошок с максимальной величиной удельной площади межфазного контакта и высокодефектной мелкозернистой структурой матричного титана.

Выражаю благодарность А.И. Малкину, В.А. Клюеву, И.А. Кузнецову, А.А. Новикову.

СТРУКТУРА, ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ-ИСПАРЕНИЯ НАНОПОРОШКА МЕТАЛЛА С ПОРООБРАЗОВАТЕМ

Устюхин А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, fcbneo@yandex.ru

Пористый никель применяется во многих технических приложениях, таких как гетерогенный катализ в мембранных реакторах, при каталитическом выделении водорода, в теплообменных аппаратах, твердотельных топливных элементах. В последние годы активно развиваются методы получения пористых металлических материалов способами порошковой металлургии с использованием временных наполнителей пор – порообразователей. При этом последовательно проводится процессы прессования смесей порошков металла и порообразователя, удаления порообразователя и спекания металлических порошков [1].

Целью данной работы являлось создание методом спекания-испарения [2] высокопористого монолитного материала на основе нанопорошка никеля. Использовался нанопорошок никеля со средним размером сферических частиц 68 нм, полученный методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона. В качестве порообразователя был выбран бикарбонат аммония NH_4HCO_3, который является термически нестойким соединением и при нагревании разлагается.

Для получения воспроизводимых результатов измельченный порошок бикарбоната аммония просеивали на ситах и выделяли для последующих экспериментов фракцию 25-40 мкм. Приготовленные порошки металла и порообразователя в заданной пропорции (40/60, 30/70 и 20/80 по объему) тщательно перемешивались и прессовались под давлением 300 МПа в цилиндрических матрицах с внутренними диаметрами 12 и 27 мм. Высота таких прессовок составляла соответственно ~20 и 10 мм. Полученные «зеленые» прессовки помещались в кварцевую реторту и подвергались химико-термической обработке в печи в потоке газов. Стадии разложения и отгонки порообразователя и последующего спекания проводились без выемки из печи путем переключения газового потока (с Ar на H_2) и изменения температуры обработки (от 120 до 700-900 °C). Порообразователь (бикарбонат аммония) отгонялся из спрессованных «зеленых» образцов в потоке аргона при температуре 120 °C с выдержкой 120 минут. Спекание нанопорошков проводилось в потоке водорода в интервале температур 700-900 °C, время спекания во всех экспериментах составляло 120 минут.

Образцы пористого никеля, полученные с использованием порообразователя, обладают ярко выраженной иерархической структурой (рис. 1). Размер макропор достигает ~40 мкм, а их стенки, состоящие из частично спеченных частиц никеля, включают поры субмикронных размеров. Макропоры соединены между собой «окнами» с характерным размером 5-10 мкм. Окна окончательно формируются в процессе спекания в местах контакта частиц порообразователя между собой в «зеленой» прессовке. В пористых образцах наряду с наночастицами присутствуют частицы микронных и субмикронных размеров, содержавшиеся в исходном никелевом порошке. Заметное укрупнение частиц происходит также за счет диффузионного массопереноса в процессе спекания и формирования перешейков между частицами никеля.

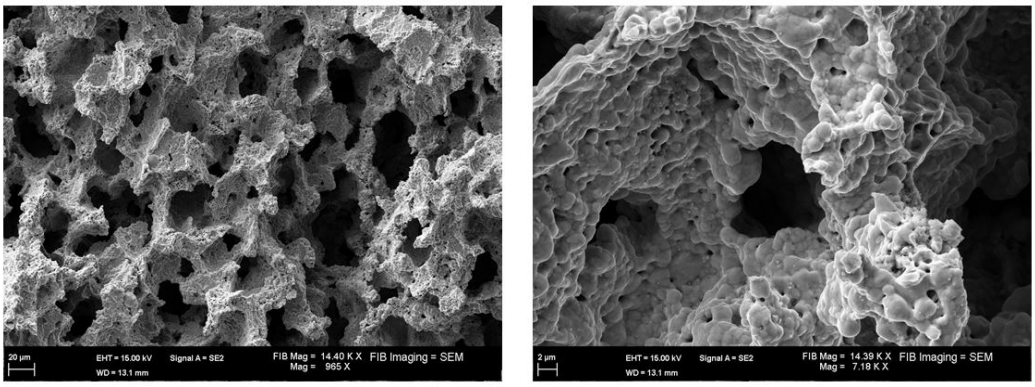


Рис. 1. РЭМ-изображения при разных увеличениях скола высокопористого никеля, полученного с использованием бикарбоната аммония в качестве порообразователя.

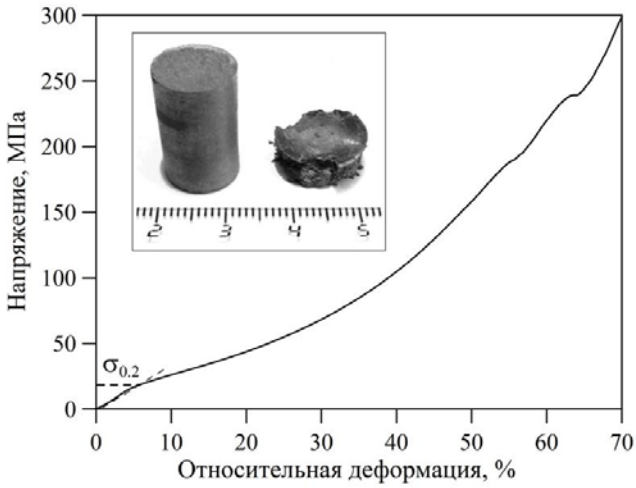


Рис. 2. Кривая статического сжатия пористого никеля. На вставке показаны исходный и деформированный после механических испытаний образцы.

Плотность и пористость полученного материала определялись методом гидростатического взвешивания. В зависимости от состава исходной смеси никелевого нанопорошка с порообразователем пористость спеченных образцов изменялась в пределах 55-69 %.

Определение проницаемости проводилось по стандартной методике путем пропускания жидкости (дистиллированной воды) через пористые образцы с диаметром 27 мм и толщиной 10 мм в вакуумируемую колбу Бунзена. Характерный перепад давления составлял $\Delta P \sim 0{,}5 \cdot 10^5$ Па. Для образца с открытой пористостью 67 % проницаемость составила $K = 6 \cdot 10^{-13}$ м^2 (0,6 Дарси).

Образцы пористого никеля с диаметром 12 мм и высотой 20 мм на основе нанопорошка П1 подвергались механическим испытаниям на сжатие на электромеханической машине INSTRON 3382 при скорости деформации 1 мм/мин. Кривая статического сжатия никелевого образца с пористостью 67 % представлена на рис. 2 и имеет вид, характерный для высокопористых металлических материалов, полученных методами порошковой металлургии [3].

На диаграмме напряжений нет выраженной площадки текучести, поэтому определялся условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ на начальном линейном участке. Здесь же по углу наклона линии напряжений рассчитывался и модуль упругости E. В рассматриваемом случае эти величины составили $\sigma_{0.2}$ = 18 МПа и E = 360 МПа. Механическое разрушение образца происходило, начиная с напряжений 180 МПа. Прочностные характеристики высокопористого материала на основе нанопорошка никеля находятся на уровне соответствующих параметров металлических материалов, полученных спеканием порошков микронных размеров с использованием порообразователей [3].

Автор выражает благодарность научному руководителю члену-корреспонденту РАН Алымову М.И. и ведущему научному сотруднику ИМЕТ РАН Зеленскому В.А. за постановку задачи и помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 17-03-00337 А «Создание мембранно-каталитических систем нового поколения методами порошковой металлургии на основе нанопорошков». Исследования методами электронной микроскопии и механические испытания проведены с привлечением средств государственного задания № 007-00129-18-00.

Литература:

1. Stanev L., Kolev M., Drenchev B., Drenchev L. Open-cell metallic porous materials obtained through space holders – Part I: Production methods. A review. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2017, Vol. 139, No. 5, p. 050801.

2. Gong S., Li Z., Xu G.Y., Liu N., Zhao Y.Y., Liang S.Q. Fabrication, microstructure and property of cellular CuAlMn shape memory alloys produced by sintering–evaporation process. Journal of Alloys and Compounds, 2011, Vol. 509, No. 6, pp. 2924 – 2928.

3. Mondal D.P., Jain H., Das S., Jha A.K., 2015. Stainless steel foams made through powder metallurgy route using NH_4HCO_3 as space holder, Materials & Design, 2015, v. 88, pp.430-437.

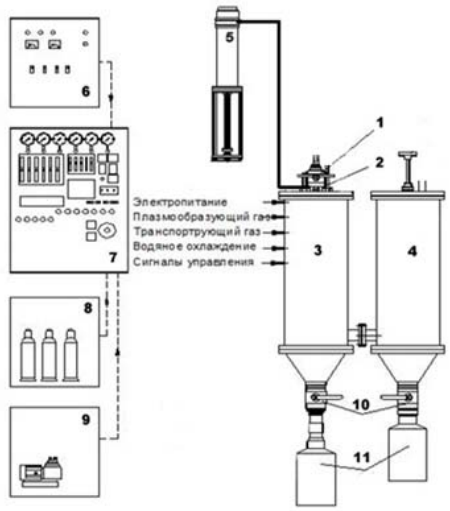
СФЕРОИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-NI-FE В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА

Фадеев А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, fadeevandrei@gmail.com.

Современные методы консолидации порошковых материалов позволяют изготавливать изделия со свойствами, существенно превышающими свойства изделий, получаемых традиционными способами. В настоящее время в РФ одним из наиболее востребованных направлений является развитие технологий послойного синтеза [1]. Они позволяют изготавливать из металлических порошов со сферической формой частиц изделия с повышенной износостойкостью, долговечностью, коррозионной стойкостью, при снижении трудоемкости и металлоемкости машин и механизмов. Разработка методов получения порошков металлов и сплавов со сферической формой частиц с заданными свойствами и их коммерциализация является одной из важнейших задач развития аддитивного производства. Термическая плазма, генерируемая дуговыми разрядами, получила за последние годы широкое применение для осуществления целого ряда технологических операций. Она является удобным инструментов для получения различных порошковых материалов со сферической формой частиц [2].

Выполнены исследования процесса сфероидизации металлического порошка системы W-Ni-Fe при его обработке в термической плазме электродугового разряда в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением (таблица 1).



1. Электродуговой генератор термической плазмы (плазмотрон). Стабилизация разряда – вихревая. Мощность не более 20 кВт. 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.

Табл.1. Конструктивно-технологическая схема процесса сфероидизации (ИМЕТ РАН).

Для получения сфероидизированных металлических порошков системы W-Ni-Fe использовали плазменную установку, разработанную в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Установка предназначена для получения сферических порошков как чистых металлов и сплавов, так и порошков композиционного состава из стандартного или гранулированного сырья с размером частиц до 100 мкм. Сфероидизация порошков в плазменной установке ИМЕТ РАН основана на интенсивном нагреве исходных частиц, подаваемых в плазменный поток транспортирующим газом, их плавлении и приобретении каплями расплава сферической формы за счет сил поверхностного натяжения. Плазменная струя формируется в результате пропускания плазмообразующего газа через дуговой разряд, возбуждаемый между вольфрамовым катодом и анодом (медным соплом плазмотрона). Перерабатываемое сырье в порошкообразном состоянии вводится в плазменную струю на входе в реактор. При охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока в объеме реактора с водоохлаждаемыми стенками происходит кристаллизация металлических микрокапель в виде частиц сферической формы. Получаемый при этом порошок осаждается на внутренних стенках и в коническом днище реактора, частично выносится на рукавный фильтр и собирается в приемных бункерах целевого продукта.

Исходным сырьём для плазменной сфероидизации являлись микрогранулы ультрадисперсных компонентов порошка системы 90масс.%W-7масс.%Ni-3масс.%Fe. Стадии получения сырья включали: плазмохимический синтез нанопорошков компонентов системы W-Ni-Fe, их микрогрануляция на ситах с размером ячеек 50 и 80 мкм с использованием органической связки, сушка при 100ºС, удаление органической связки при 300ºС, выделение фракции с размером частиц от 63 до 100 мкм на ситах (Рис. 1а,б).

В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь аргона (Ar) и водорода (H_2), расход плазмообразующей смеси составлял 2 $м^3$/ч. В качестве транспортирующего газа использовали аргон (Ar), расход транспортирующего газа составлял 0,43 $м^3$/ч. Энтальпия потока аргоно-водородной плазмы 3 кВтч/$м^3$.

На рисунке 1 представлены результаты сравнение порошков исходного сырья (а, б) и продукта после плазменной обработки (в, г), полученные с помощью электронной сканирующей (SMA) микроскопии.

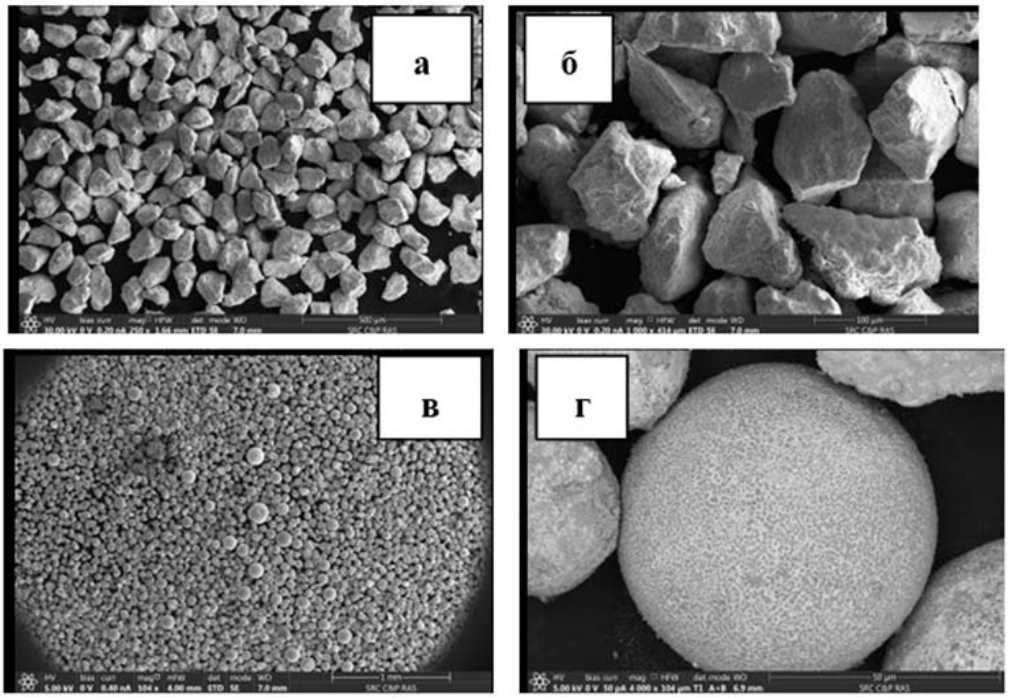


Рис.1 Результаты SMA исходных микрогранул металлического порошка системы W-Ni-Fe (а,б), после плазменной обработки (в,г), Versa 3D.

На рис. 2 представлены результаты сравнения ионного травления исходных микрогранул W-Ni-Fe и частиц после плазменной обработки. Внутренняя структура частиц после обработки однородна, поры отсутствуют.

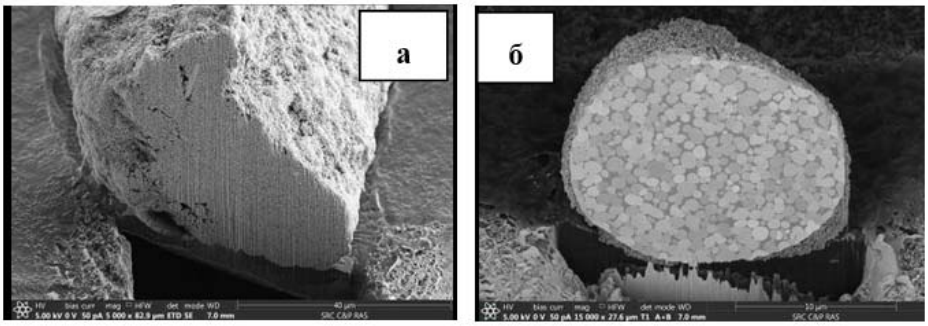


Рис.2. Результаты послойного ионного травления исходных микрогранул W-Ni-Fe (а) и частиц после плазменной обработки (б).

В ходе исследования показана возможность проведения процесса плазменной сфероидизации гранулированных металлических порошков системы W-Ni-Fe, полученных из ультадисперсных компонентов.

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.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00, программе Президиума РАН 56П.

Список литературы:

1. Дежина И.Г., Пономарев А.К., Фролов А.С. и др. Новые производственные технологии: публичный аналитический доклад, Сколковский Институт Науки и Технологий, 2015, 273 С.

2. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. 220 С.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ ДВУХФАЗНЫХ ЛАТУНЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РАВНОКАНАЛЬНЫМ УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

Шаньгина Д.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, НИТУ «МИСиС», shanginadaria@mail.ru

Основным требованием для достижения сверхпластичности в материалах является получение в них мелкозернистой структуры, стабильной при достаточно высоких гомологических температурах. Одним из методов формирования структур с размером зерна от 0,1 до 1 мкм является равноканальное угловое прессование (РКУП). Однако РКУП материалы зачастую характеризуются низкой стабильностью структуры при повышенных температурах. Поэтому существуют дополнительные требования для достижения сверхпластичности в материалах после РКУП. Основной принцип выбора системы легирования латуни в настоящем исследовании связан с формированием двухфазных структур. Можно ожидать, что структура, состоящая из субмикрокристаллических зерен двух фаз, будет обладать высокой термической стабильностью за счет большой протяженности межфазных границ, которые с одной стороны будут препятствовать росту фаз, и, с другой стороны, увеличивать вероятность зернограничного проскальзывания. Легирование сплава Cu-37%Zn кремнием и оловом приводит к сужению области α-фазы, что позволяет получить в структуре стабильное двухфазное состояние. Кроме того, небольшие добавки кремния улучшают технологические характеристики латуней при литье и горячей обработке давлением, повышают механические свойства и антифрикционные свойства.

Материалами исследования выбраны сплавы состава Cu-37%Zn-0,7%Si и Cu-37%Zn-3%Sn. Выплавку сплавов проводили в индукционной печи с отливкой в водоохлаждаемую чугунную изложницу. Далее латуни подвергали горячему прессованию при температуре 700 °С и закалке в воду с температур 800°С и 850°С для сплавов Cu-37%Zn-3%Sn и Cu-37%Zn-0,7%Si, соответственно.

РКУП проводили на образцах диаметром 20 мм и длиной 100 мм в оснастке с углом пересечения каналов 120° по маршруту Вс при температурах 350 и 400°С до N=8 проходов. Для определения характеристик сверхпластичности проводили испытания на растяжение на машине Instron 5982 со скоростями деформации $10^{-3}…10^{-2}$ $с^{-1}$ при температурах 350 и 400°С. Для испытаний использовали плоские образцы с длиной базы 4,5 мм и толщиной 1 мм.

Закалка исследуемых сплавов позволяет сформировать однофазную (β) структуру со средним размером зерна порядка 1,5 мм. РКУП приводит к образованию в исследуемых сплавах ультрамелкозернистых (УМЗ) структур со средним размером зерна от 290 до 480 нм в зависимости от температуры деформации (Рис.1).

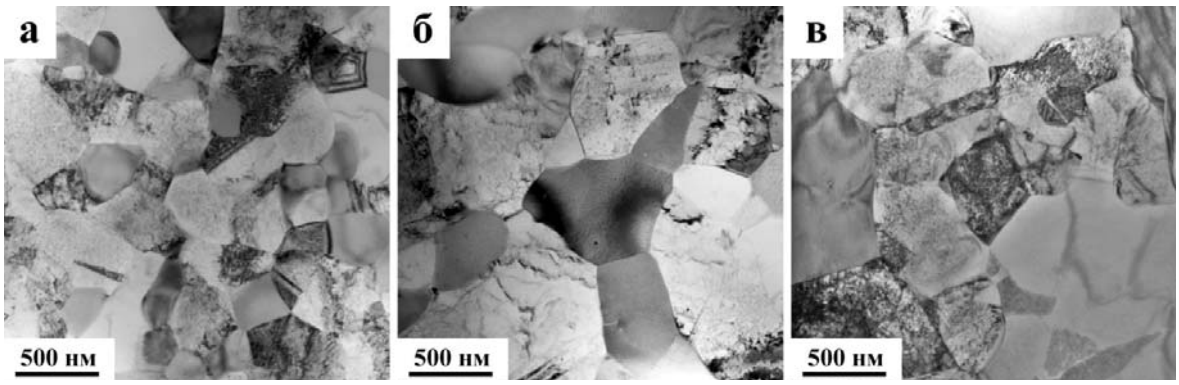


Рис. 1. Структура сплавов Cu-37%Zn-3%Sn (а,б) и Cu-37%Zn-0,7%Si (в) после закалки и РКУП при температурах 350ºС (а) и 400ºС (б,в) (ПЭМ).

В сплаве Cu-37%Zn-0,7%Si в ходе РКУП при температурах 350 и 400 °С предел прочности возрастает с 332 до 709 и 592 МПа, соответственно, по сравнению с исходным состоянием. При этом в ходе РКУП при 350 °С относительное удлинение до разрушения немного уменьшается от 15 до 12% по сравнению со сплавом после закалки. В то же время РКУП при 400 °С увеличивает удлинение до разрушения до 21%.

В сплаве Cu-37%Zn-0,7%Si после РКУП при 400 °С предел прочности возрастает с 362 до 645 МПа при значительным уменьшении удлинения до разрушения с 16 до 4,3% по сравнению с исходным состоянием. В этом же сплаве после РКУП при 350 °С разрушение происходит в упругой области.

В процессе испытаний на растяжение при температурах 350 и 400 ºС в ультрамелкозернистых сплавах Cu-37%Zn-0,7%Si и Cu-37%Zn-3%Sn было получено сверхпластическое состояние. Так, максимальное удлинение до разрушения 937 % было достигнуто при температуре испытания 350ºС и скорости деформации 10^{-3} c^{-1} в сплаве Cu-37%Zn-0,7%Si после равноканального углового прессования при температуре 400ºС (рис.2). Увеличение скорости деформации до 10^{-2} c^{-1} приводит к росту напряжения течения (более чем в 2 раза), однако склонность к сверхпластическому состоянию сохраняется на достаточно высоком уровне (табл.1).

Таблица 1. Результаты испытаний на сверхпластичность сплавов после РКУП при температурах 350 и 400ºС

Материал	Обработка	$T_{испытания}$, °С	$\dot{\varepsilon}$, c^{-1}	σ, МПа	δ, %
Cu-37%Zn-0,7%Si	РКУП при Т=400 ºС	350	10^{-3}	42,8	937
		350	10^{-2}	103,7	498
	РКУП при Т=350 ºС	350	10^{-3}	62	454
		400	10^{-3}	15,8	534
Cu-37%Zn-3%Sn	РКУП при Т=400 ºС	350	10^{-3}	31,2	633
		350	10^{-2}	81,4	454
	РКУП при Т=350 ºС	350	10^{-3}	30,2	180
		400	10^{-3}	14,9	310

При уменьшении температуры РКУП до 350 ºС кремнистая латунь сохраняет способность к сверхпластическому удлинению при скорости деформации 10^{-3} c^{-1}, причем изменение температуры испытания с 350 до 400 ºС приводит к заметному изменению вида кривой «напряжение-деформация» при растяжении, при этом напряжение течения уменьшается в 4 раза, однако удлинение до разрушения при этом сильно не увеличивается.

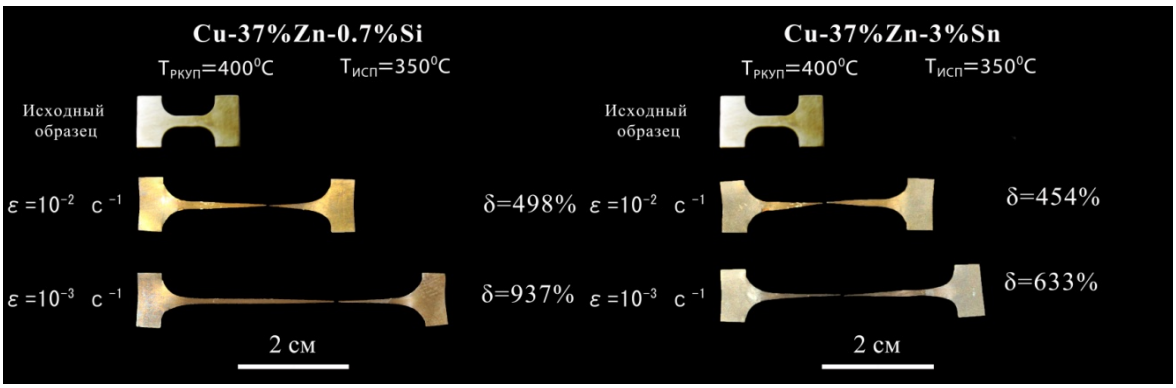


Рис. 2. Внешний вид образцов после испытаний на сверхпластичность.

Максимальное удлинение до разрушения (633%) в случае сплава Cu-37%Zn-3%Sn было получено после РКУП при температуре 400 ºС в ходе испытания при 350 ºС и скорости деформации $10^{-3}c^{-1}$. При увеличении скорости деформации до 10^{-2} c^{-1} склонность к сверхпластическому состоянию сохраняется.

Уменьшение температуры равноканального углового прессования до 350 ºС приводит к заметному ухудшению свойств: при скорости деформации 10^{-3} c^{-1} и температурах испытания 350 и 400 ºС, удлинение до разрушения составляет 180 и 310 %, соответственно.

Благодарность.

Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и ведущего научного сотрудника, к.т.н. Бочвар Н.Р. в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

СВЧ РАЗРЯД В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТВЕРДОЙ, ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗ.

Аверин К.А.

Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, averin@ips.ac.ru

Плазма в жидкостях в последнее время привлекает внимание исследователей. Это объясняется как возможными перспективными применениями ее в решении экологических задач, получению различных газофазных и твердых продуктов [1]. Поскольку плазма создается в газовом пузыре внутри жидкости [2, 3, 4] эффективность физико-химических процессов под действием ее активных частиц и излучения оказывается большой. Соответственно велики и скорости образования продуктов (система может рассматриваться как мини-плазмохимический реактор). Кроме того, такая плазма является крайне интересным объектом для исследования, поскольку является неравновесной, гетерогенной, как правило, нестационарной, существующей в условиях постоянного обмена энергией и частицами с окружающей ее жидкой средой. В последние 15 лет интенсифицировались работы по микроволновым разрядам, но публикаций на эту тему по-прежнему мало [2].

В лаборатории плазмохимии и физикохимии импульсных процессов ИНХС РАН исследуются СВЧ разряды в жидких углеводородах. В результате плазмохимических реакций образуются твердые углеродсодержащие частицы [5-7], газофазные продукты, а также происходят изменения в обрабатываемом жидком углеводороде (жидкая фаза). В настоящей работе приводятся результаты исследований продуктов всех трех фаз. В экспериментах использована установка коаксиального типа (рис.1) [2, 6].

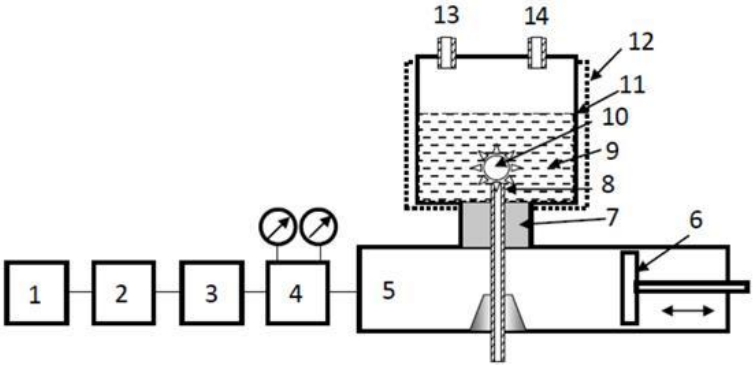


Рис.1. Схема установки,1- СВЧ генератор, 2 – циркулятор, 3 – аттенюатор, 4 – направленный ответвитель, 5 – коаксиально-волноводный переход, 6 – короткозамыкающий поршень, 7 – диэлектрик, - 8 – антенна, 9 – жидкость, 10 -область разряда, 11 – кварцевый реактор, 12 – экран из металлической сетки, 13 - выход газов, 14 - подача газов

Разрядная секция представляет собой волноводно-коаксиальный переход, центральный проводник (медная трубка с внешним диаметром 6 мм), которой служит антенной для ввода СВЧ энергии в разрядную секцию. Разряд создавался в кварцевой кювете (диаметр 55 мм), помещенной в защитный экран. Поверхность жидкости «промывается» инертным газом аргоном с расходом 20 $см^3$/мин. Эксперименты проводились при СВЧ мощности ~ 0,5 кВт [2, 7, 6].

Во время плазмохимического процесса отбиралась газовая проба объемом 400 мкл и исследовалась на хроматографе ЛХМ-8, связанным с аналоговым цифровым преобразователем После проведения плазмохимического процесса обработанный углеводород извлекался из кварцевой кюветы и центрифугировался. Таким образом, исследованию и анализу подлежали твердые образовавшиеся сажевые частиц (выделенные после центрифугирования) [5], жидкий углеводород (после центрифугирования) и газовая проба.

Твердая фаза. Твердым продуктом являются сажевые сферические частицы диаметром 50-100 нм. Методом Рамановской спектроскопии в твердом продукте был обнаружен «поврежденный» графен.

Результаты энергодисперсионного анализа образцов показали, что образцы содержат (80-98)% углерода, (2-15) % кислорода и до 2% меди. Присутствие кислорода в образцах объясняется его адсорбцией из воздуха, т.к. образец перед анализом находился в воздушной атмосфере. Незначительное количество меди в образцах объясняется тем, что четвертьволновая антенна, использованная для возбуждения СВЧ-разряда, была изготовлена из меди и являлась источником меди из-за эрозии антенны.

Жидкая фаза. После обработки прозрачный углеводород приобретал желтый цвет.

Газовая хроматография (ГХ/МС) с масс-спектрометром исходного и обработанного углеводорода проводилась на приборе Thermo Focus DSQ II [7]. Различий в составе жидкостей обнаружено не было. Было проведено концентрирование обработанного углеводорода путем выпаривания составляющей. Аналогичный анализ показал присутствие малых количеств ароматических соединений, с некоторыми из которых (диоктифталат, нафталин, аценафтилен) может быть связано изменение цвета жидкости.

Как исходный жидкий углеводород, так и углеводород после СВЧ обработки исследовался методом ИК-спектроскопии (прибор Bruker Tensor II). Как и в случае ГХ/МС различий в составе обнаружено не было. После концентрирования обработанного углеводорода спектр показал, наличие пиков в интервале 3080-3030 $см^{-1}$(слабая интенсивность) и 1600-1440$см^{-1}$(средняя интенсивность), что указывает на то, что в образце присутствуют незамещенные полиароматические соединения типа нафталина и фенантрена. Наличие полосы малой интенсивности при 3288 $см^{-1}$ и полос средней интенсивности при 1595 и 1490 $см^{-1}$ может свидетельствовать о присутствии в осадке азотсодержащих ароматических соединений типа пироллов.

Метод динамического светорассеяния на лазерном (λ=750 нм) анализаторе Zetatrac (Nanotrac Wave) (Microtrac, Inc.) использовался для обнаружения наночастиц в жидкости. Анализ показал присутствие частиц с размерами 1-3 нм [7]. При чем, этими частицами могут быть такие соединения как диоктифталат, аценафтилен и нафталин, так как при комнатной температуре они находятся в виде кристаллов.

Газовая фаза. Хроматография газовой фазы позволила прийти к выводам, что:

В ряду увеличения молекулярной массы алкана происходит увеличение выхода ацетилена и уменьшение выхода водорода (в ряду C_7-C_{16}, включая циклоалканы)

При затухании разряда количество водорода уменьшается, а количество образуемого ацетилена увеличивается.

В Ароматических соединениях преимущественно образуется водород и Ацетилен

Циклические (в данном случае циклоалканы) и ароматические соединения без радикалов имеют практически нулевое содержание метана и этилена в продуктах плазмохимического процесса.

Чем больше радикалов и разветвленных радикалов имеет ароматическое соединение, тем больше содержание в продуктах таких компонентов как метан и этилен.

Дополнительные исследования. Был проведен ряд опытов с техническими маслами (И-20, С-9, МС-20, И-50, М-9С, ВМ-4, диапазон кинематических вязкостей 6-11 мм^2/с) и продуктом гидроконверсии [6]. После извлечения жидкого продукта на конце электрода была замечена древоподобная структура. Механизм и природа ее образования требует дальнейшего исследования.

Автор признателен научному руководителю д.ф.-м.н. Лебедеву Ю.А за руководство и помощь в проведении работы и обсуждение результатов, а также к.х.н. Борисову Р.С. за проведение ГХ/МС анализов. Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России при поддержке гранта РФФИ № 18-08-00146 в части исследования газофазных продуктов разряда.

Список литературы

1. Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J.C., Murphy A.B., Gutsol A.F., Starikovskaia S., Kortshagen U., Boeuf J.P., Sommerer T.J., Kushner M.J., Czarnetzki U. and Mason N. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. Vol. 45. 253001

2. Лебедев Ю.А. //Физика плазмы. 2017, том 43, № 6,

3. Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein and K. A. Averin Mathematical modeling of the gas bubbles in the microwave discharge of boiling n-heptane.; Contemporary Engineering Sciences, Vol. 8, 2015, no. 23, 1057 – 1065

4. Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein, K. A. Averin; The Formation of Gas Bubbles by Processing of Liquid n-Heptane in the Microwave Discharge, Plasma Chem Plasma Process (2016) 36:535–552

5. Ю. А. Лебедев, В. С. Константинов, М. Ю. Яблоков, А. Н. Щеголихин, Н. М. Сурин СВЧ-плазма в жидком н-гептане: исследование продуктов плазмохимических реакций, Химия высоких энергий, 2014, том 48, № 6, с. 496–499

6. К. А. Аверин, Ю. А. Лебедев, В. А. Шахатов Некоторые результаты исследования СВЧ-разряда в жидких тяжелых углеводородах., Прикладная физика, 2016, № 2 с.41-45

7. Konstantin A. Averin, Yuri A. Lebedev, Alexander N. Shchegolikhin, Michael Yu. Yablokov.Nanosize Carbon Products Formed in Microwave Discharge in Liquid Alkanes. Журнал: Plasma processes and polymers, 2017. DOI 10.1002/ppap.201600227

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПАРМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ

Бакшеев Е.О.

Россия, Уральский федерльный университет, rzmetall102@gmail.com

Современные автомобильные катализаторы функционируют при высоких температурах, по этой причине материалы, используемые в его составе должны обладать высокой термической стабильностью.[1] Наибольшей термической стабильностью обладают материалы на основе оксидов циркония, церия и других редкоземельных элементов, обогащённые по оксиду циркония.[2] В настоящее время является актуальной разработка технологии синтеза твердых растворов на основе оксидов циркония, церия и других редкоземельных элементов, обеспечивающей высокую термически стабильную удельную поверхность.

Целью работы являлось исследование влияния концентрации нитрата аммония в процессе осаждения на параметры поверхности и пористости системы $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_x$.

Образцы синтезировали через гидролиз общего раствора нитратов Ce, Zr, Y и La (C=25 г/л) с различным содержанием нитрата аммония (0, 1, 2 моль/л) при постоянном значении pH=9. Полученные суспензии подвергали диспергированию с последующей гидротермальной обработкой и

фильтрацией. Далее пасту гидратированных оксидов обрабатывали изопропиловым спиртом с последующей фильтрацией. Затем осадки сушили при 120^0С и прокаливали при 1000^0С в течение 4-х часов.

Исследование параметров поверхности и пористости образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Результаты измерений приведены в таблице 1

Таблица 1 - Параметры поверхности и пористости образцов.

Концентрация нитрата аммония, моль/л	0	1	2
Удельная поверхность после 1000^0С, $м^2/г$	41,0	51,8	39,8

Процесс осаждения вели при постоянном значении pH=9 путем одновременной подачи реагентов в общий реакционный объем. При попадании капли кислого раствора в среду с pH=9 происходит процесс образования зародышей гидроксидов металлов, при этом имея высокую избыточную поверхностную энергию образующиеся частички склонны к коагуляции и коалесценции в процессе осаждения и гидротермальной обработки. Одним из подходов управления процессами нуклеации является регулирование ширины зоны нейтрализации. Например, повышение термостабильности материалов с увеличением концентрации нитрата аммония в кислом растворе до 1 моль/л вероятно связано с изменением условий подвода OH^- ионов, а также ионов аммония в зону формирования зародышей в месте падения капли исходного раствора. В данных условиях нуклеации происходит расширение зоны нейтрализации за счет поглощения свободных OH^-ионов ионами аммония в месте падения капли кислого раствора. Концепция расширения зоны нейтрализации представлена на рис. 1.

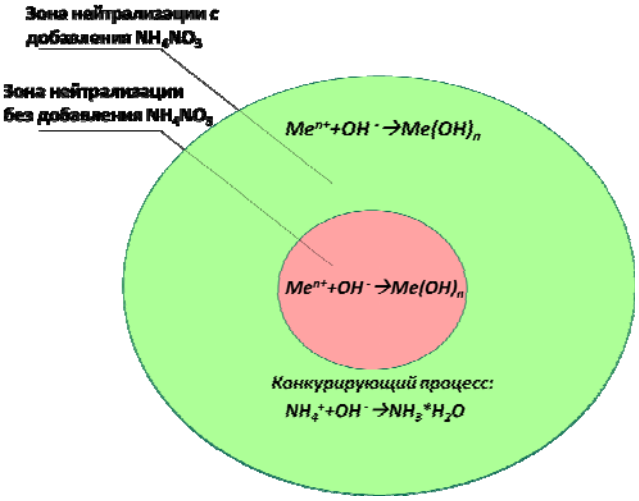


Рис. 1 Концепция расширения зоны нейтрализации за счет повышения концентрации ионов аммония в месте падения капли нитратного раствора металлов

В указанных выше условиях частички образуются не сразу в момент падении капли, а в процессе распределения ионов металлов по всему реакционному объему. Это снижает вероятность их слипания в процессе осаждения. Благодаря этому удается добиться высокой степени дисперсности частиц, а также усиления стабилизирующего действия двойного электрического слоя (ДЭС) в результате его перезарядки в оптимальных условиях концентраций потенциалопределяющих ионов и противоионов, что при последующей гидротермальной обработке предотвращает процессы коагуляции за счет наличия электрокинетического барьера. Однако дальнейшее повышение концентрации нитрата аммония вероятно приводит к сжатию ДЭС, и как следствие повышению вероятности коагуляции и коалесценции в процессе гидротермальной обработки, что приводит к снижению термостабильности материалов.

Таким образом, варьирование концентрацией нитрата аммония в зоне образования зародышей в процессе осаждения оказывает существенное влияние на поверхностные свойства частиц гидратированных оксидов и на площадь удельной поверхности формирующихся твердых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 23.10.2017 г. № 14.581.21.0028 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58117X0028), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

Список литературы:

1. Graham, G. W. // Catalysis Letters – 2000. – Vol. 67. – p. 99-105
2. Kaspar J., Fornasiero P. // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – Vol. 171. – p. 19–29

ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО СИНТЕЗА ПОРОШКА In_2O_3

Бойкова А.В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, anna_anna_1999@mail.ru

Оксид индия (In_2O_3) стал очень востребован в мире современной техники. Он используется для изготовления цветного стекла, керамики, химических реактивов, катализаторов. Также, являясь оптически прозрачным широкозонным полупроводником он используется в качестве полупроводникового материала, и компонента специальных стекол, которые поглощают нейтроны. Учитывая столь обширное применения оксида индия, изучение способов его получения имеют большую актуальность.

Оксид индия In_2O_3 можно получить физическими или химическими методами. Перечислим лишь некоторые из них. Химические. Самогенерирующее химическое горение. Суть этого метода заключена в использовании дополнительной энергии, выделяющейся при экзотермической реакции. Реакция возникает, когда исходную нанесенную пленку (она изготавливается из определенного раствора, который состоит из горючего и окислительных реагентов) начинают отжигать. Во время экзотермической реакции выделяется теплота, которая с свою очередь используется для дальнейшего нагрева пленки. В конце реакции образуется нужная пленка. Золь-гель метод. Он состоит из нескольких стадий. Сначала подготавливается прекуссионный раствор. Этот раствор переводят в коллоидальный раствор (золь). Полученнный раствор преобразуют в гелеобразную форму и наносят на необходимую подложку с помощью устройства для нанесения покрытий. На окончательной стадии изготовления покрытия выполняется термообработка. Струйный пиролиз. В процессе пиролиза используется прекурсионный раствор, который распыляется на нагретую подложку при помощи инертного газа. На поверхности подложки образуются мелкие капли прекурсионного раствора. Компоненты этого раствора взаимодействуют с нагретой подложкой с образованием необходимого химического соединения на поверхности. В качестве химического реагента используется InCl3.

Физические. К раствору In_2O_3 при температуре 100°C приливают раствор аммиака. Получившийся осадок оставляют на несколько часов под маточным раствором при 100°C, а после промывают водой и высушивают до комнатной температуры. Полученный гидроксид индия In2O3 прокаливают при 850°C до постоянной массы, а затем еще 30 мин на воздухе при 1000°C.

К недостаткам данного способа можно отнести большой расход воды на промывание осадка от хлорид-ионов. В смесителе смешивают растворы карбамида и нитрата индия. Затем полученную смесь помещают в камеру электромагнитного излучения, в которой компоненты после взаимодействия образуют нанодисперсный оксид индия. К недостаткам данного способа можно отнести сложность и дороговизну аппаратурного оформления, высокую стоимость исходного сырья.

3 г ацетилацетоната индия растворяют в 30 мл водного экстракта алоэ вера и выдерживают в течение нескольких часов при температуре 60°C до удаления воды. Полученный порошкообразный прекурсор измельчают и обжигают при температуре 600°C. К недостаткам данного способа можно отнести: дороговизну исходных веществ, необоснованность применения алоэ вера для синтеза оксида индия.

У всех данных способов есть свои недостатки. Во-первых, для них требуется большая температура, достигнуть которую довольно сложно. Во-вторых, для нагревания до нужной температуры затрачивается большое количество времени.

Несмотря на эффективность всех методов, перечисленных выше, они обладают рядом недостатков. По этой причине мы предлагаем вам новый способ получения оксида индия – импульсный метод.

Суть этого метода заключена в электрическом взрыве металлического проводника при прохождении через него импульса тока большой плотности. Результатом взрыва является разрушение проводника на мельчайшие частицы, образующие экологически чистый нанодисперсный порошок, состоящий только из индия и кислорода. Преимущества этого метода: мгновенный результат, минимальные режимы по энергетическим затратам, так же не требует больших экономических затрат.

Выражение благодарности. Автор тезисов благодарит научного руководителя кандидата технических наук, доцента Романова Дениса Анатольевича.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗНАЧЕНИЯ pH ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ГИДРОКСОНИТРАТОВ ИТТРИЯ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Буйначев С.В.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, iammaggot55@yandex.ru

На сегодняшний день существует высокий спрос на кислородосодержащие соединения РЗЭ. Такие соединения находят широкое применение в различных областях промышленности: электронике, керамической промышленности, металлургии. Одним из таких соединений является слоистый гидроксонитрат иттрия и продукты его термического разложения. Поиск простого и дешевого метода синтеза, позволяющего обеспечивать получение таких материалов с контролируемыми свойствами, является актуальной задачей. Работа направлена на изучение влияния pH осаждения на свойства гидроксонитратов иттрия и продуктов их термического разложения.

Оксид иттрия был получен путем термического разложения гидроксонитрата иттрия. Исходный гидроксонитрат получали методом осаждения при взаимодействии растворов нитрата иттрия и основания. Растворы подавались в общий реакционный объем при перемешивании при постоянном значении pH равном 8 и 10. После осаждения образцы фильтровали на вакуумном нутч-фильтре, а затем подвергали сушке при 120 ºС в течение 4-х часов и обжигу при 1000 ºС в течение 2 часов. Свойства образцов гидроксонитратов иттрия и продуктов их термического разложения исследовали при помощи методов рентгеновского фазового анализа, лазерной дифракции, электронной и оптической микроскопии.

Рентгеновский фазовый анализ показал, что в обоих случаях на стадии осаждения образуются слоистые гидроксонитраты иттрия. После обработки образцов при 100 ºС и 200 ºС сформированная слоистая структура не сохраняется. Повышение температуры обработки приводит к последовательным переходам гидроксонитрата в оксинитрат иттрия, а затем в оксид иттрия. Частицы гидроксонитрата иттрия, полученные в процессе осаждения при постоянном значении pH=8(далее образец pH8) постепенно увеличивались в размерах в течение всего времени проведения эксперимента и характерны узким распределением частиц по размерам. После термообработки размер частиц существенно не изменяется. Оптические фотографии показали, что форма частиц гидроксонитратов образца pH8 близка с сфероидальной, а после термообработки форма частиц не изменяется. Частицы гидроксонитрата иттрия полученные при постоянном значении pH=10(далее образец pH10) образуют гель с широким распределением частиц по размерам, который в процессе термообработки агрегирует в крупные агломераты осколочной формы. Кроме того, образец pH8 после обжига характерен более низким размером ОКР по сравнению с образцом pH10. Электронная микроскопия показала, что частицы образца pH8 составлены из разупорядоченных листов размером не более 50 нм. Частицы образца pH10 состоят из плотноупакованных кристаллитов с размером от 50 до 500 нм сферической или цилиндрической формы.

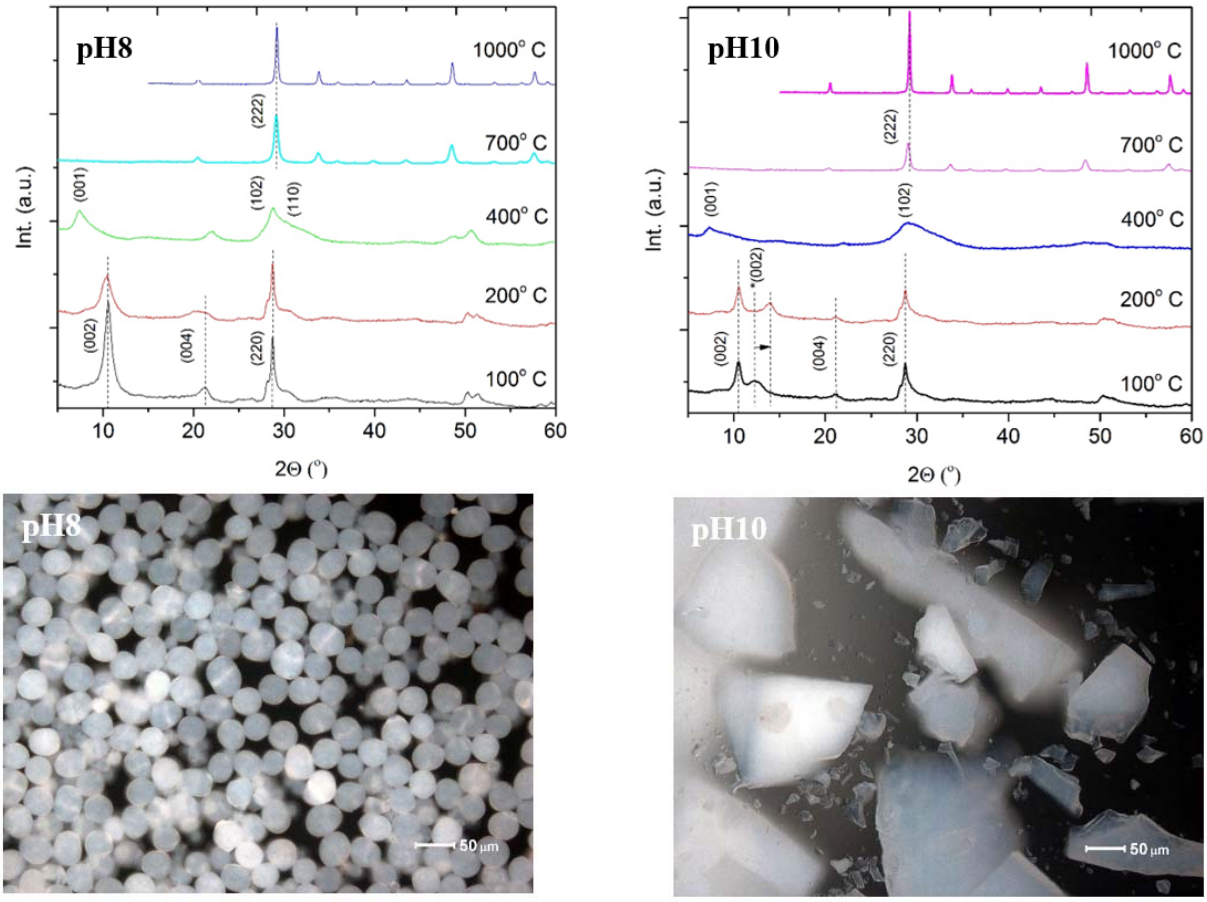


Рис. 1 Дифрактограммы и оптические изображения образцов pH8 и pH10

Автор выражает огромную благодарность к.х.н. Машковцеву М.А. за помощь в проведении работы и в анализе результатов.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИДРОКСОНИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гордеев Е.В.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, egorgordeev1998@mail.ru

Соединения, содержащие редкоземельные элементы, обладают уникальными магнитными, оптическими и ядерными свойствами, благодаря чему широко используются при изготовлении наноразмерных контейнеров для доставки лекарств, поглотителей нейтронов и люминесцирующих плёнок. Слоистые гидроксонитраты являются перспективным прекурсором для получения наноразмерных материалов на основе РЗЭ. Целью данной работы является осаждение гидроксонитрата гадолиния и подбор условий интеркаляци и эксфолиации для получения наноразмерных систем.

Осаждение гидроксонитрата гадолиния проводили путём одновременного сливания водного раствора нитрата гадолиния с концентрацией 0,1 моль/л и водного раствора аммиака с концентрацией 5 моль/л в общий реакционный объём, поддерживая значение pH в реакционном объёме на уровне 8 единиц. После осаждения полученную суспензию фильтровали на вакуумном фильтре, осадок промывали трижды дистиллированной водой и один раз азеотропной смесью изопропанола и воды, сушили при температуре 60 ^{0}C в течении 24 часов. Определение среднего размера и морфологии частиц образцов после сушки проводили при помощи методов лазерной дифракции и электронной микроскопии соответственно. Межслоевое расстояние определяли с помощью рентгенофазового анализа и вычисляли по формуле Вульфа-Брэгга. Для определения структуры образцов использовали метод инфракрасной спектроскопии высушенного порошка.

Интеркаляция проводилась с помощью анионного обмена нитрат-ионов на додецилсульфат-ионы. Навеску сухого порошока, помещали в 500 мл водного раствора додецилсульфата натрия с концентрациями 72 г/л и 5 г/л. Навеска сухого порошка подбиралась таким образом, чтобы обеспечить соотношение нитрат-ионов к додецилсульфат-ионам в системе 1:6. Анионный обмен проводился при постоянном перемешивании в течении 24 часов при температуре 70 ^{0}С. Интеркалированные образцы отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали трижды дистиллированной водой и один раз азеотропной смесью изопропанола и воды. Интеркалированный образец массой 100 мг помещали в раствор формамида и интенсивно перемешивали в течении 24 часов.

Образец, осаждённый при постоянном значении pH=8 характеризуются сфероидальные частицы с средним размером частиц 47 мкм, состоящие из слоистых пакетов с толщиной на уровне 200 нм. Такая морфология способствует прохождению анионного обмена. С помощью инфракрасной спектроскопии было установлено наличие додецилсульфат-ионов в интеркалированном образце и значительное снижение содержания нитрат-ионов. После интеркаляци пики в малых угла рентгенограммы сместились в сторону меньших углов, а ширина межслойного пространства увеличилась с 0,884 нм до 2,712 нм и 2,606 нм. Различное расположение додецилсульфат-иона в межслоевом пространстве даёт расщепление пика в области малых углов на рентгенограмме.

Стоит отметить, что образец, прошедший интеркаляцию в растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 72 г/л, стал расслоятся уже вовремя интеркаляции, поэтому, после помещения этого образца в формамид, суспензия стала коллоидной. Образец, прошедший инетркаляцию в растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 5 г/л, при помещении в формамид расслоился не полностью, и суспензия не стала коллоидной.

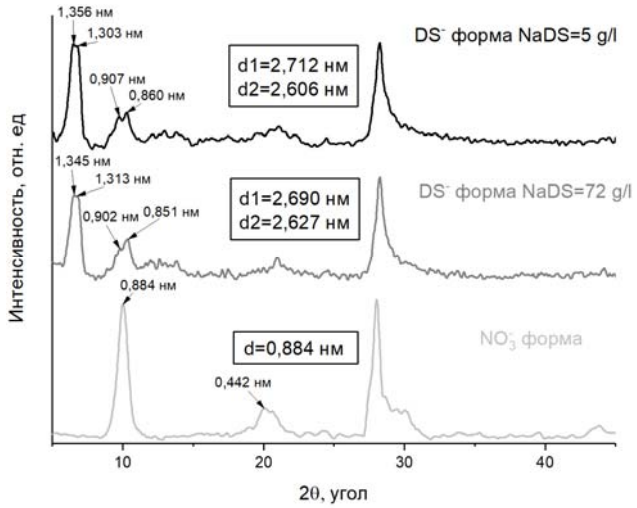


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ образца после осаждения и итеркалированых образцов

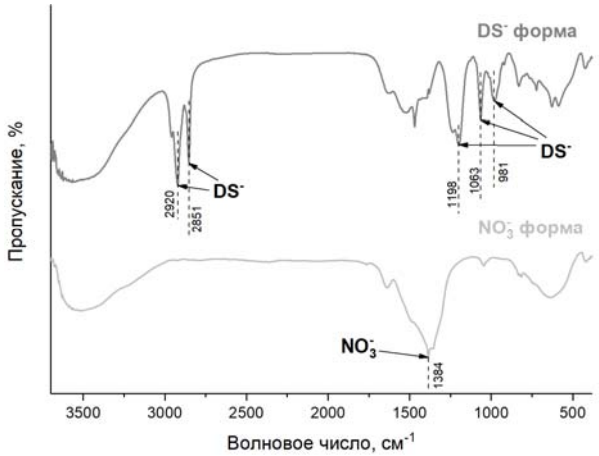


Рис. 2. Инфракрасная спектроскопия образца после осаждения и образца, интеркалированного в водном растворе додецилсульфата натрия с концентрацией соли 72 г/л.

Автор выражает огромную благодарность к.х.н. Машковцеву М.А. за помощь в проведении работы и в анализе результатов.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА Sr(II) И Ba(II) МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЕЙ ИХ СОЛЕЙ

Горшков А.И.

Россия, Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева, gorshkov.a.i@yandex.ru

Тонкодисперсные порошки оксидов стронция и бария используют при получении композиционных материалов и покрытий с широким спектром электрофизических и оптических свойств, применяемых в микроэлектронике, электрохимии, катализе и т.д. Перспективным представляется получение и изучение физико-химических и химических свойств порошков наночастиц оксидов стронция и бария, с целью создания на их основе сверхплотной керамики,

высокоэффективных катализаторов или функциональных компонентов в электронике, оптике и в других областях техники. Среди методов синтеза оксидных соединений металлов, позволяющих существенно снизить температуру их образования, получать продукты в виде ультра- или нанодисперсных порошков хорошо зарекомендовал себя метод термического разложения прекурсоров в потоке высокотемпературного газообразного теплоносителя [1-3]. Данный способ обеспечивает образование оксидов металлов заданного химического состава, однородность распределения по размеру частиц и другим текстурным характеристикам.

Целью настоящей работы явилось получение нанопорошков оксидов стронция(II) и бария(II) методом термохимического пиролиза аэрозолей их солей и определение некоторых структурных и энергетических характеристик, синтезируемых наночастиц.

На первом этапе работы водный раствор нитрата соответствующего металла ($n \cdot 10^{-3}$ М - $n \cdot 10^{-1}$ М) переводили с помощью компрессорного распылителя в состояние аэрозоля (диаметр частиц 4±1 мкм), который с газом-носителем воздухом (скорость потока ~0.25 м/с) переносится в цилиндрический кварцевый реактор (длина 210 мм, внутренний диаметр 25 мм) нагретый до постоянной температуры 750±2°С. В реакторе происходит термолиз аэрозоля и оседание продуктов реакции на подложку (температура 620±2°С), в качестве которой выступал алюминий (А99) предварительно обработанный по методике [4].

В условиях температурного режима применяемого в работе реакция синтеза оксидов металлов протекает по схеме: $2Me(NO_3)_2 = 2MeO + 4NO_2 + O_2$, где Me – Sr, Ba.

Идентификацию природы, образующихся соединений, проводили путем сравнения их полос поглощения (ПП) в ИК-спектрах (таблетирование с KBr) с характеристическими ПП из литературных данных [5, 6]. Так ПП (рис. 1) при 3430 см$^{-1}$ и 1612 см$^{-1}$, 3488 см$^{-1}$ и 1637 см$^{-1}$ можно связать с валентными и деформационными колебаниями гидроксильных групп, связанных с атомами бария и стронция соответственно. Полоса поглощения при 1414 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи Ba-O, а ПП с частотой 1440 см$^{-1}$ валентным колебаниям связи Sr-O. Полосы поглощения при 816 см$^{-1}$ и 728 см$^{-1}$, 816 см-^{1} и 736 см$^{-1}$ можно связать, соответственно, с деформационными колебаниями связей Ba-O и Sr-O.

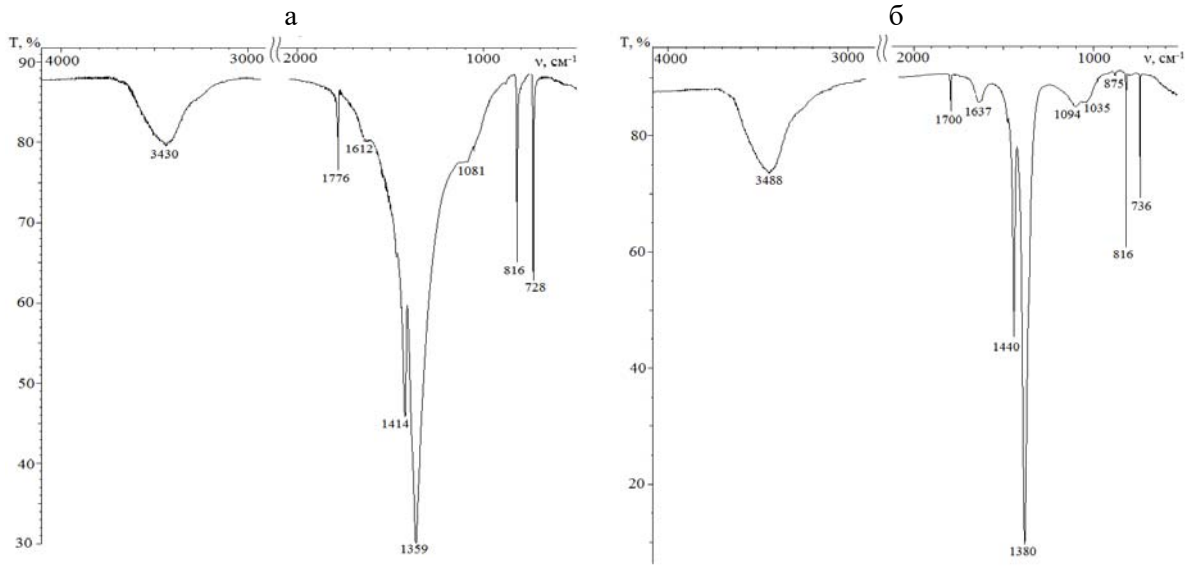


Рис. 1. ИК-спектр BaO (а) и SrO (б)

Интенсивность процессов, протекающих в гетерогенной системе «твердое тело – среда» зависит от текстурных характеристик частиц – их размера, формы, состояния поверхности. Типичное АСМ-изображение (сканирующий зондовый микроскоп СММ-2000) исходной поверхности подложки после напыления на неё частиц SrO и BaO представлено на рис. 2 (а, б).

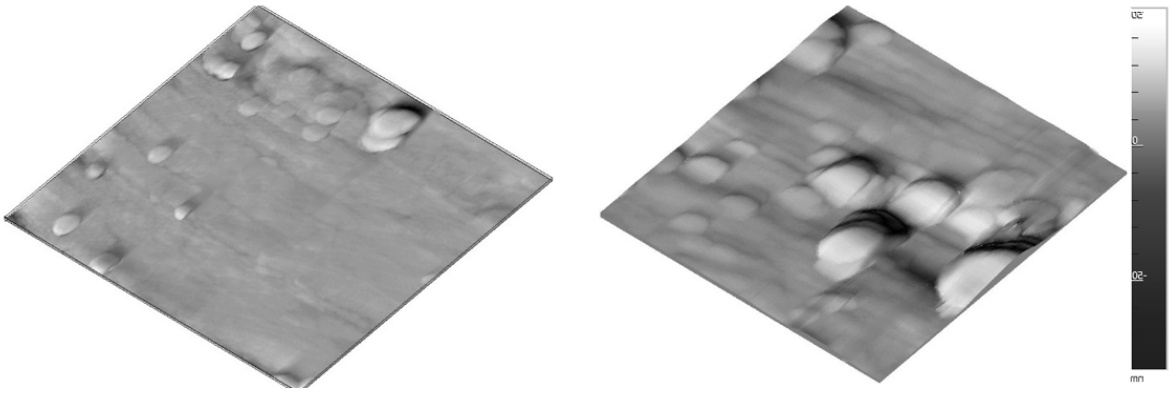


Рис. 2. Типичное АСМ изображение поверхности подложки после напыления на нее частиц: а) BaO, размер изображения 2.7×2.7 мкм, $C_{исх.}$= $2\cdot10^{-2}$М; б) SrO, размер изображения 1.8×1.7мкм,$C_{исх.}$= $6\cdot10^{-3}$М

Исходя из анализа полученных в работе АСМ-изображений следует, что образующиеся частицы оксидов изучаемых металлов имеют форму близкую к сферической. Оксид бария(II) в большей степени представлен в виде отдельных частиц, в то время как SrO в виде агломератов. На диаметр частиц существенное влияние оказывает исходная концентрация соли и природа металла. Так средний диаметр частиц BaO при исходной концентрации соли 0.02 М составляет 115±30 нм, при увеличении концентрации до 0.1 М их диаметр увеличивается до 160±20 нм; для SrO диаметр частиц составляет 140-160 нм (исходная концентрация соли 0.006 М) и 500-600 нм (0.03 М).

Определена ширина запрещенной зоны, полученных наночастиц, исходя из их спектров диффузного отражения по краю основной полосы оптического поглощения. Расчет проводили путем экстраполяции на ось абсцисс участка спектра в области резкого изменения коэффициента поглощения. Для полученных наночастиц оксидов стронция и бария ширина запрещенной зоны находится в диапазонах 3.02-3.10 и 2.95-3.10 эВ соответственно.

Нами обнаружено проявление размерного эффекта, связанного с взаимосвязью уменьшения диаметра частиц SrO и BaO и сужения характеристических полос поглощения в ИК-спектрах, а также смещением края поглощения в СДО-спектрах в коротковолновую область, т.е. увеличения ширины запрещенной зоны.

Таким образом, в работе показана возможность получения нанопорошков оксида стронция (II) и оксида бария (II) методом пиролиза аэрозолей водных растворов нитратов данных металлов. Природа образующихся частиц доказана методом ИК-спектроскопии. Установлены их линейные размеры по данным атомно-силовой микроскопии. Определены энергетические характеристики наночастиц. Полученные данные полезны как для фундаментальной науки, при исследовании свойств наночастиц и нанопорошков, так и в прикладном характере при получении новых композиционных и функциональных материалов.

Соавтор: Грибанов Е.Н.

Список литературы:

1. Титов А.А., Клименко М.А., Горячева Е.Г. и др. Получение нанокристаллических порошков оксидов церия и иттрия при термическом разложении оксалатов, карбонатов и гидроксидов // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 10. С. 1229-1232.

2. Skrabalak S.E., Suslick K.S. Porous MoS2 Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 9990–9991.

3. Сергеева А.В., Наумов А.В., Семенов В.Н. Получение пленок (CdS, CdO)/mono-Si методом пиролиза аэрозолей // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т.18. №3. С. 367-373.

4. Напольский К.С. Синтез пространственно упорядоченных металл-оксидных нанокомпозитов на основе пористого Al_2O_3 / Под ред. А.Р. Кауля. – М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2008. – 211 с

5. Lashanizadegan M., Mousavi F., Mirzazadeh H. Synthesis and characterization of SrO, PbO, NiO nanoparticles and SnO_2 microsphere via a PEG assisted route // Journal of Ceramic Processing Research. 2016. V.17. №. 6. P. 586-590.

6. A. Zeenath Bazeera, M. Irfana Amrin Synthesis and characterization of barium oxide nanoparticles // IOSR Journal of Applied Physics. 2017. P.76-80.

ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ZrO2 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО СИНТЕЗА

Громенко А.А.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, aleksandragromenko@gmail.com

Диоксид циркония ZrO_2 – широко используемый материал в таких областях, как производство огнеупорных керамик, эмалей, красок. На его основе также производятся медицинские инструменты, элементы изнашиваемого оборудования, топливные ячейки.

Например, в 2013 году начали производство керамических хирургических скальпелей на основе диоксида циркония, которые заметно превосходят скальпели из медицинской стали по своим эксплуатационным характеристикам. Очень популярны зубные коронки из диоксида циркония, они гипоаллергенны, часто ставятся пожизненно и имеют исключительно естественный вид, в отличие от металлических.

На данный момент подавляющая часть данного оксида производится исключительно «мокрым способом». Диоксид циркония синтезируют из циркониевого соединения и реагентов, часто при помощи нескольких последовательных реакций, и после каждой реакции продукты очищают: фильтруют, выпаривают, иногда применяют метод золь-геля, распылительный пиролиз, а также другие способы очистки.

Например, процесс описывают в патенте [1], в котором основной карбонат циркония и карбонат иттрия растворяют в хлористоводородной кислоте. Затем гидроксиды соосаждают путем добавления аммиака или гидроксида натрия. Гидроксидную смесь промывают, сушат и кальцинируют при температуре от 800 до 830°C. В патенте [2] описывают применение метода золь-геля для получения микросферических частиц путём распыления раствора нитрата циркония в раствор гидроксида аммония. Затем гель отделяют, промывают водой и кальцинируют при температуре 800°C. В патенте [3] оксид-дихлорид циркония плавят с гидратом аммиака, выпаривают и кальцинируют.

В результате, чтобы получить необходимое вещество, тратится много водных ресурсов на очистку продуктов реакции и остаются производственные отходы, требующие утилизации.

В последнее время получил развитие такой вид получения нанопорошков, как электровзрывной синтез.

При прохождении по тонкой металлической проволоке мощного краткого импульса тока металл резко нагревается выше температуры плавления, расширяется и диспергируется. В результате взрыва получаются нанопорошки металлов. Если проволока взрывается не в вакууме или иной инертной среде, а в кислороде, то при окислении металла в момент взрыва получатся нанопорошки оксидов.

Такой способ требует гораздо меньше ресурсов, чем химический, его проще реализовать, и при использовании этого способа не остаётся никаких лишних отходов. Продукт этого способа – нанопорошок – имеет более низкую температуру спекания, чем порошок более крупной фракции, более химически активен, в связи с чем его проще использовать в производстве.

Литература:

1. Пат. US4810680, Получение гомогенных смесей диоксида циркония / Фред Бикфорд, Уоррен Уайс; патентообладатель Corning Inc.

2. Пат. US5750459, Метод золь-геля получения беспримесных и в смесях диоксида циркония в форме сферических и микросферических частиц, используемых как катализаторы / Марцелло Марелла, Летиция Мерегалли, Мишель Томаселли; патентообладатель Enirisorse SpA.

3. Пат. EP0421077A1, Порошок диоксида циркония, приготовление и использование / Хельмут Шарф; патентообладатель Huels AG.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60032 мол_а_дк «Физико-технические основы формирования структурно-фазовых состояний и свойств беспористых многофункциональных покрытий с низким коэффициентом трения методами электровзрывного напыления и последующей электронно-пучковой обработки» и при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных – кандидатов наук МК-1118.2017.2.

Выражение благодарности. Автор тезисов благодарит научного консультанта кандидата технических наук, доцента Романова Дениса Анатольевича.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА

Жиренкина Н.В.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, nina_zhirenkina@mail.ru

Гидроксиапатит широко применяется в медицине для заживления костной и зубной тканей, доставки лекарственных препаратов, для формирования биосовместимых покрытий на металлических частях имплантов. Гидроксиапатит также можно использовать для колоночной хроматографии для простого и быстрого фракционирования белков и нуклеиновых кислот, а также в процессах очистки воды и почвы при загрязнении тяжелыми металлами [1]. Для различных применений необходимы различные свойства частиц гидроксиапатита. Так, для напыления на металлические импланты необходимо, чтобы порошки гидроксиапата обладали сыпучестью, сферической формой и размером частиц в диапазоне от 20-60 мкм.

Существуют различные методы синтеза гидроксиапатита [2], а именно: соосаждение, золь-гель, эмульсионные методы, гидролиз, гидротермальные методы. При использовании способов соосаждения и гидролиза важно установить влияние условий синтеза на ключевые физико-химические свойства порошков.

Порошки гидроксиапатита синтезировали методом осаждения при различном значении pH и при постоянном соотношении ионов кальция и фосфат-ионов в системе, равном 1.67. pH в реакционном объеме поддерживали постоянным за счет регулирования скорости дозирования водного раствора аммиака. Затем проводили фильтрацию полученного продукта, сушку при 120°C и обжиг при 600°C.

В таблице 1 приведены результаты анализа гранулометрического и фазового состава.

Таблица 1 – Свойства полученных порошков

Образец	D90, мкм	D[4:3], мкм	Дисперсия размеров	Кристаллическая фаза
pH=4,2	198,5	118,1	1,43	Брушит, монетит
pH=6	134,2	71,8	1,78	Брушит, монетит
pH=7	54,3	29,3	1,82	Гидроксиапатит
pH=8	53,4	30,7	1,47	Гидроксиапатит
pH=9	16,3	9,5	1,45	Гидроксиапатит

Показано, что осаждение при значении pH ниже 7 приводит к формированию образцов с фазами брушита и монетита, образуются агрегаты большого размера ~70 мкм с неправильной формой. Осаждение при значении pH от 7 до 9 приводит к формированию частиц сферической формы, имеющих только одну фазу гидроксиапатита. Наблюдаемые различия в свойствах были объяснены изменением условий нуклеации, фазы брушита ($Ca(PO_3OH)\cdot 2H_2O$) и монетита ($CaHPO_4$) формируются вследствие нехватки OH^- групп. Наблюдается снижение размера получаемых частиц с увеличением pH осаждения, вероятно, это происходит из-за избыточной адсорбции OH^- групп на поверхности зародышей-частиц.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Обабкову Н.В., к.х.н. Машковцеву М.А., студентам Косых А., Курасовой Ю.

Список литературы:

1. Mehdi Sadat-Shojai, Mohammad-Taghi Khorasani, Ehsan Dinpanah-Khoshdargi, Ahmad Jamshidi. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures // Acta Biomaterialia, 9, (2013) 7591–7621

2. Aziz Fihri, Christophe Len, Rajender S. Varma, Abderrahim Solhy. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis // Coordination Chemistry Reviews. 347, (2017) 48–76.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ СВЕРХБЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ РАСПЛАВА

Мальчев А.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, wilkanaris@gmail.com

В данной работе проведено сравнение термоэлектрических свойств материалов твердого раствора $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ p-типа проводимости, полученных путем быстрой кристаллизации расплава при попадании его на вращающийся диск (спиннингование расплава) и путем кристаллизации расплава в охлаждаемой жидкости. При таких методах после достижения скоростей охлаждения порядка 10^4–10^6 К/с возможно подавление ликвационного процесса при кристаллизации твердого раствора и переход жидкой фазы в твердую фазу того же состава. Большое переохлаждение расплава и интенсивный отвод тепла от фронта кристаллизации обуславливают высокую химическую однородность и приобретение новых физико-механических и электрических свойств, отличных от свойств аналогичных материалов, полученных традиционными методами.

Анализ микроструктуры исследованных материалов показывает характерные отличия частиц, приготовленных этими двумя методами. При спиннинговании расплава формировались пластинки, которые состояли из тонких чешуек, расположенных своей плоской стороной перпендикулярно охлаждаемой поверхности диска. Толщина чешуек составляла от единиц до сотен нанометров, длина достигала нескольких микрон. При кристаллизации расплава в жидкости получались довольно крупные гранулы размером от нескольких микрометров до нескольких миллиметров. Образцы, на которых исследовались термоэлектрические свойства (коэффициент Зеебека (α), электропроводность (σ), теплопроводность общая (κ) и решеточная (κ_p), коэффициент термоэлектрической добротности (ZT)), получали горячим прессованием порошков, приготовленных спиннингованием расплава, горячим прессованием и экструзией гранул, полученных закалкой расплава в жидкости и измельченных в ножевой и планетарной мельницах, а также горячим прессованием порошка, полученного измельчением в ступке слитка, сплавленного в ампуле. Как показал микроструктурный анализ, проведенный на оптическом и растровом микроскопах, исследованные материалы имели мелкокристаллическую структуру с размерами зерен от десятков до сотен микрометров и содержали небольшое количество эвтектики на основе теллура, которая проявилась в виде включений второй фазы.

Исследованные методы быстрой кристаллизации позволяют:

– не использовать предварительное сплавление шихты в кварцевых ампулах, а сразу загружать исходное сырье в контейнер установки и сплавлять с помощью высокочастотного нагрева;

– не измельчать слиток, а сразу прессовать пластинки, полученные спиннингованием расплава.

Были найдены режимы получения указанными выше способами материалов твердого раствора $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ с наиболее высокой термоэлектрической добротностью в области температур 320–360 К. Термоэлектрические свойства этих образцов при комнатной температуре представлены в таблице 1. На рисунке 1 приведены температурные зависимости α, σ, κ, κ_p и ZT в области температур 100–600 К. Здесь же представлены данные для образца указанного выше твердого раствора, полученного горячим прессованием порошка из слитка, сплавленного в ампуле.

Таблица 1 – Термоэлектрические свойства при температуре 300 К горячепрессованных (1, 3, 4) и экструдированного (2) образцов

№№ образцов	Способы получения и измельчения гранул	α, мкВ/К	σ, См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см К	$\kappa_p \times 10^3$, Вт/см К	ZT
1	ЗЖ, НМ	207	845	10.5	6.5	1.04
2	ЗЖ, ПМ	226	942	11.1	6.7	1.27
3	СР, С	227	626	9.10	6.2	1.04
4	А, С	207	916	10.6	6.2	0.95

ЗЖ – закалка расплава в жидкости, СР – спиннингование расплава, А – ампульный синтез

НМ – ножевая мельница, ПМ – планетарная мельница, С – ступка

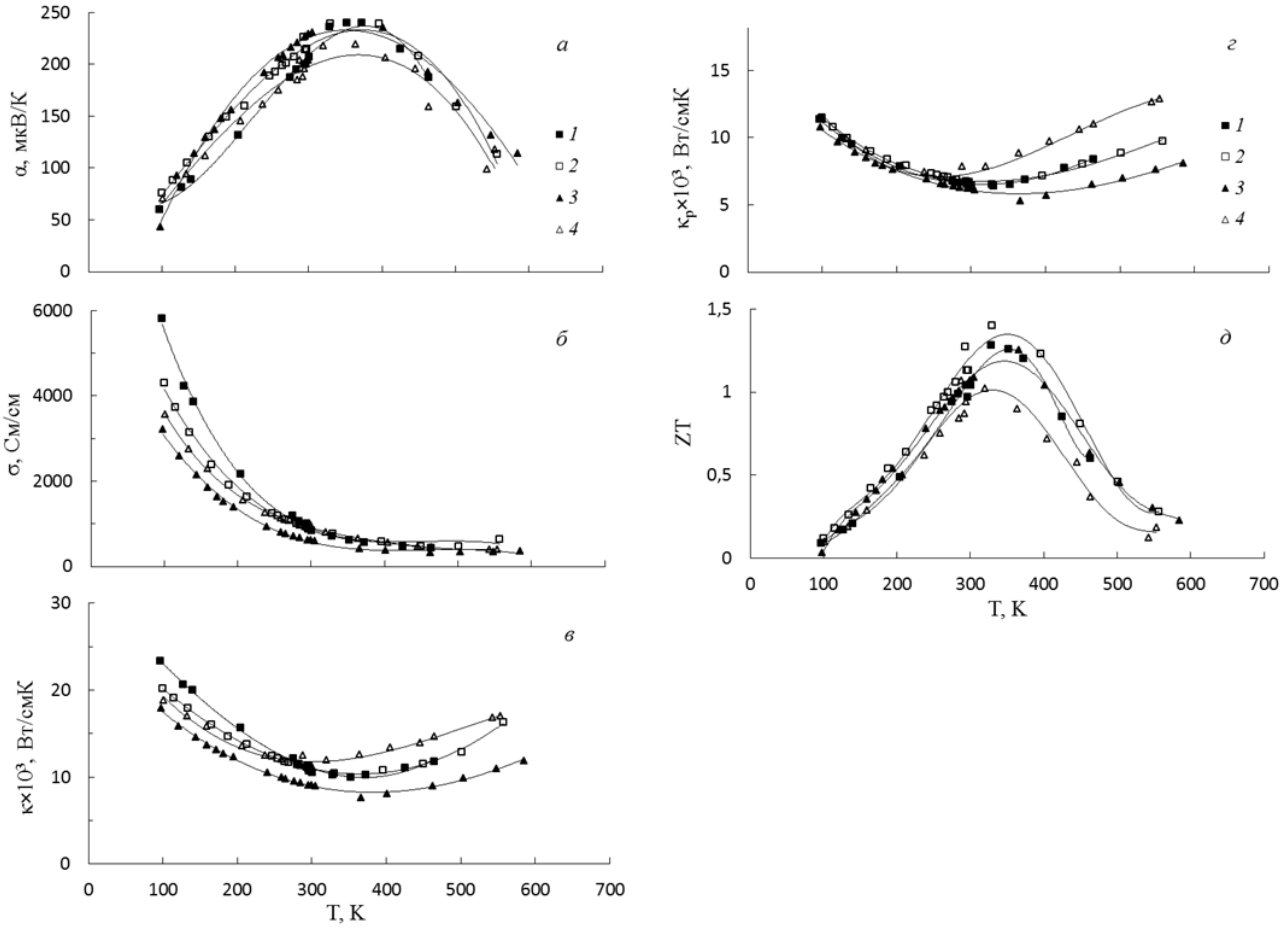


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности общей (в) и решеточной (г) и коэффициента термоэлектрической добротности (д) образцов p-типа проводимости в интервале температур 100–600 К. Номера образцов соответствуют номерам в таблице 1

Установлено, что при быстрой кристаллизации твердого раствора $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ возможно получить материалы с более высокой (на 15–20 %) термоэлектрической добротностью по сравнению с материалами, полученными из шихты, сплавленной в ампуле. Как горячепрессованные, так и экструдированные образцы, имеют $(ZT)_{max}$ = 1.3–1.4, так как добротность материала p-типа проводимости почти не зависит от кристаллографического направления и, следовательно, от преимущественного направления зерен. Увеличение добротности при быстрой кристаллизации расплава можно объяснить возможностью получения материала близкого к стехиометрическому составу, о чем говорит наличие значительно меньшего количества эвтектики на основе теллура по сравнению с материалом, полученным при сплавлении в ампуле, когда чтобы получить оптимальную концентрацию носителей тока вводят до 2 масс. % избыточного теллура.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и подготовке данной работы научному руководителю в.н.с., к.т.н. Ивановой Л.Д., а также н.с. Гранаткиной Ю.В., н.с. Нихезиной И.Ю., гл. спец. Емельянову М.В., нач. производства Никулину Д.С. (были исследованы образцы, полученные в ООО «ТЕРМОИНТЕХ», Зеленоград, Москва).

Работа выполнена по государственному заданию № 007-00129-18-00 и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00033а «Высокоэффективные наноструктурные термоэлектрические материалы, получаемые быстрой закалкой расплава в жидкость и спиннингованием расплава».

ФОРМИРОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» СОСТАВА YFeO3-CaTiO3 ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

Салманов И.В.
Россия, ВГУ, salmanoff94@gmail.com

Термин мультиферроик обычно относят к материалам с одновременно ферромагнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением [1]. Из-за связи между двумя типами материалов, намагниченность может быть изменена приложением электрического поля, в то время как электрическая поляризация может быть адаптирована приложенным магнитным полем [2]. Это так называемый магнитодиэлектрический эффект в композиционных материалах, где магнитострикционная фаза механически связана с пьезоэлектрической фазой, в которых происходит упругое взаимодействие посредством напряжений [3-4].

Синтез наночастицYFeO$_3$-CaTiO$_3$ проводили в два этапа. Первая стадия заключалась в синтезе «ядра» YFeO$_3$ по методике, заимствованной из работы [5]. Затем осуществляли осаждение оболочки золь-гель методом из прекурсоров нитрата кальция Ca(NO$_3$)$_2$·4H$_2$O (ХЧ), хлорида титана TiCl$_4$ (ХЧ) и карбоната натрия Na$_2$CO$_3$ (ХЧ). Для удобства и безопасности легко гидролизующийся хлорид титана переводили в более устойчивое соединение титана, а именно алкоголят, посредством растворения его в этиловом спирте.

Синтез оболочки CaTiO$_3$ проводили по следующей методике. В воде растворяли навеску нитрата кальция. К данному раствору приливали алкоголят титана. Реакционную смесь нагревали, кипятили 5 минут и охлаждали до комнатной температуры на воздухе. Осаждение осуществляли раствором карбоната натрия в количестве, достаточном для полного осаждения компонентов.

Синтезированные порошки отфильтровывались, высушивались на воздухе и подвергались термическому отжигу при температуре 750°C в течение 60 минут.

Согласно результатам рентгенофазового анализа установлено, что образец представляет собой многофазный продукт, включающий в себя как целевые YFeO$_3$ и CaTiO$_3$, так и примесные фазы, а именно оксиды титана (рутил) и кальция.

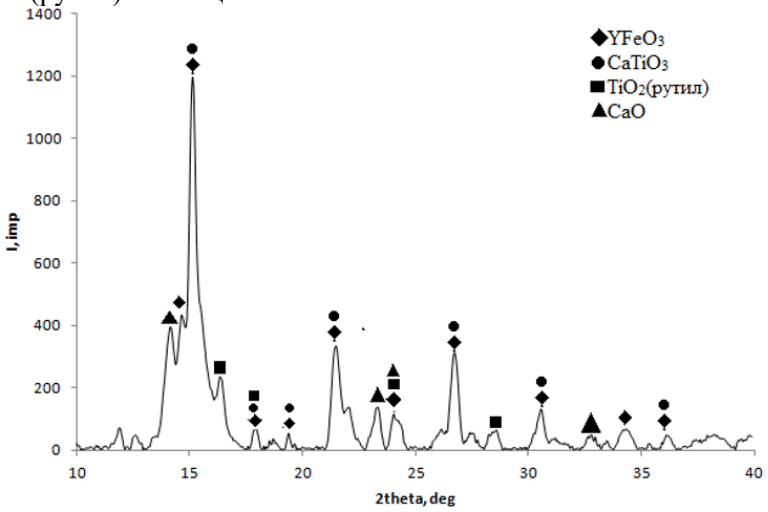


Рис. 1. Дифрактограмма образца YFeO$_3$-CaTiO$_3$

По данным ПЭМ для образцовYFeO$_3$-CaTiO$_3$ установлена структура «ядро-оболочка». Для YFeO$_3$-CaTiO$_3$ со структурой «ядро-оболочка» (рис. 2) общий размер частиц составил порядка 60 нм при размере ядра 15-20 нм.

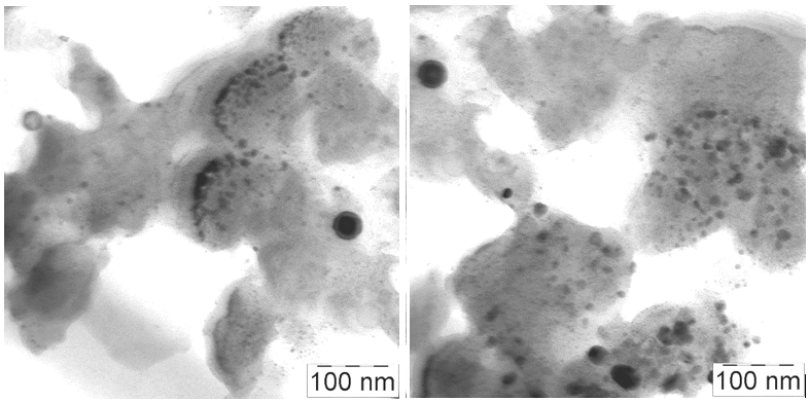


Рис. 2. ПЭМ-изображения образца $YFeO_3$-$CaTiO_3$

Наноразмерный мультиферроик системы $YFeO_3$-$CaTiO_3$, синтезированный золь-гель методом, является магнитомягким ферромагнитным материалом с величиной коэрцитивной силы H_c = 59 кА/м и значением намагниченности M = 0.163 кАм^2/кг (рис. 3). Измерения магнитных характеристик проводились при температуре 300 К. Эти значения отличаются от соответствующих величин для чистого ортоферрита иттрия, который также является магнитомягким ферромагнетиком [5], что позволяет говорить об успешном формировании мультиферроика [6].

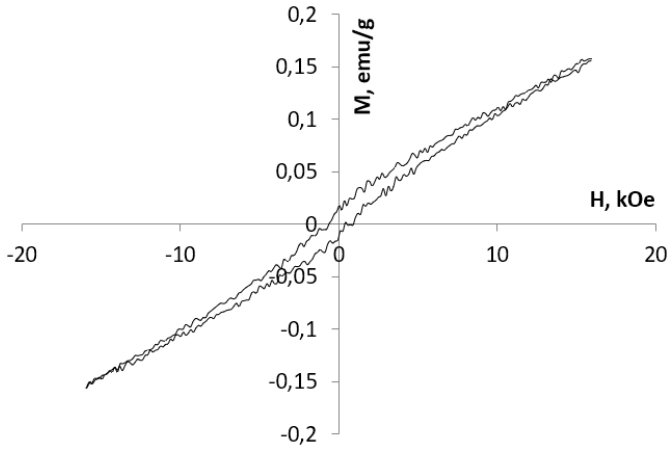


Рис. 3. Петля гистерезиса для образца $YFeO_3$-$CaTiO_3$

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работ и обсуждении полученных результатов научному руководителю д.х.н., проф. КМИНС ВГУ Миттовой И.Я., и д.ф.-м.н., проф., зав. кафедрой магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова Перову Н.С.

Проведенные исследования выполнены на приборах ЦКП ВГУ

Литература:

1. Khomskii. D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity / D. I. Khomskii // Journal Magn. Mater. – 2006. – Vol. 306, № 8. – P. 400–407.

2. Spaldin N. A. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics / N.A. Spaldin, Fiebig M. // Science. – 2005 – Vol. 309, № 5733, P. 391–392.

3. Ryu J. Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials / J. Ryu [et al.] // Journal of electroceramics. – 2002. – Vol. 8, № 2, P. 107–119.

4. Hur N., Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur [et al.] // Nature. – 2004. – Vol. 429, № 392. – P. 575–587.

5. Получение и магнитные свойства нанокристаллов $YFeO_3$ / Нгуен А.Т. [и др.] // Неорганические материалы, 2009, Т. 45, № 11, с. 1392-1397.

6. Chaudhuri A. Large magnetoelectric properties in $CoFe_2O_4$:$BaTiO_3$ core–shell nanocomposites / A. Chaudhuri, K. Mandal // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 377. – P. 441-445.

ОСОБЕННОСТИ ГЕЛИРОВАНИЯ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Теплоногова М.А.

Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, m.teplonogova@gmail.com

Высокодисперсные материалы на основе фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) перспективны для использования в качестве люминесцентных материалов, ионных проводников (протон-проводящих материалов), а также в составе катализаторов, ионообменных мембран и т.д. В ряду фосфатов РЗЭ наименее изученными остаются соединения церия. Уникальным классом среди фосфатов церия являются гелеобразные аморфные фосфаты церия (IV), имеющие одномерную волокнистую структуру. Такая структура является необычной для фосфатов многозарядных катионов. Образование гелей из малорастворимых сложных неорганических соединений, в частности, ортофосфатов переходных и редкоземельных элементов, затруднено из-за их низкой растворимости в жидкой фазе, приводящей к быстрому выпадению мелкодисперсных осадков. В настоящее время существует крайне ограниченное количество публикаций, посвященных синтезу гелеобразных фосфатов церия(IV), при этом механизм их формирования до сих пор неизвестен.

Целью работы стал анализ условий гелирования церийсодержащих фосфорнокислых растворов. Были поставлены задачи: 1) определить границы гелеобразования церийсодержащих фосфорнокислых растворов в зависимости от их исходной концентрации, 2) определить границы гелеобразования церийсодержащих фосфорнокислых растворов в зависимости от концентрации неорганических минерализаторов, 3) проанализировать зависимость микроструктуры церийсодержащих фосфорнокислых гелей от условий синтеза.

Синтез исходных церийсодержащих фосфорнокислых растворов проводили путем растворения нанокристаллического диоксида церия (размер частиц около 5 нм) в концентрированной ортофосфорной кислоте (85%) при 80°С в течение 45 минут. Нами была проведена оценка максимально возможной концентрации церия в таком растворе. Для этого готовили несколько навесок CeO_2 по 0.02 г и последовательно растворяли в 1 мл горячей H_3PO_4. Каждую последующую навеску добавляли после растворения предыдущей и фиксировали продолжительность растворения. Продолжительность растворения шести навесок практически не различалась и составляла 5-10 мин. Седьмая навеска растворялась значительно дольше и время растворения составило около часа. Из этого нами был сделан вывод, что можно получить церийсодержащий фосфорнокислый раствор с максимальной концентрацией церия ~ 0.8 М, а максимальная растворимость диоксида церия в такой системе составляет примерно 14 г/100 мл. Для установления условий гелеобразования при добавлении воды в церийсодержащий фосфорнокислый раствор нами были приготовлены церийсодержащие фосфорнокислые растворы с концентрациями церия, равными 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 М. Затем к полученным растворам добавляли различное количество деионизованной воды. Для раствора с концентрацией 0.01 М гелеобразование было сильно замедлено и продолжалось несколько суток. В остальных случаях процесс гелеобразования проходил практически мгновенно. Было показано, что во всех случаях гель начинает формироваться примерно при объемном соотношении раствор:вода = 1:0.5 (кроме образца с концентрацией 0.01 М – в этом случае при таком соотношении образования геля не наблюдалось), монолитный гель формируется при объемных соотношениях раствор:вода = 1:3 ÷ 1:8. Для получения ксерогелей церийсодержащие фосфорнокислые гели очищали от избытка ортофосфорной кислоты различными способами: путем многократной промывки с промежуточным центрифугированием, диализом относительно деионизованной воды или многократной декантацией. Затем гели высушивали при 60°С в течение суток. Было выявлено, что при любом из перечисленных способов очистки сохраняется волокнистая микроструктура гелей, при этом метод центрифугирования является наиболее удобным. Показано, что концентрация исходного церийсодержащего фосфорнокислого раствора влияет на формирование волокнистой микроструктуры ксерогелей кислых фосфатов церия(IV), увеличение концентрации приводит к исчезновению волокон. Обнаружено, что на микроструктуру также влияет количество добавляемой к церийсодержащему фосфорнокислому раствору деионизованной воды – волокнистая микроструктура существует до соотношения раствор:вода = 1:50.

Для замедления процесса гелирования использовали в качестве неорганического минерализатора не воду, а растворы H_3PO_4 или HNO_3. Было выявлено, что в кислых средах процесс гелеобразования происходит медленнее. Стоит отметить, что при добавлении растворов

ортофосфорной кислоты с концентрациями выше 4 М к церийсодержащему фосфорнокислому раствору с концентрацией 0.1 М гелирования не происходило. В случае использования 3 М раствора азотной кислоты монолитный гель формировался при объемных соотношениях фосфорнокислый раствор:раствор кислоты = 1:7 ÷ 1:20. Согласно данным растровой электронной микроскопии гели, получаемые с помощью использования в качестве минерализаторов неорганических кислот, также имеют волокнистую микроструктуру с толщиной волокон около 40 нм и длиной несколько микрометров.

Автор выражает благодарность м.н.с. Шекуновой Т.О., к.х.н. Баранчикову А.Е., чл.-корр. РАН Иванову В.К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00275 «Сверхлегкие аэрогели на основе гидроортофосфатов церия(IV)».

ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО СИНТЕЗА ПОРОШКА Y_2O_3

Усова А.В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, usovaanastasiya@mail.ru

Оксид иттрия широко используется в керамической промышленности. Для видимого света этот материал прозрачен, как стекло. Он также хорошо пропускает инфракрасное излучение, поэтому его используют для изготовления инфракрасных «окон» специальной аппаратуры и ракет, а также в качестве смотровых «глазков» высокотемпературных печей. Оксид иттрия — чрезвычайно устойчивый к нагреву, упрочняется с ростом температуры, пригоден для плавки ряда высокоактивных металлов. Особую роль играет при литье урана. Одним из перспективных направлений использования порошков иттрия являются низкотемпературные пиронагреватели многоцелевого назначения, применяемые в космических технологиях.

В настоящее время существует множество физических и химических методик получения оксида иттрия. Выбор соответствующей методики определяется задачей использования полученного порошка и необходимого состояния микроструктуры, а также его производительностью, сложностью и стоимостью оборудования.

Лазерная сублимация. В основе данной методики положен эффект возгонки кристаллического вещества под действием лазерного излучения мощностью 200-500 Вт. В результате получается порошок Y_2O_3 со средним размером частиц порядка 15 нм. Метод продемонстрировал хорошую производительность (25 г/ч), высокую чистоту порошка, но, с другой стороны, требует значительных затрат. В ходе работы диапазон размеров частиц находится в пределах 10 – 100 нм.

Осаждение из растворов.

Наиболее простой и часто применяемый метод получения порошков оксида иттрия состоит в осаждении из водных растворов. Особенностью данной методики является ее двухстадийная реализация: на первой стадии получают нерастворимую соль, а на второй разлагают соль при температурном воздействии. Очевидные недостатки этого метода –трудоемкость, большие объемы используемых растворителей.

Гидротермальный метод.

Данный метод основан на свойстве воды при высоких значениях температуры и давления растворять вещества, которые в нормальных условиях нерастворимы. Существенным недостатком данного метода является техническая сложность организации постоянного давления и температуры, а также повышенные требования к технике безопасности проведения работ.

Золь-гель метод.

В рамках этого метода исходный истинный раствор соли переводят в состояние золя (коллоидный раствор), в котором частицы свободно перемещаются под действием броуновского движения, а затем в гель – раствор, в котором частицы образуют пространственную сетку – каркас. Далее растворитель удаляют и получают сухую массу. Золь-гель метод позволяет получить заданный гранулометрический состав и обладает хорошей производительностью.

Однако недостатки приведенных методов вынуждают искать более технологичные способы синтеза порошков.

Метод электровзрывного синтеза.

Электрическим взрывом проводников называют явление взрывообразного разрушения металлического проводника при прохождении через него импульса тока очень большой плотности. Под действием импульса тока проволока разрушается на мельчайшие частицы, которые разлетаются с большой скоростью. Продукты разрушения быстро охлаждаются, и образуется нанодисперсный порошок. Эти нанопорошки находятся в аморфном состоянии.

Преимущества данного метода.

Основными достоинствами технологии электрического взрыва проводников по отношению к другим методам получения нанопорошков металлов являются: возможность получения частиц металлов с высокой физико-химической активностью, которую невозможно обеспечить другими технологиями; формирование частиц сферической формы наноструктурированных по объему, что обеспечивает их высокую химическую активность; затраты энергии ниже, чем в других известных нам методах получения. Это связано с тем, что в электровзрывном методе получения порошков, энергия вводится в металл импульсно и объёмно, а не с поверхности, поэтому расход энергии на нагрев окружающей среды относительно низок; возможность тонкого и гибкого управления параметрами технологического процесса и соответственно свойствами получаемых порошков.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60032 мол_а_дк «Физико-технические основы формирования структурно-фазовых состояний и свойств беспористых многофункциональных покрытий с низким коэффициентом трения методами электровзрывного напыления и последующей электронно-пучковой обработки» и при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-1118.2017.2.

Выражение благодарности. Автор тезисов благодарит научного руководителя кандидата технических наук, доцента Романова Дениса Анатольевича.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ FE-30CR-(X)CO, СПЕЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ, ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ

Устюхин А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, fcbneo@yandex.ru.

При традиционном производстве магнитных сплавов системы Fe-Cr-Co методами порошковой металлургии применяют высокую температуру спекания прессовок (около 1400 °C) [1-3], что требует больших энергозатрат. Хорошо известно, что магниты системы Fe-Cr-Co сильно теряют в магнитных гистерезисных свойствах если в их структуре присутствует немагнитная γ-фаза. В настоящей работе показано, что для магнитных материалов с низким и средним содержанием кобальта (8 – 16%) возможно применение пониженной температуры спекания (вплоть до 1150 °C) с получением плотных компактов практически без выделения немагнитной γ-фазы и хорошими магнитными свойствами.

В работе приводятся результаты исследований зависимости формирования немагнитной γ-фазы от температурных условий спекания для семейства сплавов Fe-30%Cr с содержанием кобальта в интервале 8-24%. Спекание проводили в температурном интервале 1150 - 1250 °C. Результаты измерений плотности прессовок и спеченных при разных температурах образцов представлены на рис. 1.

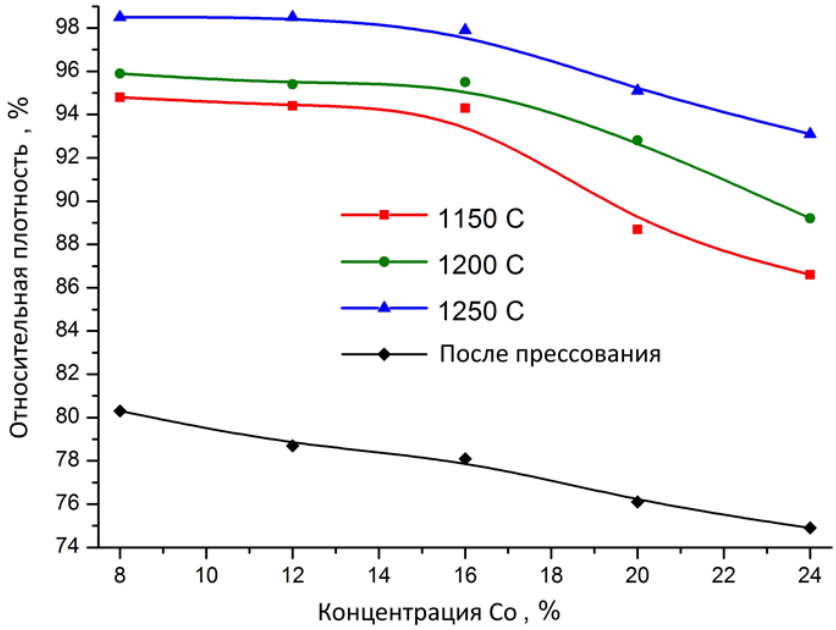


Рис. 1. Зависимость плотности исходных прессовок и спеченных образцов от содержания кобальта.

Плотность всех исследуемых сплавов ожидаемо возрастает с повышением температуры спекания. При этом у сплавов с содержанием кобальта в интервале (8-16)% относительная плотность практически не зависит от концентрации Co и зависит только от температуры спекания. Нужно отметить, что даже после спекания при 1150 °C у этих сплавов относительная плотность находится в диапазоне значений 94,5 – 95% и достигает максимальных значений порядка 98% при 1250 °C, что является высоким показателем для данных температурных режимов. С повышением содержания кобальта в сплаве до 20% и более плотность резко снижается, особенно при 1150 °C, где значения падают ниже 90%. Для исследования фазового состава образцы были закалены на однофазный α-твёрдый раствор. Результаты исследования для всех сплавов сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Фазовый состав закаленных сплавов Fe-30Cr-(8-24)Co, полученных при различных температурах спекания

Сплав	Температура спекания, °C		
	1150	1200	1250
Fe-30Cr-8Co	α	α	α
Fe-30Cr-12Co	α + γ (следы)	α + γ (следы)	α
Fe-30Cr-16Co	α + γ (следы)	α + γ (следы)	α
Fe-30Cr-20Co	α + γ	α + γ	α + γ (следы)
Fe-30Cr-24Co	α + γ	α + γ	α + γ

Рентгенограммы спеченного при 1150 и 1200 °C сплава Fe-30Cr-12Co показывают слабые следы наличия γ-фазы (около 1%), при увеличении температуры спекания до 1250 °C фиксируется только α-фаза. Схожая картина наблюдается и для сплава с 16% Co, а у сплава Fe-30Cr-8Co фиксировалась только α-фаза для всех температурных режимов спекания. Для состава Fe-30Cr-20Co γ-фаза наблюдается в значительных количествах (не менее 10%) при 1150 и 1200 °C, а при увеличении температуры спекания до 1250 °C фиксируются слабые следы (порядка 1%). Что касается сплава Fe-30Cr-24Co, то γ-фаза сохраняется в значительных количествах во всем исследованном интервале температур.

Была проведена термообработка образцов сплава Fe-30Cr-8Co по нескольким режимам и измерены магнитные свойства. Результаты показали, что спекание даже при 1150 °C позволяет получать хорошие магнитные свойства на вышеуказанном сплаве: B_r = 1,18 – 1,19 Тл, H_{cB} = 41,5 – 43 кА/м, $(BH)_{max}$ = 29 – 31 кДж/м^3. При увеличении температуры спекания до 1250 °C магнитные

свойства несколько возрастают: B_r = 1,2 – 1,23 Тл, H_{cB} = 42 – 43 кА/м, $(BH)_{max}$ = 34 – 34,5 кДж/м^3. Таким образом, потенциально можно ожидать хорошие магнитные свойства на порошковых сплавах с низким и средним содержанием кобальта при низкотемпературных режимах спекания (1150 – 1200 °С), поскольку помимо полного или практически полного отсутствия выделений немагнитной γ-фазы заготовки обладают высокой плотностью (> 95%).

С повышением концентрации кобальта до 20% и более исходные прессовки обладают меньшей плотностью, а также согласно фазовым диаграммам системы Fe-Cr-Co роль γ-фазы в процессе спекания усиливается [4]. В результате плотность спеченных заготовок падает ввиду резкого понижения коэффициента диффузии, а выделения γ-фазы сохраняются даже после закалки. Для получения магнитных свойств на этих порошковых сплавах нужно использовать высокотемпературные режимы спекания.

Автор выражает благодарность проф. Алымову М.И., Зеленскому В.А., Анкудинову А.Б., Миляеву И.М., Ашмарину А.А. за помощь в организации и проведении работы.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00666-а «Исследование процессов низкотемпературного спекания при синтезе порошковых магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co». Исследования методом рентгенофазового анализа проведены с привлечением средств государственного задания № 007-00129-18-00.

Список литературы:

1. Green M. L., Sherwood R. C., Wong C. C. J. Appl. Phys. 1982, Vol. 53, №.3, p. 2398-2400

2. Shatsov, A.A. Metal Science and Heat Treatment., 2004, vol. 46, p. 152–155

3. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Устюхин А.С. Физика и химия обработки материалов. 2011. № 3. с. 34-38.

4. Dombre, M., Silva Campos, O., Valignat, N., et.al. // J. Less-Common Metals, 1979. Vol. 66. P. 1-11.

ВЛИЯНИЕ ПОДВОДИМОЙ ЭНЕРГИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ДИСПЕРСНОСТЬ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧАЕМОГО ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Циммерман А.И.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, alextsimmer@yandex.ru

Наноструктурированный оксид цинка является одним из перспективных полупроводниковых материалов благодаря высокой радиационной, химической и термической стойкости, низкой стоимости, отличным электронным свойствам и экологичности [1-3]. ZnO находит широкое применение в оптоэлектронике, катализе, газовых сенсорах, устройствах преобразования энергии [2], а также в биосенсорах и биологических системах для разработки методов доставки лекарственных средств [4]. Существует множество способов получения оксида цинка, основными являются золь-гель метод, химический, термический и гидротермальный методы [2], которые обладают рядом недостатков: высокая стоимость получения продукта, высокая продолжительность и сложность процесса получения, а также отсутствие возможности получения высокодисперсного монокристаллического строения частиц.

Материал такого рода может быть получен при кристаллизации из жидкой фазы с высокой скоростью закалки материала в условиях сверхзвукового распыления в газообразной атмосфере. Такие условия возможно реализовать с помощью метода плазмодинамического синтеза (ПДС) на основе импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа [5]. Плазмодинамический метод обеспечивает за один кратковременный цикл работы ускорителя (до 1 мс) синтез оксида цинка до 10 г. Наработка основного прекурсора осуществляется за счет эрозии цинкового ствола. Цинковая плазменная структура взаимодействует с ионизированным кислородом, происходит сверхзвуковое распыление жидкой фазы продукта и его кристаллизация в газообразной кислородной среде. После плазменного выстрела распыленный продукт синтеза остается во взвешенном состоянии и медленно осаждается на стенку камеры-реактора. После полного осаждения производится вскрытие камеры-реактора и сбор полученного продукта. Процесс ПДС зависит от величины подводимой энергии, параметров среды в камере-реакторе и от длительности импульса электропитания. В данной работе приведены исследования особенности увеличения подводимой энергии на фазовый состав, структуру и дисперсность порошкообразного продукта.

Электропитание КМПУ осуществляется от емкостного накопителя энергии, основные параметры которого (емкость и напряжение) определяют величину подводимой энергии. На рисунке 1 приведены типичные осциллограммы тока электропитания $I(t)$, напряжения на электродах ускорителя $U(t)$, кривые мощности $P(t)$ и подводимой энергии $W(t)$. Значения подводимой энергии для каждого из экспериментов указаны на рисунке 1 (а – 13,7 кДж, б – 19,1 кДж, в – 22,6 кДж).

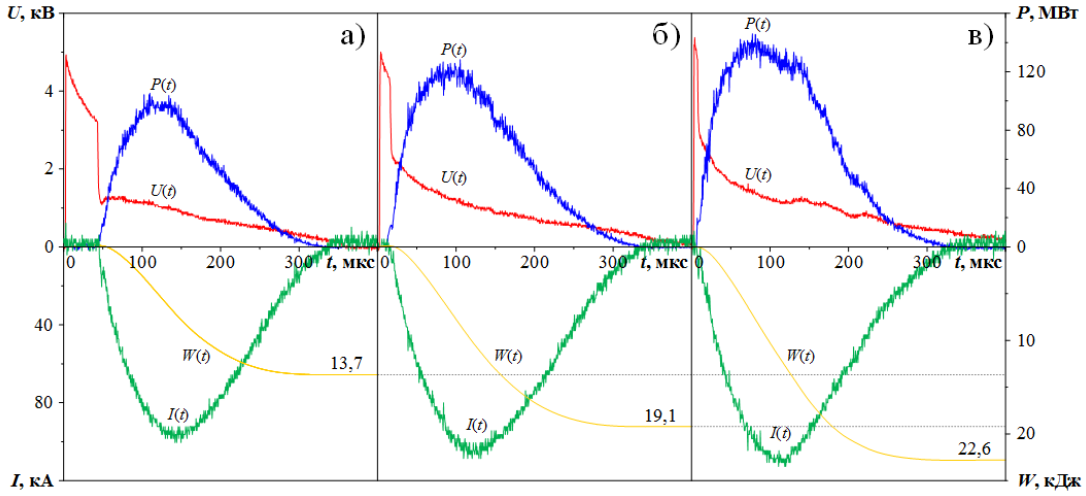


Рис. 1. Типичные осциллограммы тока электропитания $I(t)$, напряжения на электродах ускорителя $U(t)$, кривые мощности $P(t)$ и подводимой энергии энергии $W(t)$

Для определения структуры синтезированных порошков использовался метод рентгенодифракционного анализа. Рентгеновские дифрактограммы всех образцов практически идентичны, поэтому на рисунке 2а показана типичная XRD-картина образца при большем значении подводимой энергии. Анализ показал близость синтезированного продукта во всех проведенных экспериментах к структурной модели ZnO (номер: 36-1451; модификация: гексагональная сингония; пространственная группа: P63mc (no. 186); параметры решетки: a=b=3,24982 Å, c=5,20661 Å).

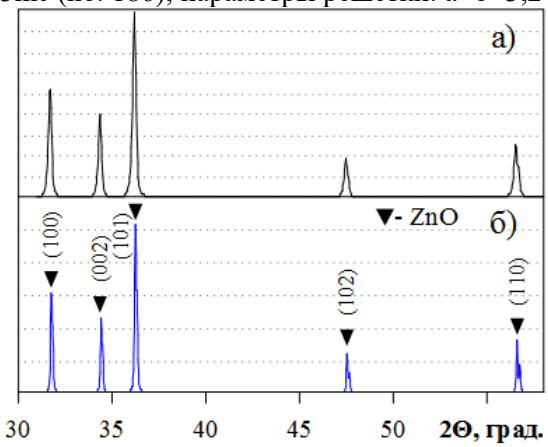
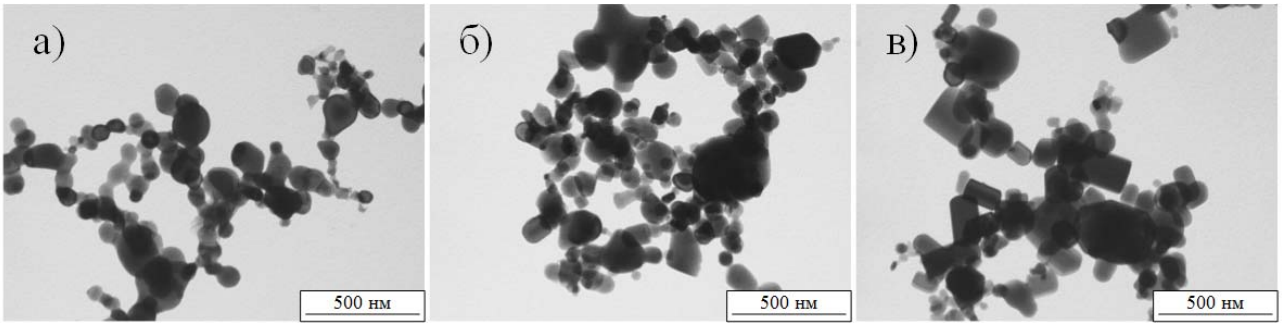


Рис. 2. Типичная XRD-картина полученных образцов (а) и эталон ZnO (б)

С помощью просвечивающей электронной микроскопии были получены светлопольные рисунки при разных увеличениях и оценен средний размер частиц для каждого из опытов – 70 нм, 80 нм и 90 нм соответственно. Следовательно, увеличение значения подводимой энергии сопровождается увеличением среднего размера частиц получаемого материала.



Таким образом, показана возможность реализации плазмодинамического синтеза высокодисперсного порошка ZnO с монокристаллическим строением частиц. Установлено, что повышение подводимой к ускорителю энергии *W* в диапазоне от 15 кДж до 23 кДж не зависит на фазовый состав получаемых образцов и сопровождается увеличением среднего размера частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-32-00115\18 от 23.03.2018.

Авторы выражают благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Сивкову А.А. за помощь в выполнении работы.

Соавторы: Шаненкова Ю.Л., Гуков М.И.

Список литературы:

1. Zhao S., Zhang Y., Zhou Y., Zhang C., Sheng X., Fang J., Yang, Y. Ionic liquid-assisted synthesis of highly dispersive bowknot-like ZnO microrods for photocatalytic applications // Applied Surface Science. – 2017. – Т. 400. – С. 269-276.

2. Gu H., Yu L., Wang J., Yao J., Chen F. A sol-gel preparation of ZnO/graphene composite with enhanced electronic properties // Materials Letters. – 2017. – Т. 196. – С. 168-171.

3. Li Y., Liu X., Chen X., Wang D., He Y. Photoelectric properties of graphene oxide–ZnO composite nanosheets vertically grown on substrate // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 699. – С. 468-478.

4. Агеева Л. С., Чухаева И. В., Борщ Н. А., Кузьменко А. П., Абакумов П. В. Синтез наночастиц оксида цинка золь-гель методом для получения регулярных упорядоченных структур в виде пленок Ленгмюра-Блоджетт // Физика и технология наноматериалов и структур. – 2015. – С. 34-36.

5. Shanenkova Y., Sivkov A., Ivashutenko A., Tsimmerman A. Investigation of ceramics based on Cu-Sn powder obtained by plasma dynamic method // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – Т. 830. – №. 1. – С. 012087.

СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА САМПЛЕИТА NaCaCu5(PO4)4Cl·5H2O

Антонов А. А.
Россия, ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН, z8906290@yandex.ru

Получение синтетических аналогов фосфатов и арсенатов меди представляет интерес как с минералогической, так и с материаловедческой точек зрения ввиду наличия у них интересных магнитных свойств [1, 2]. Чрезвычайное разнообразие фосфатных и арсенатных минералов меди в зонах окисления рудных месторождений определяет повышенный интерес к их полиморфизму и различным аспектам их образования и стабильности.

Данная работа посвящена получению синтетического аналога самплеита, $NaCaCu_5(PO_4)_4Cl\cdot 5H_2O$, – минерала, открытого в зоне окисления месторождения меди Чукикамата (Чили).

Самплеит обнаружен в виде корок и тонких прожилков в ассоциации с гипсом, атакамитом, ярозитом и лимонитом в сильно серицитизированной породе; в виде розеток и агрегатов небольших плоских монокристаллов – в ассоциации с дендритами оксидов железа и марганца, гипсом, гематитом и либетенитом в серицитизированных и каолинитизированных кварцевых моноцонитах и гранодиоритах. Он обычно находится в сильно окисленных приповерхностных зонах и, по-видимому, формируется последним, перед гипсом. Цвет минерала сине-зелёный (кристаллы) или светло-синий с жемчужным блеском (корки). Твёрдость по шкале Мооса около 4, плотность 3,20 г/см^3 [3].

При выборе способа получения синтетического аналога самплеита, в ходе термодинамического анализа, мы рассматривали случай, когда в реакционной системе установились механическое и тепловое равновесия, но она всё ещё неоднородна по составу. В качестве критерия самопроизвольного протекания того или иного процесса пользовались химическим сродством – функцией состояния, зависящей при прочих постоянных условиях только от степени протекания химической реакции, а не от количества вещества. Необходимое условие самопроизвольного протекания химической реакции: A>0, где A – химическое сродство рассматриваемой реакции, оказалось выполненным уже в стандартных условиях при замене растворителя – воды на многоатомный спирт (мы использовали глицерин). Для реакции же в водном растворе:

$$5CuCl_2 + CaCl_2 + 4NaH_2PO_4 + 5H_2O \rightarrow NaCaCu_5(PO_4)_4Cl\cdot 5H_2O + 3NaCl + 8HCl$$

сродство имеет сильно отрицательное значение даже в начальный момент времени при нагревании. Эксперимент показал, что при этих условиях в осадок выпадает смесь фосфатов.

Таким образом, выбранный нами метод получения можно представить следующей схемой (Рис. 1):

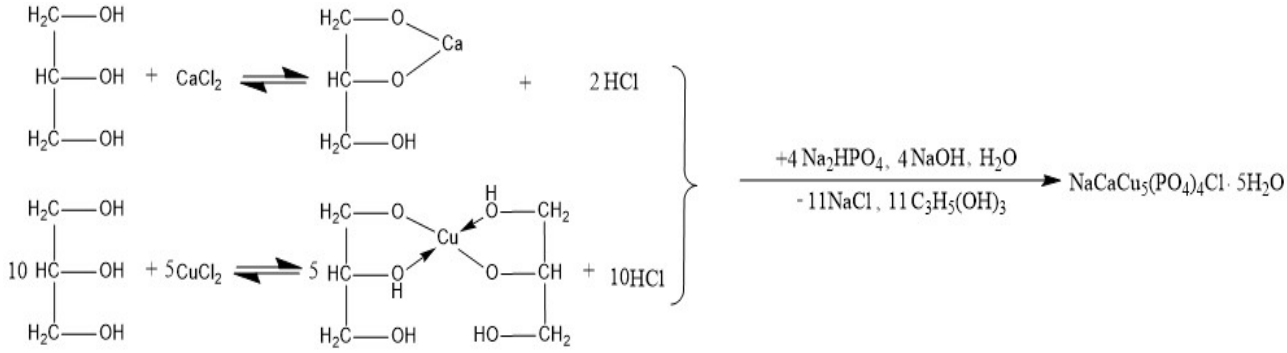


Рис. 1 Схема получения синтетического аналога самплеита при комнатной температуре и атмосферном давлении.

По результатам рентгенофазового анализа (Табл. 1) получен мелкокристаллический самплеит. Это подтверждается и результатами рентгенфлоуресцентного анализа (Табл. 2). Химический состав синтетического образца хорошо описывается формулой, соответствующей минералу (по крайней мере, содержание элементов с относительной атомной массой больше 23 а. е. м.). Как видно из Рис. 3, цвет полученного соединения соответствует цвету минерала.

Табл. 2 Результаты рентгенофазового анализа природного образца (ICDD PDF) и синтетического образца (ДРФ-2, ИХТРЭМС КНЦ РАН, аналитик Кузнецов В. Я.)

природный самплеит				**синтетический аналог**			
d, A	**I**	**d, A**	**I**	**d, A**	**I**	**d, A**	**I**

9,60	10	2,57	5	9,80	54	2,55	37
6,85	7	2,40	5	6,75	17	2,41	37
4,73	4	1,91	5			1,91	25
4,30	8	1,79	7	4,30	25	1,79	11
3,89	7	1,71	8	3,86	17	1,71	54
3,23	5	1,61	5	3,20	24	1,61	22
3,04	10	1,45	7	3,01	100		
2,89	5	1,44	7	2,88	34		
2,80	5	1,37	7	2,80	34		
2,69	5	1,21	5	2,66	37		

Рис. 2 Внешний вид синтетического образца.

Табл. 3 Результаты определения состава синтетического образца, выполненного на рентгенфлоуресцентном спектрометре Спектроскан МАКС-GV (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, аналитик Щур Т. Е.).

компонент	**ω, %**
Na_2O	3,65
P_2O_5	43,76
Cl_2	4,43
CaO	7,46
CuO	40,09

Благодарности. Автор выражает признательность следующим сотрудникам ФИЦ КНЦ РАН: Г. Ю. Иванюку, В. Н. Яковенчуку, А. И. Николаеву, В. Я. Кузнецову и Т. Е. Щур.

1. Hong-Lin Zhu, Ling Jin, De-Yi Cheng, Yue-Qing Zheng Synthesis, structure and magnetic properties of phosphate-bridged polynuclear copper (II) complexes // Inorganica Chimica Acta. – Vol. 388, 2012. – P. 37-45.

2. J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, L. Lezama, T. Rojo, G. Villeneuve Synthetic pathways to obtain phosphates and arsenates of Co (II) and Ni (II) related to minerals: magnetic properties // Solid State Ionics. – Vol. 63-65, 1993. – P. 71-77.

3. Hurlbut C.S. Sampleite, a new mineral from Chuquicamata, Chile. // American Mineralogist. – Vol. 27, 1942. – P. 586–589.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА $ZnAl_2O_4$/ZnO ДЛЯ КАТАЛИЗА ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

Богданова А.А.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), aabogd@gmail.com

В настоящее время получение изобутилена – ненасыщенного углеводорода, применяемого в синтезе бутилкаучука, МТБЭ и других веществ – осуществляют с помощью процесса дегидрирования изобутана в присутствии гетерогенного катализатора. В качестве катализатора, как правило, используется оксид хрома (III) Cr_2O_3, оксид галлия Ga_2O_3 или платина Pt. Каталитические свойства этих веществ в процессе дегидрирования в значительной степени зависят от выбранного носителя и одним из перспективных материалов для этого является алюминат цинка $ZnAl_2O_4$, обладающий высокой термической стабильностью и высокой кислотностью поверхности [1]. Однако его получение в форме порошка с развитой поверхностью и высокой фазовой чистотой представляет довольно сложную задачу. В данной работе исследован процесс формирования нанокристаллических порошков на основе $ZnAl_2O_4$ в условиях уротропин-нитратного горения и проведена оценка

возможности их использования в качестве носителя катализатора Ga_2O_3 в процессе дегидрирования изобутана.

Исследуемые образцы были получены методом уротропин-нитратного горения из раствора нитрата цинка, нитрата алюминия и уротропина ($C_6H_{12}N_4$) в соответствии с уравнением реакции:

$$9Zn(NO_3)_2 + 18Al(NO_3)_3 + 10C_6H_{12}N_4 \rightarrow 9ZnAl_2O_4 + 56N_2 + 60CO_2 + 60H_2O$$

Таким образом были получены образцы алюмината цинка и нанокомпозиты $ZnAl_2O_4$ с 10 и 20% мольн. ZnO. Полученные образцы $ZnAl_2O_4$/ZnO анализировались методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и адсорбционного анализа.

Согласно данным РСМА элементный состав образцов по Zn и Al соответствует соотношению, заданному по синтезу в пределах 2% погрешности. Алюминат цинка в указанных композициях имеет структуру шпинели (пр. группа *Fd-3m*), а оксид цинка – структуру вюрцита (пр. группа *P63mc*). Соотношение этих фаз в нанокомпозите соответствует заданному по синтезу (0, 10 и 20% мольн. ZnO) в пределах погрешности метода определения. Размеры указанных кристаллитов составляют ~ 15 нм для $ZnAl_2O_4$ и ~ 30 нм для ZnO. Удельная поверхность нанокомпозитов снижается с ростом мольной доли ZnO от 80 $м^2$/г (0%) до 50 $м^2$/г (20%). Полученные нанокомпозиты $ZnAl_2O_4$/ZnO исследованы в качестве носителя катализаторов на основе Cr_2O_3 и Ga_2O_3 для процессов дегидрирования изобутана.

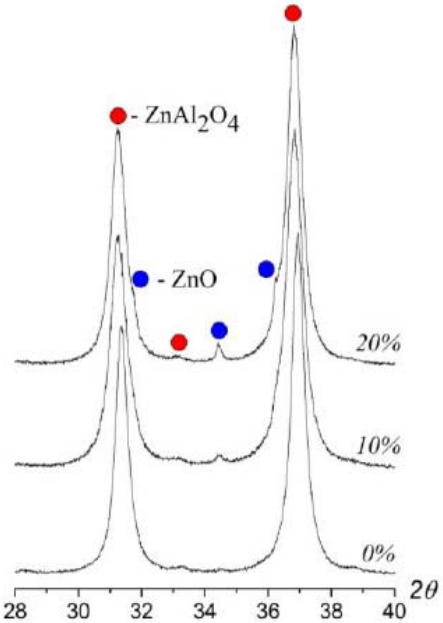


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов

Благодарности.

Автор выражает благодарность научному руководителю В.И. Попкову за помощь в обсуждении результатов и А.Н, Матвеевой (лаб. «Каталитические технологии» СПбГТИ(ТУ)) за помощь в проведении исследования каталитических свойств полученных материалов. Рентгеновская дифрактометрия и сканирующая электронная микроскопия проведены с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

Список литературы:

1. Preparation of $ZnAl_2O_4$ Catalytic Support by Combustion Reaction: Influence of Type of Heating Source/ E. Leal, K.M.S. Viana, R.H.G.A. Kiminami, D.C. Barbosa, S.M.P. Meneghetti, A.C.F.M. Costa, H.L. Lira// Journal: TechConnect Briefs – 2010 – pp. 502-505

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СПЛАВОВ ТИПА (Sm, Zr)(Co,Cu,Fe)Z ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКОВ

Дормидонтов Н.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ontip@mail.ru

Термостабильные постоянные магниты с высоким энергетическим произведением являются широко востребованными в СВЧ-приборах, гироскопах и акселерометрах, магнитных подшипниках, датчиках, и высокоэффективных двигателях. Для этих применений идеально подходят магниты типа (Sm,Zr)(Co,Fe,Cu)z, благодаря своим высоким гистерезисным параметрам, превосходной температурно-временной стабильности и отличной коррозионной стойкости.

Производство спеченных постоянных магнитов на основе соединений (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)z – сложный мультиоперационный комплекс высокотехнологичных приемов вакуумной порошковой металлургии и прецизионных термических обработок. Он включает получение сплава (вакуумный переплав из чистых компонентов), его измельчение, формование порошковой заготовки в магнитном поле, изостатическое прессование, спекание и ряд термических обработок (закалка, изотермический и поли-термический отпуск), проводимые в вакууме или инертной бескислородной среде. Только окончательная механическая обработка, контроль и намагничивание конечных изделий проводятся на воздухе.

Целью настоящей работы является исследование параметров и условий измельчения сплава $Sm_{0,84}Zr_{0,16}(Co_{0,70}Cu_{0,07}Fe_{0,23})_{6,25}$ для получения тонких порошков, используемых в последующих технологических операциях.

Известно, что для получения высокого уровня магнитных параметров средний размер частиц порошка должен находиться в пределах 3 – 7 мкм. Для получения порошка выбран каскад грубого измельчения в газообразном азоте (щековая дробилка -фракции <3 мм, с конусной инерционной дробилкой - фракция <500 мкм), с последующим тонким помолом в быстроходной планетарной мельнице экспериментальных партий, со средним фракционным составом от 20 до 4 мкм, с применением этилового спирта в качестве протектора окисления.

Полученные порошковые образцы анализировались с использованием различных методик и оборудования:

Определение дифференциального распределения частиц экспериментальных порошков по размеру методом лазерной дифракции – лазерный анализатор размера частиц Analysette22 NanoTec (Fritsch).

Измерение удельной поверхности методом адсорбции и десорбции азота на поверхности экспериментальных порошков при температуре жидкого азота и вычисление среднего размера частиц - анализатор удельной поверхности и пористости TriStar 3000 (Micromeritics).

Исследование морфологии частиц (форма, поверхность частиц и размеры) непосредственным наблюдением экспериментальных порошков при различных увеличениях – РЭМ на базе спектрометра JEOL-JAMP-9500F.

Зависимости удельной поверхности и среднего размера частиц порошка от времени измельчения сплава типа (Sm,Zr)(Co,Fe,Cu)z в литом (as-cast) состоянии при помоле в быстроходной планетарной мельнице (PM400) представлена на рисунке 1. На рисунке 2 приведены фотографии порошков, полученных при различном времени помола.

Для исследованного состава сплава зависимости d и $S_{s.s.}$ монотонны и асимптотически стремятся к некоторым величинам насыщения.

Порошки сплава (Sm,Zr)(Co,Fe,Cu)z в литом состоянии имеют осколочную неправильную форму частиц и, судя по поверхности изломов, с преимущественно хрупким характером разрушения. При больших временах размола резко возрастает

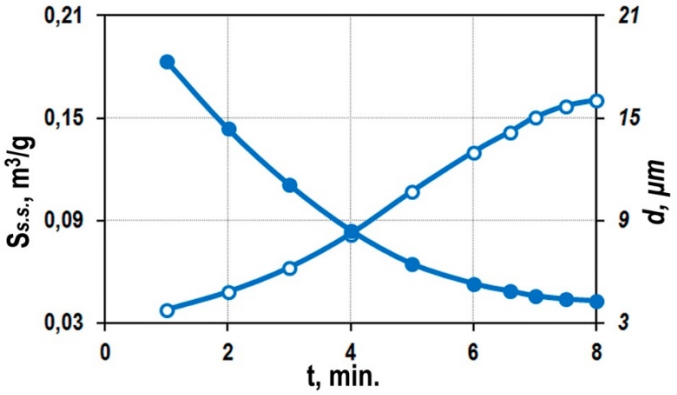


Рис. 1. Зависимости удельной поверхности ($S_{s.s.}$) и среднего диаметра частиц

порошка (d) от времени измельчения в быстроходной планетарной мельнице.

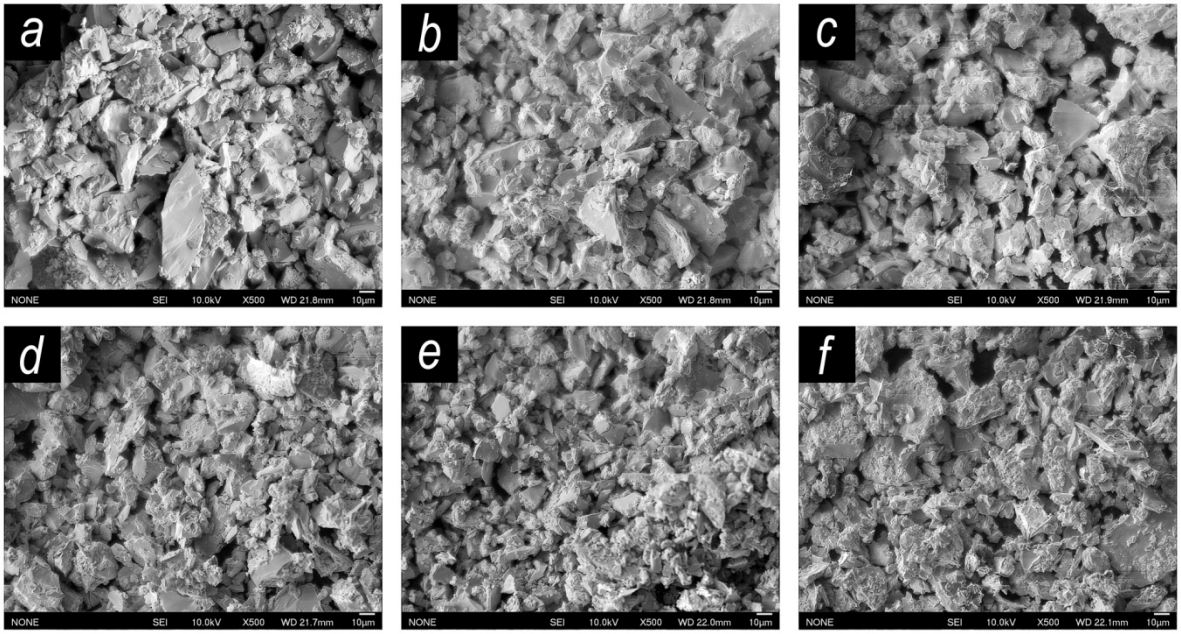


Рис. 2. Морфология порошков после измельчения в быстроходной планетарной мельнице в течение 2 (a), 4 (b), 5 (c), 6 (d), 7 (e) и 8 мин (f). РЭМ.

количество мелких частиц, обволакивающих крупные частицы и создающих «бархатистый» эффект внешнего вида. Конгломераты крупных частиц в окружении мелких довольно устойчивы и затрудняют анализ распределения частиц по размерам седиментационными и лазерными, сухими, и «мокрыми» методиками.

По результатам проведённых исследований определен перспективный интервал времени помола в быстроходной планетарной мельнице - от 6 до 8 минут, что соответствует среднему размеру частиц порошка 6 – 4 мкм. Выбраны оптимальные технологические процессы, оборудование и методы контроля измельчения сплава.

Данная работа была проведена при поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научной-технической сфере» программа «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК») номер договора № 12536ГУ/2017.

Выражаю благодарность чл.-корр. РАН д.т.н. Бурханову Г.С., к.т.н. Кольчугиной Н.Б. и к.ф.-м.н. Дормидонтову А.Г за полезные дискуссии, замечания и советы в процессе выполнения работы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИИ НЕОДИМА ИЗ КИСЛЫХ СРЕД ОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Дошарова Д.Т.

Россия, Оренбургский государственный университет, dina_d09@mail.ru

Работа посвящена исследованию термодинамических параметров процесса экстракционного концентрирования неодима из кислых сред. Изучена экстракция неодима в различных условиях из сернокислой, солянокислой и азотнокислой сред индивидуальными экстрагентами – трибутилфосфатом и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, а также их смесью, и рассчитаны основные термодинамические параметры процесса. Приведены результаты опытно-экспериментальной работы, данные по экстракции неодима, рассчитаны энтальпия, энтропия, энергия Гиббса экстракции.

Введение

Одним из наиболее значимых РЗЭ является неодим, который имеет достаточно широкий спектр применения: неодимовые магниты, неодимовые лазеры в косметологии, неодимовые очки и

томографы. Нахождение этого металла в виде самостоятельных материалов крайне мало, поэтому актуальным становится вопрос его извлечения и концентрирования. Перспективным методом концентрирования и разделения является жидкостная экстракция. Экстракционный метод широко используется в технологии РЗЭ, сочетая большую производительность с возможностью получения высококачественной продукции.

Целью данной работы явилось изучение термодинамических параметров экстракции неодима из кислых сред (сульфатной и нитратной) экстрагентами различного состава.

Экспериментальная часть

В работе были использованы растворы неодима в серно-, соляно- и азотнокислой средах с концентрацией металла 1 г/л. Растворы готовили из оксида неодима чистотой 99,9 % растворением его в соответствующих кислотах.

Экстракцию неодима проводили перемешиванием водной и органической фаз при различной температуре (20, 40, 60 °С). Расслаивание фаз осуществлялось в делительных воронках. Органическая фаза представляла собой растворы индивидуальных экстрагентов ТБФ и Д2ЭГФК концентрации 0,1 моль/л, а также их смесь в соотношении 1:4 с преобладанием Д2ЭГФК для сернокислого раствора и 2:3 для соляно- и азотнокислой сред.

Анализ растворовна содержание неодима после экстракции проводили фотометрическим методом с применением смешанного индикаторного раствора арсеназо I. Затем измеряли оптическую плотность окрашенных растворов относительно нулевого раствора в кюветах с толщиной слоя l = 10 мм при длине волны λ = 590 нм на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследования была изучена экстракция неодима из кислых сред индивидуальными экстрагентами ТБФ и Д2ЭГФК, а также их смесью с преобладанием Д2ЭГФКВ таблице 1 приведены экспериментальные данные по экстракции неодима из кислых сред при различных начальных условиях.

Таблица 1

Экспериментальные данные по экстракции неодима из кислых сред при различной концентрации металла водной фазе

Среда	T, °C	Степень извлечения R, %			
		Экстрагенты			
		ТБФ	Д2ЭГФК	ТБФ:Д2ЭГФК	
Сернокислая	20	85,88	97,16	1:4	98,97
	40	86,79	97,06		98,35
	60	84,45	97,54		98,37
Азотнокислая	20	86,63	98,13	2:3	99,76
	40	88,02	97,95		99,85
	60	85,39	98,01		99,80

На втором этапе были рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса процесса экстракции неодима из сернокислой и азотнокислой сред при температурах 293, 313 и 333 К.

Результаты расчета термодинамических параметров представлены в таблице 2. Отрицательные значения свободной энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольном протекании изучаемого процесса. Энтальпия также является отрицательной величиной, следовательно, система теряет тепло, реакция экзотермическая.

Таблица 2

Термодинамические параметры экстракции неодима из кислых сред экстрагентами различного состава

Среда	Экстрагент	ΔH°, кДж/моль	ΔS°, Дж/моль·К	ΔG°, кДж/моль
Сернокислая	ТБФ	-4,112	10,727	-7,684
	Д2ЭГФК	-3,284	17,714	-9,183
	ТБФ:Д2ЭГФК (1:4)	-2,800	19,910	-9,430
Азотнокислая	ТБФ	-1,968	14,820	-6,903
	Д2ЭГФК	-7,985	24,188	-16,039
	ТБФ:Д2ЭГФК (2:3)	-16,714	-7,844	-14,102

Выводы

1. Применение смеси экстрагентов в соотношении 1:4 для сернокислой и 2:3 для соляно- и азотнокислой сред с преобладанием Д2ЭГФК более эффективно, чем использование индивидуальных экстрагентов. Повышение экстракционной способности неодима при экстракции смесью экстрагентов обусловлено влиянием синергетического эффекта.

2. Определенные в ходе эксперимента термодинамические константы экстракции неодима из серно- и азотнокислой сред характеризуют распределение как самопроизвольный экзотермический процесс.

Соавторы: Е.В. Сальникова, В.Н. Веревка, Е.Ю. Карева.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛА NiCl2·6H2O

Зайнуллин О. Б.

Россия, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», ИК РАН им. А. В. Шубникова

Работа посвящена получению кристалла гексагидрата хлорида никеля и изучению его оптических свойств и термической стабильности.

В результате упаривания раствора при температуре 43°С в течение четырех суток из исходного кристалла (1x1x1 мм) на держателе был получен кристалл размерами 10x10x3 мм^3, рис. 1.

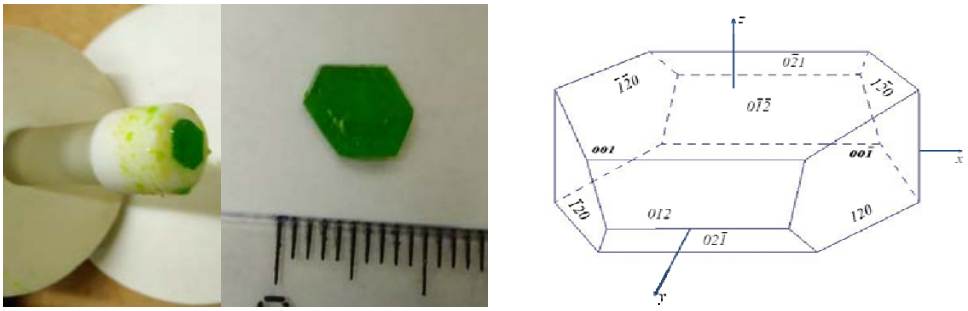


Рис. 1. Полученный монокристаллический образец и индицирование граней.

Кристалл имел форму шестиугольной пластинки зеленого цвета. Огранка кристалла образована набором пинокоидов, что характерно для моноклинной сингонии. Скорости роста кристалла в направлениях *x* и *y* больше, чем в направлении *z*, что приводит к выраженной грани (001), причем и в условиях спонтанной массовой кристаллизации (быстрого осаждения). Грани (100) и (010) выражены очень слабо и, зачастую, не проявляются вовсе (как при управляемой, так и при спонтанной кристаллизации).

На фоне пропускания в ультрафиолетовой (250-350 нм) части спектра крайне высоким кажется пропускание в видимой области, что, возможно, было связано с малой толщиной исследуемого образца. Относительно небольшое значение пропускания (~ 15%) связано с дефектностью полученного образца.

Результаты исследование термической устойчивости представлены на рисунке 2.

Выявлено, что в соответствии с литературными данными [1, 2] в выбранных температурных условий при отсутствии дополнительной соляной кислоты из раствора кристаллизуется шестиводный кристаллогидрат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. При этом следует отметить, что метод получения монокристалла путем снижения температуры насыщенного раствора не дает удовлетворительных результатов. Одной из вероятных причин этого является длительное существование раствора в условиях пересыщения (даже при наличии в растворе затравочного кристалла).

В ходе проверки термических свойств полученных монокристаллов методом ДСК/ТГА (рис.2а) наблюдается трехступенчатая потеря воды, соответствующая трем различным составам кристаллогидратов ($NiCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow NiCl_2 \cdot 4H_2O \rightarrow NiCl_2 \cdot 2H_2O$).

Первая ступень разложения полученного $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ предположительно протекает по реакции (1),

(1) $NiCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow NiCl_2 \cdot 4H_2O + 2\ H_2O\uparrow$.

В условиях проведения эксперимента данный процесс перехода от шестиводного к четырехводному кристаллогидрату происходит с заметной скоростью уже при температуре, превышающей 50°С. Причем в ходе измерения на этом этапе зафиксирована потеря массы образцом

~10 мас.%, что эквивалентно ~1.5 молекулам воды. Это связано с тем, что для измерения использовали именно монокристаллический образец, поверхность которого при измерении покрывается образующимся $NiCl_2 \cdot 4H_2O$, который затрудняет диффузию оставшейся воды из образца.

Температурный интервал 85 - 140°С, сопровождающийся незначительной потерей массы (~3 мас.% или 0.5 H_2O), что соответствует диффузии воды, оставшейся от разложения $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ на первом этапе из объема образца к поверхности, без изменения фазового состава.

При дальнейшем повышении температуры образец претерпевает следующую стадию потери воды по реакции (2):

(2) $NiCl_2 \cdot 4H_2O \rightarrow NiCl_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O\uparrow$

Данный переход от четырехводного к двухводному кристаллогидрату сопровождается, по-видимому, существенной перестройкой структуры, т.к. на температурной зависимости ДСК/ТГА наблюдается резкий скачек измеряемой величины, а сам образец растрескивается.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к постепенному разложению уже двухводного кристаллогидрата $NiCl_2 \cdot 2H_2O$.

Таким образом, исследования термической устойчивости кристаллогидратов хлорида никеля выявили, что в ряду $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ - $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ самый широкий температурный интервал существования (а следовательно, и наибольшую термическую устойчивость) проявляет соединение $NiCl_2 \cdot 4H_2O$.

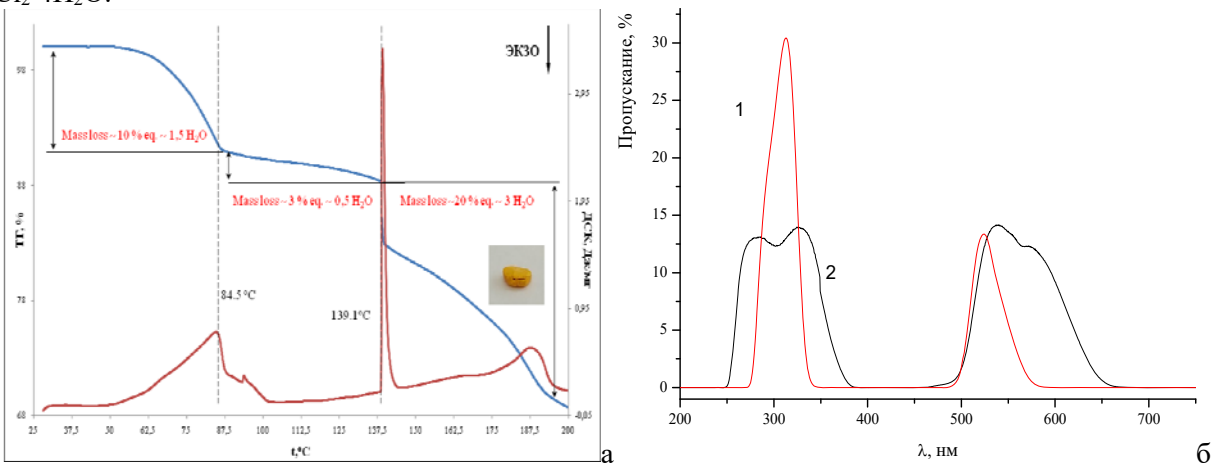


Рис. 2. Результаты ДСК/ТГА (а) и оптические спектры пропускания (б) 1-для насыщенного раствора, 2-для монокристалла) полученного монокристалла $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

Оптические параметры монокристалла $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в отличие от близкого по свойствам α-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ [3] проявляют расхождение в положениях максимумов пропускания для спектров монокристалла и раствора, рисунок 2б. Это может свидетельствовать о различных состояниях комплексного иона никеля в растворе и в кристалле: в растворе ион никеля присутствует в виде аквакатиона $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, а в кристалле же в виде нейтрального $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$. В пользу этого предположения (пусть и косвенно) может свидетельствовать и сложность в осуществлении процесса управляемой кристаллизации, ведь для того чтобы присоединиться к растущей грани кристалла и войти в структуру иону никеля необходимо совершить переход от растворной формы аквакатиона к нейтральному $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$, что в свою очередь, приводит к массовому спонтанному зародышеобразованию в растворе вблизи растущей грани.

Автор выражает благодарность своим коллегам: Коморникову В.А., Волошину А.Э., Тимакову И.С., Ковалеву С.И.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26). В работе использовано оборудование ЦКП ИК РАН (Минобрнауки, проект RFMEFI62114X0005).

Список литературы:

1. Ptasiewicz-BakH.. OlovssonI.. McIntyreG. J.// ActaCryst. (1999). B55. P. 830-840

2. Joji Mizuno // Journal of the Physical Society of Japan. V. 16. No. 8.P. 1574

3. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин, Соболева Л.В., А.Б. Васильев, Б.В. Мчедлишвили. Выращивание кристаллов α-NiSO 4 ·6H $_2$ O скоростным методом// Кристаллография. Т. 50. 2005. С. 937-942.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТА CeO_2-$CeFeO_3$ В УСЛОВИЯХ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО СИНТЕЗА

Зверева В.В.

Россия, Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), valeriaspbru@gmail.com

В настоящее время нанокристаллы оксида церия (IV) находят широкое применение в качестве основы материалов для катализаторов, газовых сенсоров, твердооксидных топливных элементов и др.

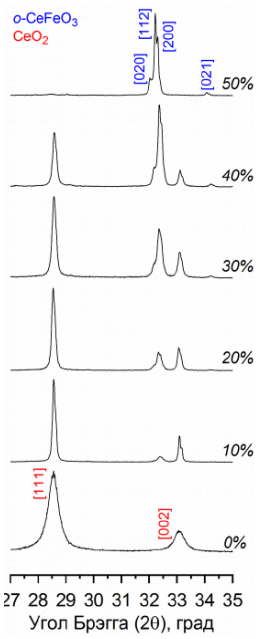
Получение композитов на основе нанокристаллов CeO2 позволяет расширить области применения материалов на их основе, т.е. перейти к созданию многофункциональных материалов. Так, большим потенциалом обладают композиты на основе CeO2, в которых в качестве второго компонента присутствует ферримагнетик, например CeFeO3, что позволяет создавать магнитоуправляемые нанокомпозиционные материалы. Однако получение нанокомпозитов, в которых присутствуют кристаллы, содержащие ионы Ce в различных степенях окисления (3+ и 4+), является сложной задачей. В данной работе она решается с использованием метода глицин-нитратного горения для получения нанокомпозитов CeO2-CeFeO3 с различным соотношением компонентов.

Нанокомпозиты на основе системы Ce-Fe-O были получены методом глицин-нитратного горения варьированием мольной доли Fe по отношению к Ce от 0 до 50% с шагом 10%. Для этого к растворам, содержащим Ce(NO3)3 и Fe(NO3)3 в выбранном соотношении, добавляли аминоуксусную кислоту (глицин) C2H5NO2 в соответствии с уравнением реакции:

3Ce(NO3)3 + 3Fe(NO3)3 + 10C2H5NO2 = 3CeFeO3 + 14N2 + 20CO2 + 25H2O,

затем получившийся раствор нагревали до практически полного испарения воды и его самовоспламенения. В результате были получены нанопорошки бледно-желтого (0% Fe) и темно-серого цвета (10-50% Fe), которые были проанализированы методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и адсорбционного анализа.

Согласно данным РСМА полученные образцы в пределах погрешности метода определения соответствовали элементному составу, заложенному при синтезе. Результаты РФА свидетельствуют о том, что основными продуктами синтеза являются кубический CeO2 (Fm-3m) и ромбический CeFeO3 (Pbnm). В случае составов с 0 и 50% содержанием Fe в полученных образцах фиксируются рефлексы исключительно CeO2 (D ~ 15 нм) и CeFeO3 (D ~ 80 нм), соответственно. При увеличении мольной доли Fe 10 → 50% в образцах наблюдается изменение фазового состава нанокомпозита в соответствии с элементным составом по ключевым элементам (Ce и Fe), а размеры кристаллитов, оцененные по уширению соответствующих рефлексов фаз, изменяются разнонаправленно – размеры нанокристаллов CeFeO3 увеличиваются от 40 до 80 нм, а размеры нанокристаллов CeO2 снижаются от 60 до 40 нм. Такие изменения в размерах нанокристаллов композита, по-видимому, могут быть связаны с неравномерным пространственным распределением нанокристаллов CeO2 и CeFeO3, реализующимся в процессе глицин-нитратного горения. По данным СЭМ полученных образцов было установлено, что нанокристаллы CeO2 (образец 0% Fe) имеют изометричную сферическую форму и сильно агломерированны в образования микронных размеров, в то время как образцы, содержащие нанокристаллы CeFeO3, имеют пенообразную морфологию, в рамках которой определение формы составляющих ее кристаллов CeO2 и CeFeO3 не представляется возможным.



Ртс. 1. Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов

Таким образом, методом глицин-нитратного горения были получены композиты на основе нанокристаллов CeO2 и CeFeO3. Установлено, что изменением состава реакционного раствора возможно получение нанокомпозитов CeO2-CeFeO3, размеры кристаллитов диоксида церия и ортоферрита церия в которых можно варьировать в диапазоне 15-60 нм и 40-80 нм соответственно.

Кроме того, показано, что таким же образом возможно изменение морфологии образующихся нанокристаллов и композитов на их основе. Полученные материалы по совокупности микроструктурных и морфологических параметров могут рассматриваться в качестве одного из компонентов анодного материала для литий-ионных батарей.

Благодарности.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Попкову В.И. за активную помощь в обсуждении и обработке полученных результатов исследования.

Рентгеновская дифрактометрия и сканирующая электронная микроскопия проведены с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ.

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНОПОРОШКОВ НА СВОЙСТВА ТВЕРДОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ВАКУУМНОГО СПЕКАНИЯ

Исаева Н.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, isaeva@imet.ac.ru

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама широко используются в качестве металлорежущего и металлообрабатывающего инструмента. Повышение качества инструмента и его механических свойств, прежде всего, связывают с уменьшением размера частиц карбидной фазы. Для этого в качестве исходных материалов используют нанопорошки высокого качества, а также применяются новые высокотехнологические методы консолидации. Основным препятствием при изготовлении является быстрый рост зерна в процессе спекания. Для того чтобы затормозить рост зерен применяются добавки частиц карбидов VC, Cr_3C_2, NbC, TaC, а также нитридов и карбонитридов, которые действуют в качестве ингибиторов роста и обеспечивают процессы замедления.

Целью настоящей работы являлось получение высоких механических свойств в материалах, спеченных в вакууме из нанопорошков системы WC-10Co с ингибирующей добавкой карбида ванадия (VC), полученных методом плазмохимического синтеза.

Порошки карбида вольфрама были получены в ходе двухстадийного плазмохимического синтеза [1]. Кобальт в количестве 10% масс наносился на поверхность порошков химико-

металлургическим методом – осаждение соли кобальта при перемешивании и одновременном нагревании с последующим восстановлением в водороде. Спекание проводилось на 2-х типах образцов – один без ингибитора, второй с ингибитором (VC) для исследования влияние ингибитора на рост карбидной фазы при вакуумном спекании.

Предварительно образцы прессовались с помощью ручного гидравлического пресса в штабики (28×8×9, мм). Спекание проводилось в вакуумной электропечи печи марки ВС-16-22-У (вакуумная, сопротивления, объем раб. прос-ва 16 л, макс. температура 2200, с ускоренным охлаждением) производства ООО "Фирма"ВакЭТО"с УУКМ нагревателями. Условия спекания – температура 1430°С, выдержка 1ч. После спекания поверхность образца полировалась и измерялись механические свойства (твердость HV30 и трещиностойкость K_1C).

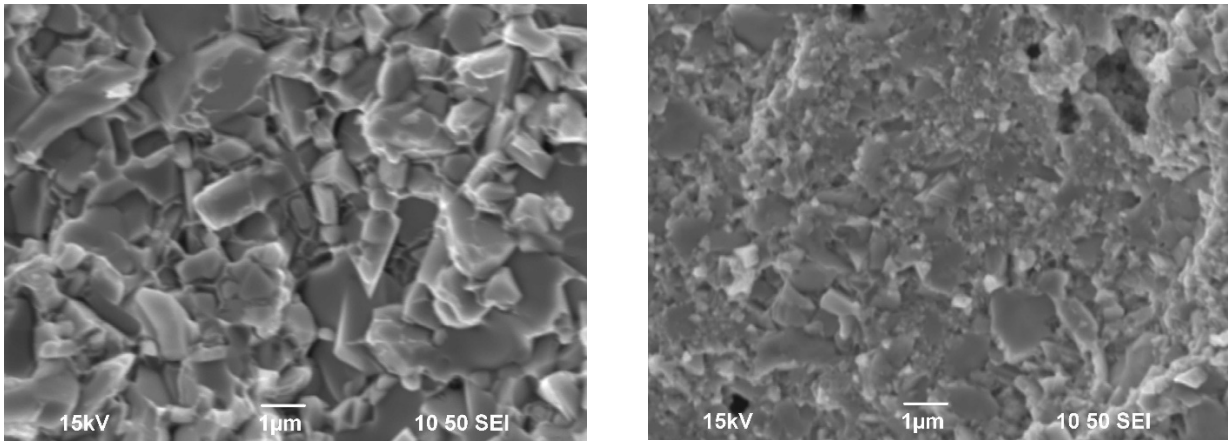


Рис. 1. Спеченные при равных условиях образцы твердого сплава (излом): слева – без ингибитора, справа – с ингибитором (VC)

Значение микротвердости HV30 1650 кгс/мм2 для образца без ингибитора и почти 1800 для образца с ингибитором. Известно, что зависимость твердости от количества ингибитора имеет максимум в области значений 0,7%масс, поэтому именно это содержание использовалось для изготовления образца с ингибитором.

Особенностью для спекания нанопорошков является необходимость выдержки при температуре 800-900°С в течение получаса для дегазации образца. В ходе нагревания остаточные газы, образующиеся в системе, могут закупориваться порами, что приводит к, так называемой, «нанопористости» в образце и негативно сказывается на свойствах спеченного материала.

На представленных картинках (рис.1) виден ярко выраженный эффект подавления роста зерна. Карбид ванадия – один из наиболее эффективных ингибиторов, лучше всего из известных добавок смачивается кобальтом, имеет наибольшую растворимость по отношению к WC. Большинство ученых сходятся во мнении, что тормозящее действие ингибитора происходит на границе раздела твердой и жидкой фазы, приводящее к замедлению процесса рекристаллизации.

Также, известно и влияние ингибирующей добавки на механические свойства твердого сплава – в большинстве случаев происходит увеличение твердости, слишком большая концентрация приводит к снижению значения K_1C, что в свою очередь приводит к охрупчиванию и даже разрушению образца [2].

Одна из задач изготовления твердого сплава с высокими механическими свойствами и тонкодисперсной структурой – это сохранение двухфазной области карбида вольфрама и кобальта. Поэтому необходим тщательный контроль содержания кислорода и углерода как на стадии подготовки исходной шихты, так и на стадии спекания – уменьшение концентрации углерода в твердом сплаве приводит образованию фазы η_1, отрицательно влияющей на некоторые свойства, но имеющую высокую твердость. Недостаточный контроль содержания кислорода также приводит к обезуглероживанию на стадии спекания, вследствие образование летучих соединений углерода и кислорода и выводящихся приблизительно при температуре 800°С.

Существует еще одна трудность при изготовлении твердого сплава – это стадия прессования. Во-первых, чем меньше размер частиц, тем большее усилие необходимо для их уплотнения, а чем больше приложенное давление, тем более вероятнее образование неоднородностей и внутренних напряжений в прессовке.

Решение всех этих задач приведет к получению наноструктурного твердого сплава с высокими механическими свойствами.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

Выражение благодарности.

Выражаю огромную благодарность всем сотрудникам лаборатории №16 за помощь в организации и проведении экспериментальной работы и полезные замечания, а также научному руководителю Ю.В.Благовещенскому.

Список использованной литературы:

1. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Асташов А.Г. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные материалы. №3. 2013. С. 7-13

2. В.И. Третьяков. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М. Металлургия. 1976. 527 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ CaO – Al_2O_3 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА Si_3N_4/SiC

Ким К.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, const552@gmail.com

Конструкционные керамические материалы, используемые в узлах трения, в качестве пуансонов, режущих инструментов должны обладать высокими механическими свойствами, износостойкостью, как при комнатной температуре, так и при высоких температурах. Особое внимание уделяется бескислородной керамике, такой как карбиды и нитриды кремния. Как и любая керамика, карбид- и нитридкремниевая керамика является хрупкой, несмотря на высокую механическую прочность, которая сохраняется вплоть до 1500°C, поэтому особое внимание уделяется созданию композитных керамических материалов.

Известно, что керамика на основе нитрида и карбида кремния характеризуется высокой механической прочностью, высокими термомеханическими, трибологическими свойствами, а именно высокой твердостью, износостойкостью, теплопроводностью, жаростойкостью и низкими плотностью и КТР, что позволяет в широкой степени использовать данные материалы в самых различных областях техники. Кроме того, они сохраняет уровень физико-механических свойств до высоких температур (□ 1500°C), благодаря чему эти материалы представляют большой интерес для различных областей инженерного применения [1, 2]. Несмотря на высокие физико-механические свойства, карбиды и нитриды кремния обладают низким коэффициентом диффузии, что затрудняет процесс спекания керамики на их основе. Диффузионная активность ковалентных связей карбида кремния достигает достаточной величины при температуре от 2100°C, при этом, в отсутствии активирующих добавок, можно получить поликристаллический материал с высокой пористостью [3]. Для улучшения спекания и уплотнения керамики используют активирующие добавки [4-6]. Также для улучшения свойств керамики создаются композиты, включающие матрицу SiC или Si_3N_4 и вторую фазу, которая способствует улучшению таких свойств, как: твердость, теплопроводность, прочность на изгиб и вязкость разрушения [7-9].

Наиболее используемой активирующей добавкой является смесь оксида алюминия и оксида иттрия в соотношении 3:2 (Y_2O_3–Al_2O_3), известной также как иттрий алюминиевый гранат ИАГ. Данная добавка имеет низкую температуру эвтектического плавления – 1826°C. Образование жидкой фазы из ИАГ позволяет повысить диффузионную активность SiC и Si_3N_4, тем самым образовать уплотненную и спеченную структуру керамики при температуре 1930°C. [10-14].

Целью данной работы являлось получение композиционных материалов Si_3N_4/SiC, где в качестве матрицы выступал нитрид кремния, а содержание карбида кремния варьировалось от 3 до 50 % мас.

Для снижения температуры спекания (горячего прессования) керамики использовали спекающую добавку алюминатов кальция эвтектического состава с температурой плавления 1600°C [15].

В качестве исходного компонента использовали коммерчески доступный порошок нитрида кремния (ООО «Плазмотерм»), рис. 1, промышленный порошок карбида кремния – производства ООО «Волжский абразивный завод», рис. 2.

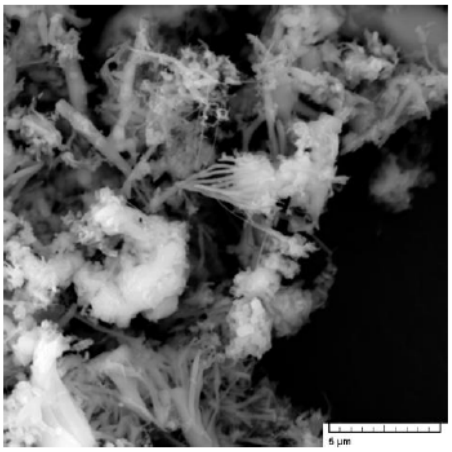


Рис.1 Фотография микроструктуры порошка нитрида кремния

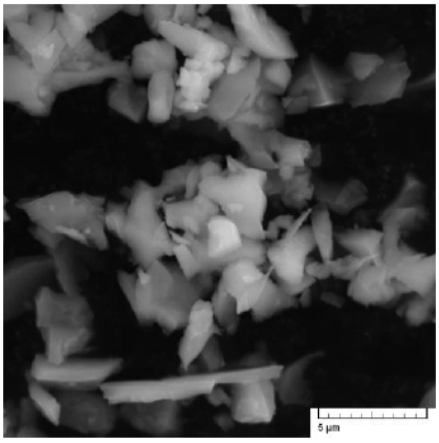


Рис.2 Фотография микроструктуры порошка карбида кремния

Спекающую добавку получали методом твердофазового синтеза из рассчитанных по соотношению исходных реактивов $Al(OH)_3$ (марка ХЧ) и $CaCO_3$ (марка ХЧ).

Шихту готовили следующим образом. Смешивали порошок нитрида кремния с 10 мас. % спекающей добавки алюмината кальция. Затем в шихту добавляли сверх 100 % карбид кремния в количестве от 3 до 50 % мас. Порошки смешивали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 30 мин, затем высушивали и гранулировали. Из полученной шихты методом полусухого прессования формовали образцы в виде дисков диаметром 25 мм. Керамические материалы получали методом горячего прессования при температуре 1650 °С, давлении 30 МПа, в течении 60 мин в атмосфере N_2.

Наивысшие свойства достигнуты на материале с 10 % мас. SiC: плотность 3,16 г/см^3, прочность при изгибе 650 МПа, микротвердость 22 ГПа.

Автор выражает глубокую благодарность заведующему лабораторией д.х.н. Ю.Ф. Каргину, к.т.н. Лысенкову А.С., к.т.н. Титову Д.Д. всем сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00383.

Список литературы:

1. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика // М. Металлургия, 1986. 277 с.

2. Огнеупоры и их применение // Под ред. Я. Инамуры. Перевод с яп. А.А. Тихонова. М. Металлургия. 1984. 446 с.

3. Житнюк С. В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава //Диссертация к. т. н. М.: РХТУ им. ДИ Менделеева. – 2015.

4. Peter Tatarko, Monika Kašiarová, JánDusza, Pavol Šajgalík. Influence of rare-earth oxide additives on the oxidation resistance of Si_3N_4–SiC nanocomposites // J. Eur. Cer. Soc. 2013. V. 33. № 12. P. 2259-2268.

5. Perevislov S.N. Nesmelov D.D. Properties of SiC and Si_3N_4 based composite ceramic with nanosize component // Glass and Ceramics. 2016. V. 73. № 7–8. P. 249–252.

6. Perevislov S.N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives // Glass and Ceramics. 2013. V. 70. № 7–8. P. 265–268.

7. H. Endo, M. Ueki, H. Kubo. Microstructure and mechanical properties of SiC-TiC composites// J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 3769–3774.

8. Kyeong-Sik C., Young-Wook K., Heon-Jin C., June-Gunn L. SiC-TiC and SiC-TiB_2 composites densified by liquid-phase sintering // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 6223–6228.

9. Kornaus K., Grabowski G., Raczka M., Zientara D., Gubernat A. Mechanical properties of hot-pressed SiC-TiC composites // Proc. and App. of Cer. 2017. V. 11. № 4. P. 329–336ю

10. Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D., Tomkovich M.V. Hot-pressed ceramic SiC–YAG materials // Inorganic Materials. 2017. V. 53. № 2. P. 220–225.

11. Santos C., Ribeiro S., Strecker K., Suzuki P.A., Kycia S., Silva C.R.M. Crystallographic characterization of silicon nitride ceramics sintered with Y2O3–Al2O3 or E2O3–Al2O3 additions // Ceram. Int. 2009 V. 35. № 1. P. 289-293.

12. Kim J-S., Schubert H., Petzow G. Sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 added by coprecipitation // J. Eur. Cer. Soc. 1989. V. 5, № 5. P. 311-319.

13. Samanta A.K., Dhargupta K.K., De A.K, Ghatak. S. SiC–YAG sintered composites from hydroxy hydrogel powder precursors // Ceram. Int. 2000. V. 26. № 8. P. 831-838.

14. Candelario V. M., Nieto M.I., Guiberteau F., Moreno R., Ortiz A.L. Aqueous colloidal processing of SiC with $Y_3Al_5O_{12}$ liquid-phase sintering additives // J. Eur. Cer. Soc. 2013. V. 33. № 10. P. 1685-1694.

15. 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 // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 892-896.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ-СУПЕРПРОТОНИКОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

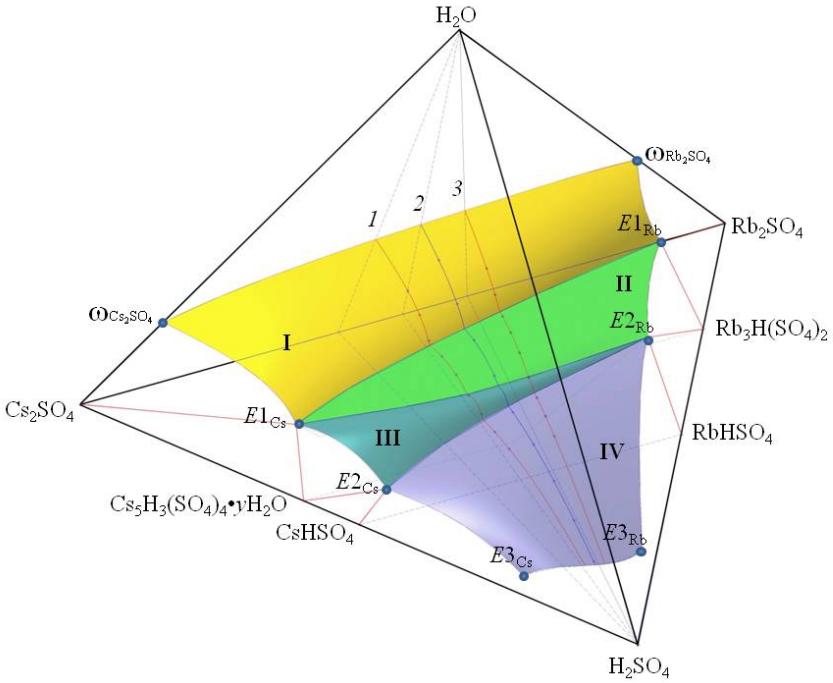
Коморников В.А.

Россия, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, v.a.kom@mail.ru

Изучение кристаллов-суперпротоников является актуальной задачей как для фундаментальных исследований, так и с точки зрения практического применения. Исследование кристаллического семейства $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2}\bullet yH_2O$ (M=K, Rb, Cs, NH_4, AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, $HAsO_4$) позволит получить новую информацию о механизмах протонного транспорта, структуре водородной связи, ее влиянии на физику фазовых переходов, химию твердого тела и т.д. Практическая значимость упомянутых соединений обусловлена перспективами их применения в качестве функциональных материалов для создания различного электрохимического оборудования, включая мембраны водородных топливных элементов

Технологически важным является вопрос о получении и исследовании новых кристаллов, выявлении структурной обусловленности их уникальных свойств, выяснении возможности расширения температурного диапазона существования суперпротонных фаз.

Для получения новых соединений семейства $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}\bullet yH_2O$ были изучены фазовые равновесия в четрыехкомпонентной водно-солевой системе Rb_2SO_4-Cs_2SO_4-H_2SO_4-H_2O. Определены области кристаллизации и получены монокристаллы твердых растворов $(Rb_xCs_{(1-x)})_2SO_4$, $Rb_xCs_{(1-x)}HSO_4$, в том числе впервые $(Rb_xCs_{(1-x)})_3H(SO_4)_2$, $(Rb_xCs_{(1-x)})_5H_3(SO_4)_4\cdot yH_2O$.



Схематичное представление диаграммы фазовых равновесий системы Cs_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O (t ~ 25°C). Показаны исследованные псевдотройные сечения Cs_2SO_4:Rb_2SO_4 равные: 1 - 60:40, 2 -

50:50, 3 - 40:60 % мольн. Поверхности ликвидуса фаз: I - $(Cs_{1-x}Rb_x)_2SO_4$; II - $(Cs_{1-x}Rb_x)_3H(SO_4)_2$; III - $(Cs_{1-x}Rb_x)_5H_3(SO_4)_4 \bullet yH_2O$; IV - $Rb_xCs_{1-x}HSO_4$. (Для упрощения графического представления кристаллогидраты на диаграмме не обозначены.)

Помимо поиска новых кристаллов-суперпротоников немаловажным значением обладает модификация свойств уже известных кристаллов методами катионного замещения. С этой целью были проведены исследования, направленные на получение твердых растворов составов $(Cs_xNH_{4(1-x)})_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ и $(Cs_xNH_{4(1-x)})_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента МК-3403.2017.3. В работе использовано оборудование ЦКП ИК РАН (Минобрнауки, проект RFMEFI62114X0005).

КИНЕТИКА КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3$

Конон М. Ю.

Россия, Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, marina-konon@mail.ru

Данная работа является продолжением исследования фазового разделения и физико-химических свойств стекол системы $Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3$, начатого в [1-4], и посвящена изучению кинетики их выщелачивания в 3М водном растворе HCl при кипячении. В качестве объектов изучения были выбраны стекла составов $6Na_2O\cdot(24–x)B_2O_3\cdot 70SiO_2\cdot xFe_2O_3$, где x изменяется от 2 до 10 мол. %. По данным [1] эти составы лежат в области ликвации. Результаты исследования стекол методами дилатометрии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (РФА) для составов, содержащих минимальное – 2 и максимальное – 10 мол. % в выбранном разрезе количество Fe_2O_3, ранее были опубликованы в [3] и [4] соответственно. Для этих стекол было показано, что они обладают двухкаркасной ликвационной структурой, и, следовательно, представляют практический интерес с точки зрения получения из них пористых стекол (ПС) различного назначения. ПС находят широкое применение в качестве полупроницаемых мембран для разделения жидких смесей методом обратного осмоса, твердых носителей катализаторов, противовирусных фильтров, матриц для композиционных материалов и др. [5]

Стекла были синтезированы методом варки из шихты, исходными компонентами которой являлись H_3BO_3 и Na_2CO_3 марки «х.ч.», Fe_2O_3 марки «ч.д.а.» и SiO_2 в виде молотого кварцевого стекла. Варка проводилась в платиновых тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава при температуре 1500–1520°С на воздухе в течение 3 ч. Отжиг полученных стекол проводили в муфельной печи при температуре 530–550°С. После отжига стекла подвергались термообработке для проявления фазового разделения при температуре 550 в течение 96 часов. Кинетика перехода компонентов стекла (Na, B, Si, Fe) в кислотный раствор была изучена при выщелачивании полированных пластин стекол размерами 10×10×1 мм^3 в 3М водном растворе HCl при кипячении. В течение кислотной проработки стекла через определенные промежутки времени (1 ч) в аликвотных порциях (15 мл) обрабатывающего раствора измеряли концентрации компонентов (с использованием методик, приведенных в [1]). О скорости выщелачивания судили по количеству компонентов (Q_{exp}), перешедших в раствор с единицы поверхности стекла (S_0) за определенное время. Значения (Q_{exp}/S_0) сопоставляли с теоретически возможным выходом (Q_{calc}/S_0), который оценивали, исходя из состава стекла в мас. % (мольной доли) и величины ρ [6] (см. таблицу). Параметры порового пространства: пористость стекол (W, %), объем пор (V, см^3/г), и кажущуюся плотность ($\rho_{каж.}$, г/см^3) определяли весовым методом, отклонение при определении этих величин не превышало ± 3%, ±0.03 см^3/г и ±0.02 г/см^3 соответственно. $\rho_{каж.}$ рассчитывали по формуле: $\rho_{каж.} = P/V_{обр}$, где P – масса образца, г; $V_{обр.}$ – объем образца, см^3 [7] (см. таблицу).

Таблица. Доля FeO по данным химического анализа стекол в мол. %, параметры пористой структуры и выход компонентов стекла за выбранное время эксперимента.

Стекло	$FeO/(FeO+Fe_2O_3)$, %	V, см^3/г	W, %	$\rho_{каж.}$, г/см^3	Выход компонентов, % (за 7 ч проведения эксперимента)			
					Na_2O	B_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
6/70-2	5.5	0.31	40	1.56	97	87	3	99
6/70-4	5.3	0.36	44	1.53	93	91	6	99

6/70-6	17.0	0.31	40	1.55	98	98	6	98
6/70-8	25.2	0.26	36	1.76	90	85	6	44
6/70-10	45.7	0.33	43	1.83	71	69	7	64

* – числа в обозначении стекла соответствуют: первое – содержанию Na_2O, второе через дробь – SiO_2, и последнее через дефис – содержанию Fe_2O_3 по синтезу, мол. %.

По данным химического анализа в процессе синтеза происходит восстановление Fe_2O_3 до FeO (см. таблицу). Доля двухвалентного железа растет по мере увеличения общего количества вводимого железа. Ранее [3, 4] для стекол с минимальным и максимальным в выбранном разрезе содержанием Fe_2O_3 было установлено, что в ходе термообработки в них кристаллизуется магнетит (Fe_3O_4), на формирование которого оказывает влияние соотношение оксидов железа.

В результате химического травления из всех исследованных двухфазных стекол были получены ПС в виде объемных образцов, их растрескивания в ходе эксперимента не происходило. По мере увеличения вводимого Fe_2O_3 объем пор и пористость в пределах погрешности измерения не изменяются для всех исследованных стекол. Для всех стекол, содержащих до 8 мол. % Fe_2O_3 включительно, выход Na_2O и B_2O_3, составляет более 90 и 85% соответственно, что указывает на полноту сквозной проработки стекла. При достижении концентрации Fe_2O_3 равной 8 мол. % выход компонентов нестойкой фазы (Na_2O и B_2O_3) и железа замедляется. Причем выход Fe_2O_3 сокращается практически в 2 раза. Кажущаяся плотность полученного ПС начинает расти.

Интересно отметить, что ранее в [8] двухфазное стекло близкого к 6/70-8 состава (NaBSiFe2) было использовано для получения ПС с магнитными свойствами (проявляющимися благодаря формированию Fe_3O_4). Путем последующего внедрения в ПС сегнетоэлектрической фазы KNO_3 был получен композиционный материал со свойствами мультиферроика. Однако данное стекло варили при более высокой температуре (1500–1540 °C) в течение более длительного времени (5–8 ч от момента окончания засыпки). Термообработку при 550°C проводили в течение 130 ч. Для этого стекла было установлено, что доля FeO составляет 40%, выход Na_2O – 93%, B_2O_3 – 86%, SiO_2 – 6%, Fe_2O_3 – 97%. Параметры пористого пространства составляют: W=34 %, V = 0.24 см^3/г, и $\rho_{каж.}$ = 1.71 г/см^3. Видно, что получить ПС с параметрами порового пространства, близкими к стеклу NaBSiFe2, можно и при меньшей температуре и длительности варки, а также продолжительности тепловой обработки. При этом выход железа вдвое меньше, чем из стекла, использованного в [8], что предположительно может способствовать большему количеству магнетита, остающегося в ПС после выщелачивания.

Исследование химической устойчивости стекол составов $6Na_2O\cdot(24–x)B_2O_3\cdot70SiO_2\cdot xFe_2O_3$, где x изменяется от 2 до 10 мол. % к 3М водному раствору HCl показало, что все стекла в выбранном разрезе пригодны для получения из них насквозь проработанных пористых стекол с пористостью около 40%. Переход железа в выщелачивающий раствор замедляется при достижении концентрации введенного в стекла Fe_2O_3 – 8 мол. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-4236.2016.1).

Автор выражает благодарности – Дикой Л. Ф., Костыревой Т. Г., к.х.н. Куриленко Л. Н., Семеновой Е. А.

1. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.

2. Конон М. Ю., Столяр С. В., Дикая Л. Ф., Полякова И. Г., Дроздова И. А., Антропова Т. В. Физико-химические свойства стекол системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3 в разрезе 8 Na_2O/70 SiO_2 // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 160–166.

3. Конон М. Ю., Столяр С. В., Полякова И. Г., Дроздова И. А., Куриленко Л. Н. Фазовое разделение в стеклах системы $(8–x)Na_2O\cdot xFe_2O_3\cdot22B_2O_3\cdot70SiO_2$ // Физ. и хим. стекла. 2016. Т. 42. № 6. С. 819-823.

4. Конон М. Ю., Столяр С. В., Дроздова И. А., Полякова И. Г., Дикая Л. Ф. Ликвационная структура и свойства стекол системы $(16–x)Na_2O\cdot14B_2O_3\cdot70SiO_2\cdot xFe_2O_3$ // Физ. и хим. стекла. 2017. Т. 43. № 5. С. 446-453.

5. Антропова, Т. В. Технология пористых стекол и перспективы их применения для биохимического анализа / В кн.: Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине. Шевченко В. Я. И др.– СПб.: Химиздат, 2015. – 368 с. – с. 285 – 313.

6. Konon, M., Antropova, T., Kostyreva, T., Drozdova, I., Polyakova, I. Leaching of the Phase-Separated Glasses in Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3 System // Chemical Technology. 2016. V. 67. N 1. P. 7–12.

7. Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф. Влияние состава и температуры тепловой обработки пористых стекол на их структуру и светопропускание в видимой спектральной области // Физ. и хим. стекла. – 2009. – Т. 35. – № 6. – С. 755-766.

8. Пшенко О. А. Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков на их основе: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Пшенко Ольга Андреевна. – Санкт-Петербург., 2017. – 212 с.

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ ДОБАВКИ АРГОНА НА КИНЕТИКУ И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЕ

Коняев И.В.

Россия, Воронежский Государственный Университет, www.450_asd@mail.ru

В работе представлено исследование влияния газовой добавки аргона на кинетику травления $LiTaO_3$ во фторсодержащей плазме на основе SF_6, а также анализ структурных изменений, связанных с воздействием ионной составляющей Ar^+ на поверхность. Процессы плазменного травления образцов проводились на установке Corial D250 с термостатическим реактором диодного типа, позволяющим поддерживать температуру с точностью ±1°С. Морфология поверхности оценивалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на SOLVER P47 (NT-MDT, Россия) совместно с ЦКПНО ВГУ.

Метод введения контролируемых газовых добавок является гибким инструментом контроля кинетических параметров плазменного травления. В серии проведенных экспериментов было установлено, что газовая добавка аргона приводит к увеличению скорости травления ~ 30% при объемной доле 40-50% в смеси с SF_6.

Качество поверхности оказывает ключевое влияние как на особенности проведения технологических операций при производстве, так и на выходные характеристики готовых приборов электроники. В связи с этим вопрос, касаемый анализа структурных дефектов поверхности при плазменной обработке, является крайне важным.

В качестве эталонного образца при анализе качества поверхности использовались исходный полированный образец танталата лития, значение шероховатости для которых составляло около 2 нм.

На рисунках 1 (а, б) представлены АСМ изображения поверхности танталата лития после травления.

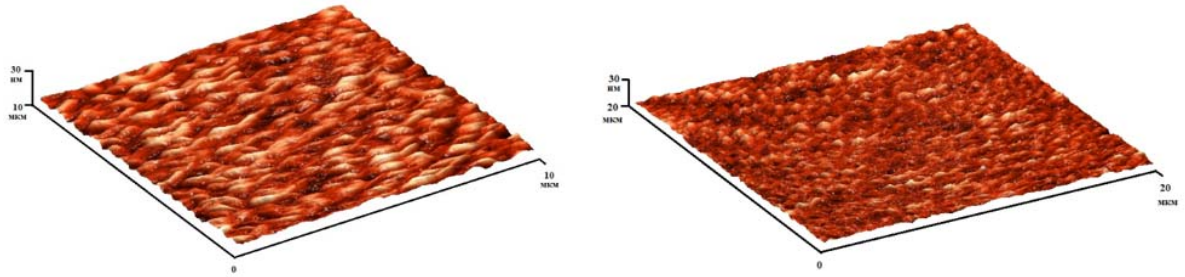


Рис. 1. АСМ изображения поверхности $LiTaO_3$ после травления в плазме W=250 Вт, P=210 Па: а) SF_6:Ar=5:1; б) SF_6:Ar=1:1

Анализ морфологии поверхности, после процесса травления на глубину 1 мкм, проведенный на атомно-силовом микроскопе, показал незначительное, на уровне статистической погрешности, увеличение средних значений шероховатости до значений 22-26 нм. Тогда как для аналогичного режима без аргоновой добавки было получено значение 20,9 нм. При этом какой-либо ярко выраженной зависимости от объемной доли добавки аргона обнаружено не было. Данные результаты, по-видимому, связаны с рядом факторов, характеризующих конкретный технологический режим

травления. Прежде всего, следует учесть достаточно высокие значения давлений, используемые при травлении, что в свою очередь сказывается на энергии ионов, бомбардирующих поверхность. Данный фактор делает процесс травления менее дефектным. Вторым фактором является образование твердого продукта реакции LiF. При этом поверхность подвергается ионной бомбардировке лишь на начальном этапе, до образования сплошного слоя фторида лития. После чего процесс воздействия ионами Ar^+, вероятно, не происходит.

Таким образом, можно с уверенностью отметить, что процесс плазменной обработки с добавлением аргона позволяет достигнуть более высоких скоростей травления, сохраняя достаточно высокое качество морфологии поверхности. Полученные результаты шероховатости можно считать вполне приемлемыми для технологии производства приборов микросистемной техники и функциональной электроники.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Бормонтову Евгению Николаевичу и консультанту кандидату технических наук Дикареву Юрию Ивановичу за помощь в подготовке материалов работы.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Кутузова В.Е.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, valeriagubareva@mail.ru

Разработка простого и воспроизводимого подхода для получения наноструктурированного диоксида циркония имеет большое значение для расширения границ его применимости. Известно, что размер частиц и их форма оказывают большое влияние на конечные характеристики материалов. Эффективным способом уменьшения агломерации прекурсоров в процессе золь-гель синтеза является создание пространственных ограничений для конденсации частиц путем введения поверхностно-активных веществ (ПАВ) – соединений, которые снижают поверхностное натяжение между жидкостью и твердым веществом.

Механизм действия поверхностно-активных веществ на формирование первичных агрегатов в коллоидных системах различен, и определяется химической природой молекул. Несмотря на то, что определяющая особенность строения молекул ПАВ – это амфифильность, они могут составлять множество комбинаций, исходя из типа, количества, а также размера функциональных групп. Важнейшая классификация ПАВ подразумевает деление их в соответствии с полярной гидрофильной группой на анионные, катионные, неионогенные и амфотерные соединения. При выборе поверхностно-активных веществ в данной работе, с учетом специфики синтезируемой системы Yb-TZP, решающими факторами стали строение и длина цепи ПАВ, их pH, температуры разложения, критические концентрации мицеллообразования ($К_{км}$), а также величина гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ).

Целью данной работы является изучение формирования различной структурированности порошков на основе диоксида циркония за счет использования поверхностно-активных веществ разных типов в процессе золь-гель синтеза.

В работе рассмотрены условия введения структурообразующих добавок – триацетата глицерина (ТАГ), гидроксида тетраэтиламмония (ТЭАН), полиакриловой кислоты (ПАК) и поливинилпирролидона (ПВП) в золь-гель синтез прекурсоров модельной системы Yb-TZP.

Для исследования формирования структурированности образцов Yb-TZP в ряду превращений прекурсор—кристаллический твердый раствор использовались методы рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции – десорбции азота и электронной микроскопии. Элементный состав нанопорошков, полученных после термообработки ксерогелей, определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

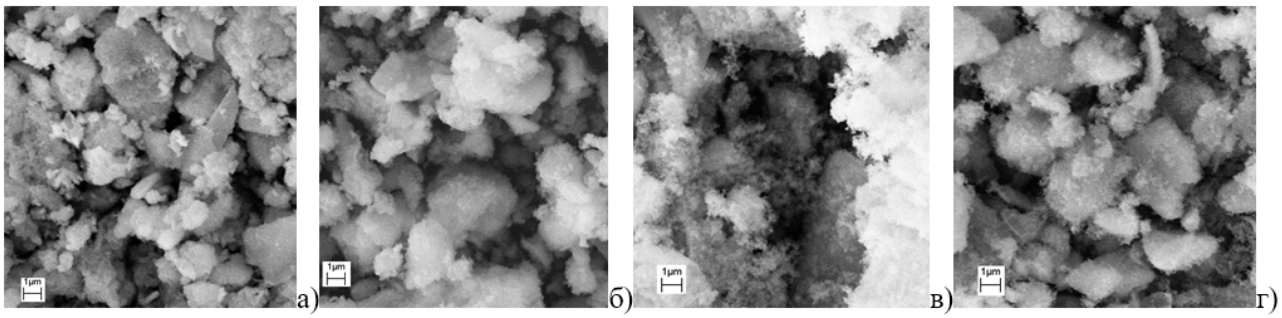


Рис.1. Морфология порошков (Т=750˚С): а) ПВП, б) ТЭАН, в) ПАК, г) ТАГ

Использование разных структурообразующих добавок влияло на условия осаждения, значительно варьировалось время фильтрования, так, например, для системы с добавкой ПАК составляло 20 мин, с добавкой ПВП – 60 мин, что косвенно говорит о дисперсности частиц в гидрогелях. Показано, что прекурсоры и кристаллические твердые растворы имеют сложную размерную иерархию. Структурированность кристаллических твердых растворов наследует структурированность предшественников, которая формируется в зависимости от механизма воздействия поверхностно-активных веществ на стадиях гидролиза, нуклеации или роста частиц. Удельная поверхность в полученных порошках после термообработки при 750˚С варьируется от 28 $м^2/г$ (ПВП) до 50 $м^2/г$ (ТЭАН). Процесс увеличения с температурой термообработки как средних размеров агломератов, так и кристаллитов в них происходит постепенно и непрерывно.

Выражаю благодарность за помощь в выполнении работы сотрудникам ИМЕТ РАН Подзоровой Л.И., Аладьеву Н.А., Коновалову А.А., Сиротинкину В.П., Фоминой А.А., Пеньковой О.И., Михайлиной Н.А., Ильичевой А.А.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕКСТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ БОРА

Лебедева И.И.

Россия, «Институт технической химии Уральского отделения РАН» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, irene.i.lebedeva@gmail.com

В настоящее время возрос интерес ученых к использованию бора в качестве энергетической добавки в составах энергетических конденсированных систем (ЭКС). Элементный бор получают в виде аморфного или кристаллического материала различной чистоты. В составах ЭКС борсодержащие компоненты могут применяться не только в виде кристаллического и аморфного бора, но и диборидов и полиборидов магния и алюминия, а также карборанов. Рядом исследователей показано, что химическая чистота порошков бора играет не маловажную роль при его воспламенении.

Целью данной работы было изучить влияние условий химической обработки порошка бора на его текстурно-морфологические свойства.

В рамках выполнения работы использовали порошок аморфного бора марки В, производства АО "УНИХИМ с ОЗ" (ТУ 2112-001-49-53-4204-2003). Порошок представляет собой смесь бора элементарного аморфной модификации, боридов магния – преимущественно додекаборида магния и небольшого количества фазы бора кристаллического β-ромбоэдрической модификации.

Химическая обработка образцов заключалась в следующем. Образцы массой 5 г помещали с 10 кратным избытком 0,1 н азотной кислота (ХЧ) и ацетонитрилом (ЧДА). Выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем фильтровали и сушили до постоянства массы.

Обработка порошка бора фторсодержащими соединениями заключалась в следующем. Образцы порошка бора массой 5 г помещали в колбу с 0,2 г фторсодержащего соединения (перфтопеларгоновая кислота или фторопласт марки 32-Л) заливали 30 мл этилацетата (ХЧ). Полученный раствор обрабатывали в течение 3 минут ультразвуковым гомогенизатором Bandelin SONOPULS HD 3100. Удаление растворителя проводили при температуре 80 оС и постоянном перемешивании до постоянства массы.

Оценка изменения морфологии частиц порошка бора до и после обработки проведена с помощью электронного сканирующего микроскопа “Hitachi S-3400N”.

Для исследования структурных изменений, происходящих в порошке бора использовали КР-спектроскопию. Спектры комбинационного рассеяния измеряли на спектрометре SENTERRA Raman microscope (Bruker, Germany) в диапазоне 400-1200 см-1.

Удельную поверхность определяли методом БЭТ. Изотермы адсорбции и десорбции азота измерялись при температуре 77 К с использованием анализатора ASAP 2020 (Micromeritics, США) после того, как образец дегазировали в вакууме при температуре 90 ° С в течение 2 часов. Исследования методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что для всех образцов порошка бора изотермы соответствуют I типу по классификации IUPAC – изотермы имеют крутой изгиб и почти горизонтальное плато – что характерно для микропористых материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00170 «Влияние модифицирования поверхности частиц алюминия и бора на физико-химические свойства энергетических конденсированных систем».

ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НОВОЙ АУСТЕНИТНОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СТАЛИ В ЛИТОМ СОСТОЯНИИ

Липанов М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, lipanov@inbox.ru

Сварка плавлением коррозионностойких аустенитных сложнолегированных сталей, содержащих в своем составе достаточно высокое количество азота (до 0.5% масс.) в равновесном состоянии, может приводить к таким проблемам, как: образование газовых пор в сварном шве (СШ) и горячих трещин, потеря легирующих элементов. Это, как правило, приводит к снижению прочности, вязкости и коррозионной стойкости сварных соединений (СС). Поэтому необходимо особое внимание уделить способам и режимам сварки, а также выбору сварочной присадки. В работе [1] были получены качественные СС стали с 0,5% N в деформируемом состоянии листового проката. На основании этих исследований были подобраны режимы сварки и сварочные присадочные материалы.

В данной работе исследовали СС из аустенитной литой стали 05Х22АГ15Н8МФЛ с 0,5% N, в качестве присадочного материала использовали полосы 3х3 мм стали 05Х22АГ15Н8МФ («свое тело») и Св-10Х20Н18М3АФС диаметром 1,2 мм (хим. состав приведен в табл.1). Сварные соединения были получены аргонодуговой сваркой неплавящимся электродом по следующим режимам: ток – 120-140 А, напряжение – 24-28 В. Разделка кромок под сварку Х-образная, по ГОСТ 14771-76.

Таблица 1. Химический состав стали 05Х22АГ15Н8МФЛ и сварочной присадки Св-10Х20Н18М3АФС

Металл	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	S	P	N
05Х22АГ15Н8МФЛ	≥0,04	15,1	0,17	21,5	8,15	1,2	≥0,4	0,005	≥0,001	0,52
Св-10Х20Н18М3АФС	0,12	3,1	0,9	20	16,2	2,8	0,8	0,007	0,015	0,24

Микротвердость основного металла (ОМ) и СС определяли по ГОСТ 9450-76 на твердомере Volpert 402MVD (нагрузка 100 г в течение 10 с). Среднее значение микротвердости в ОМ составляет 250, в зоне термического влияния ЗТВ немного выше – 258, самое высокое значение в зоне СШ – 270. Это связано с размером зерен в каждой из изученных областей

Микроструктуру СС исследовали на световом микроскопе Olympus (рис. 1). Сварка не привела к дестабилизации аустенита в ЗТВ. Микроструктура СШ состоит из тонких вытянутых дендритов. Газовых пор и трещин не обнаружено.

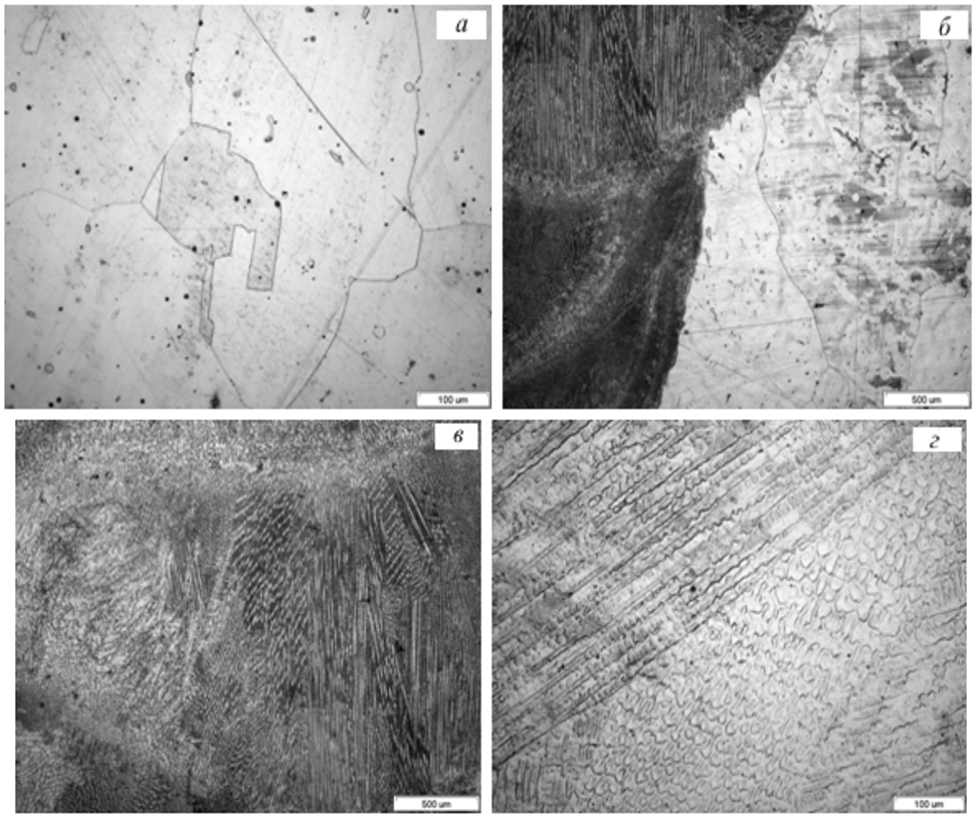


Рис. 1. Микроструктура стали 05Х22АГ15Н8МФЛ и ее сварных соединений: а – ОМ; б – линия сплавления образца с присадкой 05Х22АГ15Н8МФ; в – СШ образца с присадкой 05Х22АГ15Н8МФ; г – СШ образца с присадкой Св-10Х20Н18М3АФС.

Проведенный анализ микроструктуры и микротвердости позволяет сделать вывод, что с помощью аргонодуговой сварки неплавящимся электродом с применением указанных выше присадочных материалов, можно получить беспористые СС с аустенитной структурой, однако, для возможности рекомендации данного способа и режима сварки необходимо провести испытания механических свойств и коррозионной стойкости.

Список литературы:

1. Костина М.В., Мурадян С.О., Калинин Г.Ю, Фомина О.В., Блинова Е.Н., Костина В.С. «Структура и свойства толстолистовых сварных соединений новой аустенитной азотистой стали для работы в условиях высоких статических и знакопеременных нагрузок, коррозионной среды» // Вопросы материаловедения, 2015 № 1(81), с. 95-108.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., в.н.с. М.В. Костиной и м.н.с. В.С. Костиной.

ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ CaO-TiO2 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Лысенков А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, toxa55@bk.ru

Нитрид кремния обладает устойчивостью к кислотам, парам воды, многим расплавленным металлам: A1, Pb, Zn, Sn и др., достаточно устойчив к окислению при умеренных температурах. Это позволяет применять его в качестве основной фазы при изготовлении резцов для обработки нержавеющих сталей, цветных металлов и их сплавов. Шариковые подшипники из нитрида кремния успешно используют до 800°С, в то время как металлические - не выше 120°С [1]. Хорошие электроизолирующие свойства позволяют использовать нитрид кремния для изготовления свечей зажигания. Малая истинная плотность Si_3N_4 является дополнительным преимуществом при

использовании керамики в двигателях и, особенно, в авиационной и ракетно-космической технике [2, 3].

Получение плотноспечённой керамики на основе нитрида кремния затруднено в связи с высокой степенью его диссоциации при обжиге. Поэтому для получения плотноспечённого нитрида кремния требуются добавки, способствующие уплотнению образцов при температурах ниже температуры начала значительной диссоциации нитрида кремния. Чаще всего, для уплотнения нитридкремниевой керамики, используют оксиды алюминия, иттрия, магния и их смеси [4]. Но использование выше перечисленных тугоплавких оксидов увеличивает стоимость конечных изделий за счет высокой температуры обжига. В работах [5, 6] проведены исследования возможности использования легковлавких окисдов натрия и иттрия для получения плотной и прочной керамики на основе нитрида кремния при температурах обжига 1600-1700°С. Нами ранее также проводились исследования по применению спекающей добавки в системе CaO-Al_2O_3 эвтектического состава с температурой плавления 1597°С [7]. Полученные материалы обладали высокими прочностными характеристиками: относительная плотность до 98 %, предел прочности на изгиб до 850 МПа, предел прочности на изгиб при 1400°С до 400 МПа, микротвердость до 19 ГПа [8].

Целью данной работы являлось исследование влияния легкоплавкой спекающей добавки в системе CaO-TiO_2 эвтектического состава с температурой плавления 1454°С на свойства нитридкремниевой керамики.

В качестве исходного компонента использовали коммерчески доступный порошок нитрида кремния (ООО «Плазмотерм»). Порошок Si_3N_4 представлен хорошо закристаллизованными волокнистыми частицами нитрида кремния, со средним размером в длину около 3-4 мкм и толщиной до 200 нм (рис. 1). Содержание α-нитрида кремния не менее 95 %, удельная поверхность порошка – 9,2 $м^2$/г.

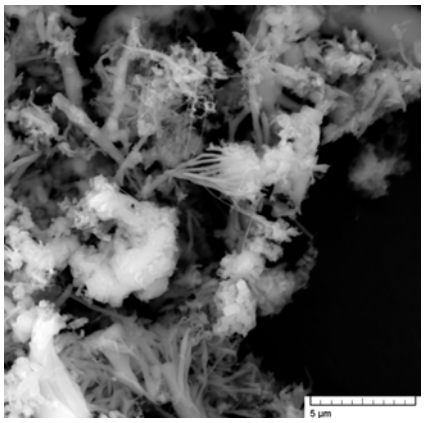


Рис. 1. Фотография микроструктуры порошка нитрида кремния

В качестве спекающей использовали добавку в системе CaO-TiO_2 эвтектического состава готовили золь-гель методом из расчета 18,9 мас. % CaO: 81,1 мас. % TiO_2. Для приготовления золя использовали алкоголят титана - тетраэтокститан$(C_2H_5O)_4Ti$ чистотой >98% фирмы “Merck”, а также изопропиловый и этиловый спирты, минеральные кислоты. Расчетное количество оксида кальция вводилось в золь в виде кислых растворов солей кальция (хлоридов или нитратов).

Порошок Si_3N_4 вводили в жидкий золь при интенсивном перемешивании исходя из заданного количества спекающей добавки (7 и 10 мас.%). Гелирование золя, содержащего гидратированные частицы CaO-TiO_2 на порошках нитрида кремния осуществлялось на воздухе, старение гелей в полученных смесях происходило при комнатной температуре. Удаление продуктов гидролиза тетраэтокститана и солей кальция из смешанного золя, нанесенных на Si_3N_4: воды, спиртов и кислот осуществляли термической обработки в муфельной печи, при 400°С (при использовании нитратов и азотной кислоты), при использовании солянокислых солей при температурах до 900°С. Формование заготовок в виде цилиндров проводили холодным одноосным двусторонним прессованием в стальной пресс-форме при давлении 100 МПа с добавлением 3 мас.% 10% водного раствора поливинилпирролидона.

Затем заготовки помещали в графитовую пресс-форму и обжигали в печи горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology, USA) в течение 30-60 мин. в среде азота в интервале температур 1500-1600°С с максимальным удельным давлением 30 МПа. Полученные керамические образцы имели форму диска диаметром 25 мм.

В результате получена керамика на основе β-Si_3N_4. Изучены прочность, твердость и микроструктура полученных керамических образцов в зависимости от содержания спекающей добавки.

Благодарность.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Ю.Ф. Каргину, всем сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00383.

Список литературы:

1. Химическая технология керамики: Учебное пособие / Под ред. И. Я. Гузмана. – Москва. – 2003. – 514 с.

2. Popp M, Sternagel R, Pfeifer W, Blug B, Meier S, Wotting G, Frasseck L (2000) Hybrid- and Ceramic Rolling Bearings with Modified Surface and Low friction Rolling Contact. In: Muller G (ed) Ceramics - Processing, Reliability, Triboloy and Wear, Euromat 99 Vol 12. Wiley VCH, Weinheim, p 449.

3. Jack KH (2000) Nitrogen Ceramics for Engine Applications. In: Hampshire S, Pomoroy MJ (eds) Nitrides and Oxynitrides, Mat Sci Forum 325-326. Trans Tech Publications, Switzerland, p 255.

4. Перевислов С.Н. Жидкофазно-спеченные материалы на основе нитрида кремния с оксидными добавками в системе MgO-Y2O3-Al2O3 // Перспективные Материалы, 10, 2013, с. 47-53.

5. Zafer Tatli, Derek P. Thompson. Low temperature densification of silicon nitride materials // Journal of the European Ceramic Society, 27, 2007, pp. 791–795.

6. Zafer Tatli, Derek P. Thompson. Low temperature densification of silicon nitride using Li2O-based surface coatings // Ceramics International, 38, 2012, pp. 15–21.

7. Yu.F. Kargin, A.S. Lysenkov, S.N. Ivicheva, V.V. Zakorzhevskii, I.P. Borovinskaya, S.V. Kutsev, K.A. Solntsev. Hot-pressed Si3N4 ceramics containing CaO-Al2O3-AlN modifying additives // Neorganicheskie Materialy, 2012, Vol. 48, No. 11, pp. 1291–1296.

8. Лысенков А.С. Получение конструкционной керамики на основе si_3n_4 с 7% добавки $cao-al_2o_3$ методом горячего прессования// 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, с. 160-161.

9. V. V. Zakorzhevskii, I. P. Borovinskaya. Combustion synthesis of silicon nitride using ultrafine silicon powders // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, v. 48, 7-8, 2009, pp. 375-380.

10. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы // Наука, 1969. 822 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТА ZSM-10

Мамедова Г.А.

Азербайджан, Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана
Институт Природных Ресурсов, gunelmamadova@mail.ru

Развитие нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств требует новых видов продуктов с высокими качественными показателями. Поэтому необходимы высокоэффективные катализаторы, в том числе и на основе цеолитов. Предприятия нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, перерабатывающие основные виды углеводородного сырья немыслимо представить без развития производства катализаторов. Путь к разработке нового поколения катализаторов лежит через производство синтетических цеолитов.

Целью данной работы явилось проведение гидротермальной обработки природного образца Нахчывана для получения адсорбента и катализатора. Так как синтетические цеолиты по своим физико-химическим свойствам превосходят природные, использовав местные ресурсы синтезирован цеолит ZSM-10, который имеет большое практическое применение в качестве катализатора и адсорбента. Использование местного природного сырья уменьшает зависимость от зарубежного сырья, что приводит к рациональному использованию природных ресурсов.

Впервые изучено структурно-химическое превращение природного образца Нахчывана в условиях гидротермальной обработки и получение на его основе цеолита ZSM-10. Необходимо отметить, что до нас цеолит ZSM-10 получали в присутствии минерализаторов, связующих,

органической среды, а нами процесс проведен при умеренных условиях, без вспомогательных компонентов и с легкостью был получен продукт гидротермального синтеза.

Природный образец был взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75–80 %. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78,5% которого составляет основной минерал – морденит, 19,5 % кварц и 2,00 % анортит. Образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°С в течение 3 суток.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори объемом 18 $см^3$, в течение 7 сут., при температуре 100^0С, концентрация термального раствора 1 N. Была изучена дегидратационная–регидратационная способность полученного цеолита ZSM-10.

Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами рентгенофазового, элементного, ИК-спектроскопического анализов и электронно-микроскопическими исследованиями.

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (CuK_α-излучение, $2\theta=20\text{-}80^0$). Электронно-микроскопические снимки были получены на микроскопе Hitachi TM-3000, увеличивающий в 50000 раз, японской фирмы Hitachi. ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolete IS-10» в диапазоне частот 400–5000 $см^{-1}$, американской фирмы Thermo Scientific. Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку диаметром 1 мм. Элементный анализ провели в аппарате «Launch of Triton XL ditution refrigerator», английской фирмы Oxford instrument. Термогравиметрический анализ образцов проводился на «Q-Дериватографе 1500-Д» венгерской фирмы МОМ в динамическом режиме в области температур 20-1000^0С. Режим съемки: скорость нагрева 10^0/мин; скорость движения бумаги 2,5 мм/мин; чувствительность ДТА, ТГ равна 500 мв; керамические тигли; эталон – Al_2O_3.

Использование природного образца Нахчывана позволяет без вспомогательных компонентов (органической среды, минерализаторов, связующих), при умеренных условиях провести процесс гидротермального синтеза цеолита типа ZSM-10.

Согласно рентгенографическому анализу цеолит ZSM-10 кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметром а = 31,20 Å, с = 7,55 Å.

Рентгенографические данные порошка синтетического цеолита ZSM-10 представлены в таблице, что хорошо согласуются с литературными данными [1].

Таблица. Рентгенографические данные синтезированного цеолита ZSM-10

Синтезированный цеолит ZSM-10			
$d_{экс}$, Å	$I_{отн}$	hkl	$d_{выч}$, Å
27,18	30	100	27,21
15,69	100	110	15,69
13,59	60	200	13,59
10,28	20	210	10,27
9,06	20	300	9,09
7,84	30	220	7,85
7,51	20	001	7,51
6,58	20	201	6,57
6,23	20	320	6,24
6,06	10	211	6,06
5,93	10	410	5,93
5,78	10	301	5,78
5,43	10	500	5,44
5,23	10	330	5,23
5,04	10	401	5,03
4,46	20	430	4,47
4,35	20	520	4,35
3,88	10	700	3,88
3,75	10	002	3,76
3,62	20	202	3,62

3,45	10	531	3,45
3,13	10	550	3,14
3,02	10	900	3,02
2,87	10	432	2,88
2,71	10	442	2,71
2,66	10	911	2,67

Методом термического анализа установлена область дегидратации, содержание воды и термостабильность цеолита ZSM-10. Дифференциальный термический анализ продукта гидротермального показал, что на кривых наблюдаются два эндотермических и один экзотермический эффекты. Потеря в массе согласно кривой ТГА составляет 11 %, что связано с потерей сорбционной и кристаллизационной воды. Анализ кривых ТГА показал, что основная потеря массы образцом происходит в интервале температур 70–500^{0}С. Наблюдаются два эндоэффекта: первый эндоэффект в интервале температур 70–170^{0}С (с максимумом 100^{0}С) с потерей в массе 9%, связан с удалением сорбционной воды, второй – в интервале температур 250–500^{0}С (с максимумом 380^{0}С) и убылью в массе 3%, связан с потерей более прочно связанной кристаллизационной воды. Экзотермический эффект при температуре 680^{0}С, по данным рентгенофазового анализа, относится к разрушению кристаллической структуры цеолита ZSM-10 и образованию кристаллического алюмосиликата – анортита. Дегидратированный при 80–600^{0}С образец полностью регидратируется в течение 48 ч, т.е. дегидратация носит обратимый характер.

Впервые на основе природного минерала Нахчывана гидротермальным методом был синтезирован цеолит ZSM-10. Установлены оптимальные условия синтеза цеолита ZSM-10. Показано, что на основе природного минерала Нахчывана гидротермальный процесс проведен без вспомогательных компонентов, при умеренных условиях и с легкостью был получен цеолит ZSM-10. Также установлено, что дегидратированный образец полученного цеолита ZSM-10 полностью регидратируется. Согласно рентгенофазовому и ИК-спектроскопическому анализам полученный цеолит отличается высокой кристалличностью и может быть использован в качестве адсорбента, катализатора.

Литература:

1. Johnson M., Oconnor D., Barnes P. and other. Cation exchange, dehydration and calculation in clinoptilolite: in Situ X-ray Diffraction and Computer Modeling. J. Phys. Chem., 2003, No.107 (4), pp.942-951. DOI: 10.1021/jp021672+

ВОЗДЕЙСТВИЕ ИНТЕНСИВНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ И ИОННЫХ ПОТОКОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ НА УСТАНОВКЕ ПФ-«ВИХРЬ»

Морозов Е.В.

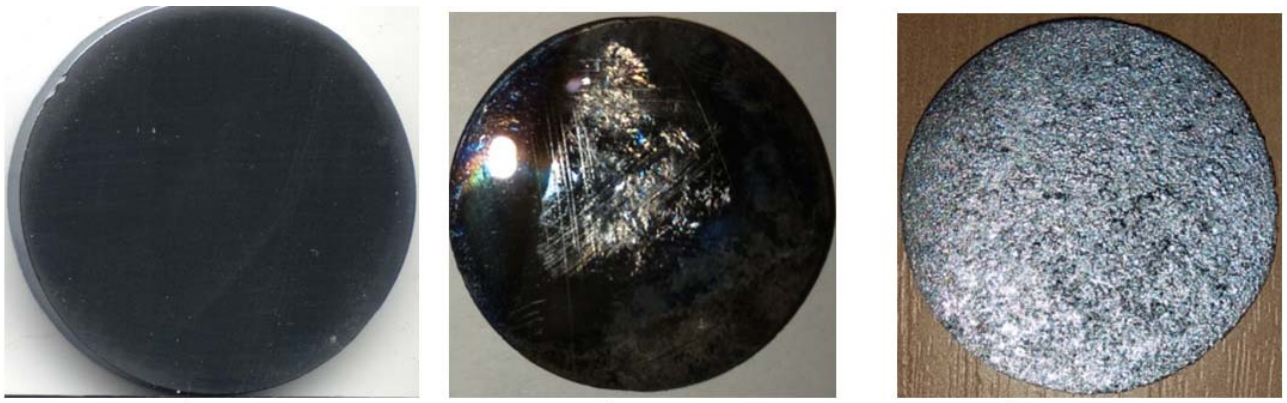
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, lieutenant@list.ru

Теоретическое и экспериментальное исследование кремния при высоком давлении представляет значительный интерес для понимания закономерностей трансформации электронной структуры при изменении межатомных расстояний в полупроводниках. Актуальность такого исследования связана с широким использованием структур на основе кремния в современной электронике и созданием новых полупроводниковых материалов стойких к различного рода внешним воздействиям.

Известно, что прохождение ударных волн (УВ) через материал приводит к изменению его структуры и свойств и проявляется как на микро-, так и на макроуровне. В первом случае на фронте УВ генерируются различные типы точечных и линейных дефектов (вакансии, пары Френкеля, дислокации, скопления дислокаций и т.п.), происходят полиморфные превращения. Во втором случае наблюдаются специфические «макро-эффекты дальнодействия». К ним относятся аномально высокий массоперенос компонентов в направлении вектора падающего потока энергии, образование центров динамического разрушения материала, разрушение задней стенки образца-мишени посредством откола и др. Генерация УВ может осуществляться при воздействии на поверхность мишени интенсивных импульсных ионных, электронных, лазерных пучков, а также лайнеров, разогнанных

при взрывах. Целью данной работы было исследование возникновения ударных волн в монокристалле кремния под воздействием ионов и плазмы, генерируемых установкой ПФ «Вихрь».

В данной работе выполнены материаловедческие эксперименты с кремниевой мишенью на установке плазменный фокус ПФ «Вихрь». В качестве рабочего газа использовался гелий. «Вихрь» способен генерировать плазму с температурой порядка 1КэВ и плотностью мощности до 10^9 — 10^{10} Вт/см2 длительностью 50-100 нс, быстрые ионы с энергией до 100 КэВ и плотностью мощности до 10^{10} — 10^{11} Вт/см^2 длительностью 10-50 нс, рентгеновское излучение. В качестве мишени использовалась круглая кремниевая пластина диаметром 29 мм, толщиной 2,65 мм (рис.1 а). Было проведено две серии экспериментов: в первой серии мишень располагалась на расстоянии 8 см от анода установки (Рис.1 б), во второй – 4 см (Рис.1 в), уменьшение расстояния до анода и увеличение энергозапаса установки дало значительный прирост плотности мощности. В первой серии было произведено 45 выстрелов, во второй - 50.



а) б) в)

Рис.1 Монокристаллическая кремниевая мишень; исходная, при 7 кВ и расстоянии 8 см до анода, при 12 кВ и расстоянии 4 см до анода.

На Рис. 1б видны полосы скольжения, которые сформировались под воздействием термических напряжений. на Рис.1в поверхность явно оплавлена.

В экспериментах контролировалась масса мишени. Убыль массы мишени в первой серии составила 0,008 г, во второй 0,019 г. По этим данным можно оценить среднюю толщину испаренного слоя за один выстрел. Основное испарение идет в области воздействия ионного пучка, так как его плотность потока энергии на порядок превышает плотность потока энергии от плазмы Проведенное в нашей работе исследование и результаты других работ говорят о сильном воздействии УВ амплитуды (10-30 ГПа) на полупроводниковые материалы в особенности на их электрофизические характеристики.

Удельное сопротивление образца измерялось четырехзондовым методом. Измерения проводились в 20 точках, равномерно разбросанных по центральной части мишени диаметром 2 см, в каждой точке измерение повторялось 10 раз. Исследования облученного образца обнаружили значительное увеличение удельного сопротивления, результат следующий: до облучения удельное сопротивление составляло 2,2±0,1 Ом·см, после обеих серий облучения, с облученной стороны оказалось 3,5±0,3 Ом·см, с тыльной – 2,8±0,3 Ом·см. В качестве погрешности даны среднеквадратичные отклонения.

Такой результат связан с генерацией дефектов фронтом УВ. Различие в удельных сопротивлениях на облученной и тыльной стороне объясняется ослаблением УВ по мере распространения вглубь мишени. После облучения значительно увеличилась неоднородность удельного сопротивления. Это связано неоднородностью воздействия УВ, так как основным генератором УВ является ионный пучок, диаметр которого 2-3 мм. Место воздействия пучка от выстрела к выстрелу хаотично менялось в области с размером ~ 2 см немного смещенной от центра мишени.

Заключение:

Исследование воздействия ионов гелия и гелиевой плазмы на монокристаллическую кремниевую мишень выявило значительное оплавление поверхности при большой плотности мощности и возникновение, полос скольжения на облучённой стороне при малой плотности

мощности, а так же значительный рост электросопротивления в результате накопления дефектов кристаллической решётки при прохождении ударных волн. Было отмечено менее значительное увеличение электросопротивления на тыльной стороне мишени, что может быть связано с ослаблением ударной волны, проходящей в материале мишени.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИОННЫХ РАСПЛАВОВ ПОЛИИОДИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

Петров А.А.

Россия, Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, basolon@gmail.com

Ионные жидкости на основе полииодидов, благодаря высокой одновременно ионной и электронной проводимости, имеют значительные перспективы применения в качестве электролитов для солнечных ячеек Гретцеля и эффективных химических источников тока. Согласно традиционным представлениям понижение температуры плавления полииодидов характерно для объёмных органических катионов, экранированных нейтральными алкильными заместителями. [1]

Удивительно, но полииодиды метиламмония (MA^+) являются гомогенными жидкостями уже при 10-20°C, что значительно меньше, чем для более крупных замещённых аммонийных катионов. Сравнительно низкие температуры плавления определены также для полииодидов формамидиния (FA^+). Выявлено наличие глубоких эвтектик для смесей состава MAI-FAI-xI_2, MAI-FABr-xI_2.

По результатам исследований, проведённых в диапазоне -60 – 70°C методами рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также визуального термического анализа построена фазовая диаграмма MAI-I_2. Идентифицированы формирующиеся при охлаждении твёрдые фазы, расшифрована структура нетипичного полииодида состава $(MA)_2I_4$, содержащего нестабильный анион $[I_4]^{2-}$. Выявлены такие аномалии фазового поведения, как склонность к высоким значениям переохлаждения (более 25°C) и образование вязко-эластичных (стеклообразных) фаз при понижении температуры.

Для жидких полииодидов MAI_x измерены температурная и концентрационная зависимости проводимости от содержания I_2 на постоянном токе. Обнаружено, что при 25°C полииодиды метиламмония имеют необычно высокое значение проводимости (>60 мСм/см), превосходящее значения проводимости при комнатной температуре для всех известных жидких полииодидов. С помощь спектроскопии комбинационного рассеяния показана значительная асимметричность иона I_3^- в жидкой фазе, возникающая вследствие образования сильных водородных связей с органическим катионом.

Кроме того, изучены химические свойства полииодидов AI_x (A = MA, FA). Так, недавно был предложен новый метод получения гибридных галогенидных перовскитов состава $APbI_3$ с использованием расплавов AI_x в качестве реагента и одновременно реакционной среды. [2] Реализованы различные вариации данного метода, как с получением плёнок непосредственно взаимодействием расплава с металлическим свинцом, так и через промежуточное образование полииодида после обработки двуслойной структуры Pb/MAI парами йода. Изготовленные данным методом светопоглащающие слои перовскита позволили создать на их основе солнечные ячейки с эффективностью более 12%.

Автор выражает благодарность научному руководителю, зав. лаб., к.х.н. Алексею Борисовичу Тарасову.

1. Kloo L. Catenated Compounds - Group 17 - Polyhalides // Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. Elsevier Ltd., 2013. Vol. 1. pp 233-249.

2. Petrov A.A. et al. A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts // Mater. Horiz. 2017. Vol. 4, № 4. pp. 625–632.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ TB-CO-CU В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ TB

Прокофьев П.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, natalik014@yandex.ru, pav3387@yandex.ru

Ранее было показано, что использование добавок гидридов редкоземельных элементов (R) [1] или интерметаллических соединений с высоким содержаний R [2] в процессе технологического цикла к базовым слаболегированным сплавам типа Nd-Fe-B является эффективным для повышения гистерезисных свойств. Была показана [3] возможность повышения гистерезисных характеристик спеченных магнитов Nd-Fe-B за счет использование гидридов соединения $Tb_3(Co,Cu)H_x$.

Целью настоящей работы является изучение структуры сплава $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ и построение изотермического сечения диаграммы Tb-Co-Cu в области существования соединения $Tb_3(Co,Cu)$.

После гомогенизирующего отжига сплав изучался методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что сплав обладает не однофазной структурой, представленной регулярными включениями глобулярной и лепестковой формы. По данным локального анализа определен стехиометрический и химический состав, присутствующих фаз-включений. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что в присутствующих фазах-включениях сохраняется тип кристаллической решетки при частичном замещении Co/Cu. Проведены измерения магнитных свойств сплава $Tb_3(Co,Cu)$ в интервале температур 4,2 – 300К. Определены температуры магнитных превращений для присутствующих структурных составляющих. По данным магнитных измерений установлено присутствие Tb в изучаемом сплаве. Сплав изучался методами ДТА. Установлено, что кристаллизация сплава начинается с выпадения первичных кристаллов TbCu. Дальнейшая кристаллизация сплава происходит по механизмам перитектических реакций. На основании РФА, ДТА и сканирующей электронной микроскопии построено изотермическое сечение диаграммы Tb-Co-Cu при 600°С в области существования соединения $Tb_3(Co,Cu)$ (рисунок 1).

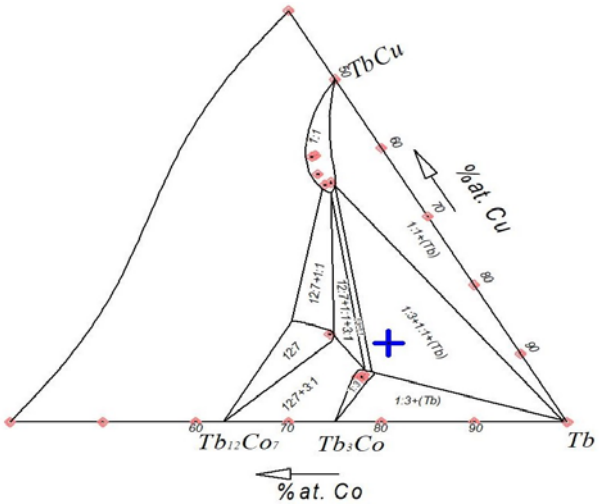


Рисунок 1. Изотермическое сечение системы Tb-Co-Cu при 600°С

1 Исследована микроструктура сплава методами оптической микроскопии, определен локальный химический состав присутствующих фаз. Определены концентрационные пределы растворимостей Co/Cu в присутствующих фазах.

2 Проведен рентгеноструктурный анализ сплава с применением программного обеспечения PowderCell. В сплаве присутствуют фазы $Tb_3(Co, Cu)$, Tb(Co,Cu), $Tb_{12}(Co,Cu)_7$, не претерпевающие изменения кристаллической решетки при растворении Co/Cu в указанных концентрационных диапазонах.

3 Изучена температурная зависимость намагниченности образца сплава в интервале температур 4,2-300К. Установлено присутствие Tb в сплаве. Определены температуры магнитных превращений присутствующих фаз.

4 Построенное изотермическое сечение системы Tb-Co-Cu при 600°С. Описаны стадии кристаллизации сплава на основании ДТА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение №. 14.616.21.0093 (уникальный идентификационный номер RFMEFI61618X0093) и Министерства образования, молодежи и спорта Чешской Республики, № проекта. LTARF1803. Работа проводилась в рамках государственного задания Федерального агентства по научным организациям (тема № *007-00129-18-00*).

Соавторы: Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Лукин А.А., Кошкидько Ю.С.

Список литературы:

1. А.А. Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Клюева Н.Е., Скотницева К. Ж. 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. Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Koshkid`ko Y.S., Cwik J., Skotnicova K., Cegan T., Prokof`ev P.A., Drulis H., Hackemer A. Structure and phase composition of $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ alloys for efficient additions to Nd-Fe-B sintered magnets, METAL 2017 - 26th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings Volume 2017-January, 2017, Pages 1775-1781.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ РЯДА ШЕЕЛИТА ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рядун А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ryadunalexey@mail.ru

Востребованность сцинтилляционных кристаллов в различных областях их практического применения стимулирует поиск новых материалов, отвечающих современным требованиям. В последнее время активно изучается возможность использования кристаллов вольфраматов и молибдатов в качестве сцинтилляционных материалов [1-3] благодаря их химической, термической и радиационной стойкости и хорошей технологичности. Другими перспективными сцинтилляционными материалами являются кристаллы трибората лития и бета бората бария [4].

Актуальность исследований особенностей вхождения ионов переходных металлов в структуру оксидных кристаллов в настоящее время также связана с разработкой оптических активных сред на основе новых типов оксидных кристаллов, легированных ионами переходных металлов для решения современных задач в медицине, космических исследованиях, ядерных программах и т.д.

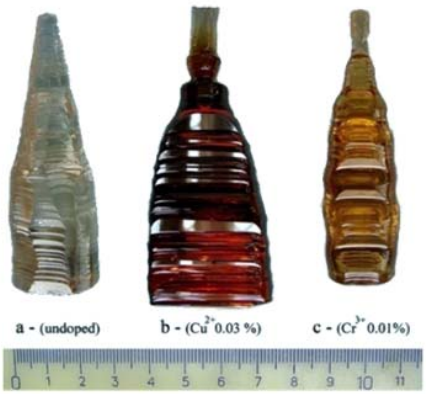


Рис. 1. Внешний вид кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}MoO_4$

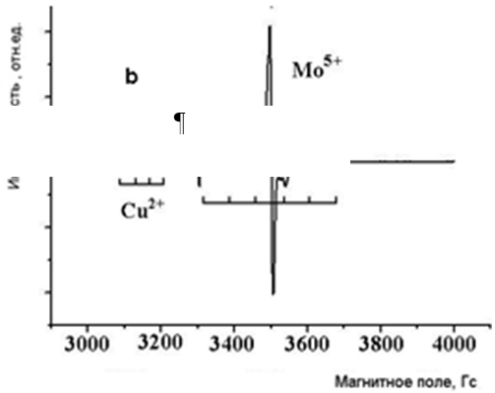


Рис.2. Спектр ЭПР при 77К кристалла Li2-2xZn2+x(MoO4)3, активированного ионами меди и отожженного в CO2 атмосфере после УФ фотовозбуждения

В настоящей работе проведены комплексные исследования влияния примесных ионов переходных металлов на люминесцентные свойства следующих оксидных кристаллов: $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$, $ZnWO_4$, $NaBi(MoO_4)_2$, $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, Pb_2WO_4 и LiB_3O_5.

Для кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ определены структурное положение и электронное состояние исследуемых ионов переходных металлов (Cu^{2+} Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}) на основании данных ЭПР. Наблюдаемое различие в ширине линий в спектрах ЭПР ионов меди в кристаллах $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ и неэквидистантность расщеплений в СТС вблизи главных значений *A*- и *g*-тензоров обусловлены влиянием катионных вакансий, расположенных на разных расстояниях от ионов меди. Аналогичное влияние катионных вакансий обнаружено и в спектрах ЭПР ионов Fe^{3+}.

Для кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ показано, что зарядовая компенсация может осуществляться катионными вакансиями.

При 300K беспримесные кристаллы $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ обладают люминесценцией с λ = 388нм с уникально короткими временами жизни, спад которой описывается двухэкспоненциальной зависимостью с τ_1 = 2нс и τ_2 = 6нс. При активировании кристаллов ионами переходных металлов наблюдается люминесценция с λ=560 нм. Причем интенсивность этой люминесценции зависит от концентрации и от зарядового состояния иона переходного металла. Установлено, что наблюдаемая люминесценция на λ = 560нм обусловлена катионными вакансиями.

В результате восстановительного отжига кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$, активированных ионами меди и церия происходит образование кислородных вакансий преимущественно в позиции кислорода, соединяющего ион молибдена и лития, в результате ион молибдена приобретает зарядовое состояние Mo^{5+}.

В процессах релаксации возбужденного состояния Mo^{5+} в отожженных кристаллах $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ активно принимают участие примесные ионы церия и меди. При фотовозбуждении обнаружены эффекты насыщения и кросс-релаксации в спектрах ЭПР Mo^{5+}. В запрещенной зоне ионы меди Cu^{2+} имеют уровни энергии ниже, чем Mo^{5+}, а ионы церия Ce^{3+} имеют уровни энергии выше, чем Mo^{5+}.

Для кристаллов $ZnWO_4$ и $NaBi(MoO_4)_2$, активированных ионами гадолиния, показано, что ионы гадолиния входят в структуру исследуемых кристаллов в зарядовом состоянии Gd^{3+}, S = 7/2 и не влияют на люминесцентные характеристики кристаллов. Ионы Gd^{3+} в кристалле $ZnWO_4$ занимают положение цинка. Предполагается, что ионы Gd^{3+} в кристалле $NaBi(MoO_4)_2$ занимают позицию висмута.

Исследования кристаллов LiB_3O_5 показали возможность вхождения в структуру примесных атомов углерода, молибдена и меди. Для ионов меди рассчитаны параметры спин-гамильтониана и определено положение в структуре кристалла – тетраэдрическая позиция иона лития с расстоянием до атомов кислорода, соответствующим длине связи медь – кислород (r≈2A). Отсутствие спектров ЭПР в необлученных кристаллах при вхождении примеси углерода говорит о том, что при замещении бора на углерод для компенсации заряда происходит образование одной литиевой вакансии.

При облучении высокоэнергетичными электронами в ростовых кристаллах и кристаллах, использованных в качестве лазерных элементов, образуется однотипный набор радиационных дефектов, концентрация которых в лазерных элементах оказалась на порядок выше. При облучении электронами образуются три типа стабильных радиационных центра: электронный центр B^{2+}, межузельный кислород O^- и дырочный кислородный центр O^- вблизи примеси углерода.

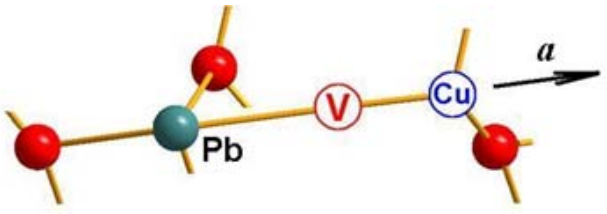


Рис.3. Предполагаемая структура дефекта, включающего ион меди Cu2+. V – кислородная вакансия

Образующийся при вхождении примеси меди в структуру кристалла Pb_2MoO_5 дефект имеет одно выделенное направление, соответствующее направлению линейной конфигурации связей Pb-O-Mo. Наблюдаемое сверхтонкое расщепление на одном атоме свинца дает основание предположить, что ион меди замещает в структуре кристалла ион молибдена. Для компенсации заряда и объяснения параметров СТС на меди нужно предположить, что в линейной конфигурации Pb-O-Mo при замещении иона молибдена на ион меди образуется кислородная вакансия между ионом меди и ионом свинца, а свинец находится в зарядовом состоянии Pb^{4+}. Данные о структуре дефекта, образующегося при вхождении примеси меди в кристалл Pb_2MoO_5, а также отсутствие данных о наличие объемных включений в снимках электронной микроскопии, позволяют сделать вывод, что наблюдаемое рассеяние света перпендикулярно оси ***a*** является коллективным эффектом от вхождения двух и четырех валентных ионов, замещающих молибден в линейной конфигурации Pb-O-Mo.

Исследования кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ позволили определить зарядовое состояние и структурное положение примесных ионов меди. Обнаружено, что для беспримесного кристалла $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ наблюдается люминесценция с максимумом на длине волны 520 нм, интенсивность которой растет с понижением температуры. Установлено, что допирование кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ ионами меди приводит к увеличению интенсивности люминесценции на 520 нм. Предполагается, что за люминесценцию ответственны катионные вакансии, обеспечивающие зарядовую компенсацию при замещении ионов лития на ионы меди Cu^{2+}.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-00024_мол_а «Влияние собственных дефектов и примесных ионов переходных металлов на свойства оксидных кристаллов перспективных для использования в качестве лазерных и сцинтилляционных материалов.»

1. Kapusta M., Balcerzyk M., Moszynski M., Pawelke J. // Nucl. Instr. And Meth. – 1999. – A421. – P. 610-613.

2. Zhu. R. // Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. of the Intern. Conference “SCIN 97”. – Shanghai, China, –1997. – P.73.

3. Xue L., Wang Y., Lv P., Chen D., Lin Z., Liang J., Huang F., Xie Z. // Cryst. Growth Design. – 2009. – 9. – P. 914 – 920.

4. Портников А.В, Огородников И.Н., Кудяков С.В, Кружалов А.В., Вотяков С.Л. // ФТТ. – 1997. -39. С.1380.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ

Семке А.П

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, anna.poltoranina@yandex.ru

Развитие промышленности приводит к значительному накоплению различных отходов, хранящихся в отвалах, хвостохранилищах и шлаконакопителях, что представляет серьезную экологическую опасность. Особенно актуальными являются вопросы утилизации крупнотоннажных отходов, например, масса хвостов переработки при производстве 1 тонны меди достигает 5-6 тонн, а при производстве никеля из окисленных руд почти 100 тонн. К крупнотоннажному техногенному сырью относятся отходы обогащения медно-цинковой руды (отход МЦР) и отход производства ферросплавов [1-4]. Перспективным направлением использования, которых можно рассматривать производство пористых заполнителей. При этом технология получения пористого заполнителя, типа гранулированного пеностекла, является сложным и энергозатратным процессом. Актуальным является разработка технологических решений, позволяющих снизить энергоемкость данного процесса.

Цель работы - разработать состав для получения пористого заполнителя на основе двух отходов по одностадийной технологии, при температуре, не превышающей 350 ^{o}C.

В качестве объекта исследования выбран отход обогащения бедных сульфидных медно-цинковых руд Жезказганского месторождения Казахстана. По внешнему виду отходы представляют собой мелкозернистую пробу светло-бежевого цвета. По химическому составу отходы относятся к кремнеземсодержащим (SiO_2 порядка 68 мас. %), содержат Al_2O_3 в количестве 17 ± 0,5 %, Fe_2O_3 – 3,5± 0,5 %, а также оксиды щелочных и щелочноземельных металлов до 10 %. По дисперсности отход на 90 % представлен частицами с размером менее 55 мкм, при этом 50 % зерен имеют размер менее 10 мкм. В качестве второго отхода рассмотрен микрокремнезем «Братского завода ферросплавов», который также отличается высокой дисперсностью, средний размер частиц 0,2 мкм и имеет высокое содержание кремнезема. Высокая дисперсность отходов является положительным фактором для одностадийного способа получения пористого заполнителя.

Для синтеза заполнителя готовилась смесь, состоящая из гидроксида натрия и отходов, химический состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав компонентов

Материал	Содержание оксидов, в мас. %										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	TiO_2	SO_3	C

отход	68,38	17,04	3,81	3,02	1,79	3,49	1,65	0,14	0,5	0,18	-
микро-кремнезем	91,7	0,73	0,4	0,46	1,02	0,41	0,36	-	-	-	4,92
NaOH	-	-	-	-	-	76,34	-	-	-	-	-

При смешивании компонентов в определённой последовательности и соотношении получается пластичная масса, из которой достаточно легко формуются гранулы заданных размеров. Последующая термообработка гранул при температуре 300 ºС позволяет получить пористый материал. В зависимости от содержания в составе исходной смеси щелочи и соотношения отходов гранулы обладают различным коэффициентом вспенивания и соответственно значением кажущейся плотности, что отражено в таблице 2.

Таблица 2 Состав шихты и характеристика материала

№ состава	Компонентный состав исходной смеси, мас. %			Коэффициент вспенивания, %	Кажущаяся плотность, кг/м^3
	гидроксид натрия	микрокремнезем	отход		
1	25	53	22	80	243
2	17	43	40	30	373
3	21	49	30	20	636

Установлено, что с увеличением в составе смеси отхода с 22 до 40 мас. % коэффициент вспенивания сначала увеличивается, а затем уменьшается. Минимальное значение плотности имеет образец с 20 % отхода и 49 % микрокремнезема. Влияние содержания щелочи проявляется в увеличении коэффициента вспенивания с ростом гидроксида натрия. Однако образец с низкой плотностью (243 кг/м^3) имеет низкую водостойкость. Поэтому было решено вводить в исходную композицию дополнительный компонент в виде оксида кальция, что должно способствовать образованию водостойких кальцийсодержащих силикатов. Количество оксида кальция изменяли от 4 до 8 мас. %

Установлено, что минимальную плотность имеют образцы, содержащие 22 % отхода МЦР и 17 % гидроксида натрия с количеством оксида кальция 4 %. При этом водопоглощение образцов не превышало 5 % по объему, и повысилась их водостойкость.

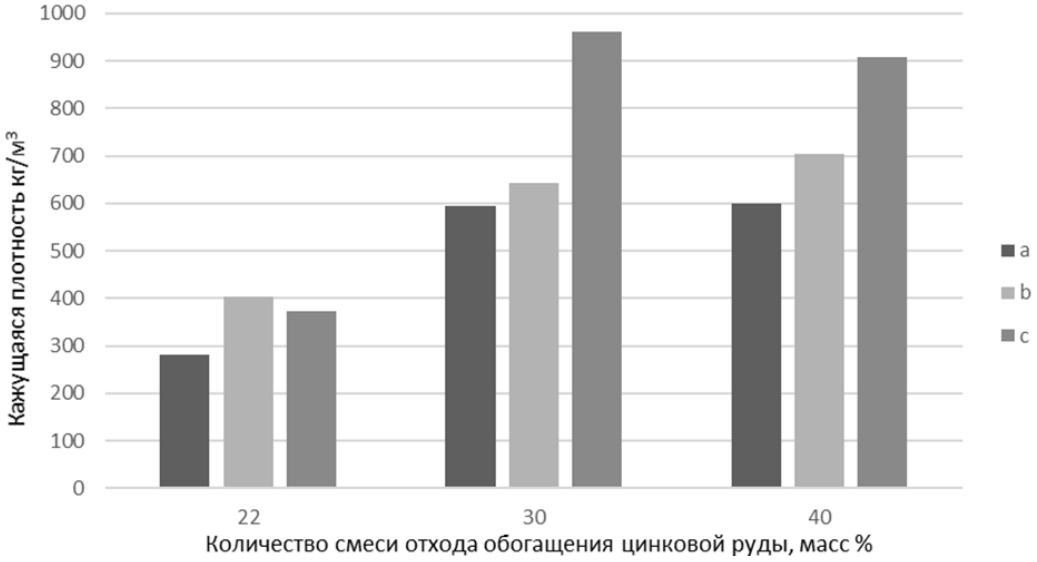


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности образцов от количества в смеси отхода и CaO:
a – 4 % CaO; b – 6 % CaO; c – 8 % CaO.

Таким образом, используя высокодисперсное техногенное сырье в виде микрокремнезема и отхода обогащения медно-цинковой руды, с добавлением гидроксида натрия и оксида кальция, в количестве 4 мас. %, можно получить пористый заполнитель при температуре 350 ºС. Такое технологическое решение можно отнести к «зеленым» технологиям, так как с одной стороны

исходным сырьем являются много тоннажные отходы, которые необходимо утилизировать. С другой стороны, способ получения пористого материала предусматривает низкие температуры, что позволяет снизать энергозатраты и выбросы углекислого газа при производстве.

Выражаю благодарность за содействие и помощь при проведении научно-исследовательских работ научному руководителю Казьминой О.В.

Список литературы:

1. Abd Rashid, R.Z., Mohd Salleh, H., Ani M.H., Yunus, N.A., Akiyama T., Purwanto H. Reduction of low grade iron ore pellet using palm kernel shell // Renewable Energy. – 2014. – № 63. – P. 617 – 623.

2. Adiansyah J.S., Rosano M., Vink S., Keir G. A framework for a sustainable approach to mine tailings management: Disposal strategies // Journal of Cleaner Production. – 2015. – № 108. – P. 1050 – 1062.

3. Alani A., MacMullen J., Telik O., Zhang Z.Y. Investigation into the thermal performance of recycled glass screed for construction purposes // Construction and Building Materials. – 2012. – № 29. – P. 527 – 532.

4. Ali M.M., Agarwal S.K., Pahuja A. Potentials of copper slag utilisation in the manufacture of ordinary Portland cement // Advances in Cement Research. – 2013. – № 25. – P. 208 – 216

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КСЕНОНА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТОДОМ ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Сергеева М.С.

Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, sergeeva.m.s@rambler.ru

Ксенон встречается в небольших следах в атмосфере Земли около 0.087 ppm. Таким образом, ксенон производится в небольшом масштабе путем фракционированной дистилляции жидкого воздуха. Из-за своего низкого содержания ксенон намного дороже других благородных газов. Природный газ содержит на четыре порядка больше ксенона чем атмосфера. Следовательно, извлечение из него является приоритетным направлением. Ксенон выделяется из природного газа в процессе криогенного разделения и низкотемпературной сорбции. Недостатки этих методов: низкая эффективность газового разделения и сложность аппаратурного оформления.

В процессе направленной газогидратной кристаллизации давление диссоциации газового гидрата ксенона ниже чем давление диссоциации основного компонента (метан), таким образом ксенон будет концентрироваться в гидратной фазе, а метан будет концентрироваться в газовой фазе. Поэтому метод направленной газогидратной кристаллизации может быть использован для извлечения ксенона из природного газа. Для оптимизации условий гидратообразования был выбран метод математического моделирования. Для моделирования были выбраны различные газовые смеси, приближенные к составу природного газа (CH_4=94.85%; H_2S=2.5%; CO_2=2.5%; Xe=0.15%). Ксенон является хорошим гидратообразующим газом в связи с низким давлением диссоциации, что будет способствовать его концентрированию.

Получена линейная зависимость абсолютного коэффициента распределения ксенона от его доли в газовом гидрате. Было обнаружено, что абсолютный коэффициент распределения существенно зависит от состава газовой смеси и слабо зависит от условий гидратообразования (изменения давления смеси и концентрации газов). Были получены оптимальные условия для гидратообразования. Преимущества газогидратной кристаллизации: низкое энергопотребление, процесс газогидратной кристаллизации при 0 °C, высокий коэффициент разделения, высокая вместимость газа из-за структуры газовых гидратов.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ РЯДА K3H(SO4)2-Rb3H(SO4)2

Тимаков И.С.

Россия, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, selos93@mail.ru

Актуальность. Большое количество кислых солей однозарядных катионов являются перспективными протонными проводниками и привлекают внимание исследователей наряду с

другими ионпроводящими соединениями. К этой группе относятся соединения с общей формулой $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2}$ (где M = K, Rb, Cs, NH_4; AO_4 = SO_4, SeO_4, PO_4). Их отличительной особенностью являются структурные фазовые переходы при повышенных температурах, предшествующих плавлению. При фазовом переходе значения проводимости σ в данных кристаллах существенно увеличиваются и достигают величин, сопоставимых с проводимостью в расплаве, а само соединение по агрегатному состоянию остается твердым.

Сочетание свойств высокой протонной проводимости ($\sigma \approx 10^{-3}$ Ом-^{1}см$^{-1}$) в твердом агрегатном состоянии при умеренных температурах (140–230°C) привлекает внимание к указанному семейству кристаллов с точки зрения возможности использования их в качестве материалов для протон-обменных мембран топливных элементов.

Цель. Изучение фазовых равновесий в сечении $K_3H(SO_4)_2$–$Rb_3H(SO_4)_2$–H_2O четырехкомпонентной системы K_2SO_4–Rb_2SO_4–H_2SO_4–H_2O и определение условий получения сложных гидросульфатов рубидия - калия в виде крупных монокристаллов, пригодных для дальнейшего исследования их физико-химических свойств.

Эксперимент. Кристаллизации готовили с изменением соотношения K:Rb в растворе от 1:9 до 9:1 при фиксированном содержании серной кислоты равном 35 и 47% моль.

При содержании серной кислоты, равном 35% мольн., выявлено две области кристаллизации: область кристаллизации твердого раствора $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ и довольно широкая область кристаллизации твердого раствора $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$.

Кристаллизация монокристаллов $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ происходит из растворов с содержанием калия равным или превышающим содержание рубидия. Это обуславливает приближение параметров решетки, определенных по результатам РФА, к параметрам кристалла K_2SO_4 по мере увеличения содержания в растворе калия.

Твердый раствор $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ на основе структуры $Rb_3H(SO_4)_2$ кристаллизуется в области соотношений K:Rb от 1:9 до 3:7. Кристаллизация монокристаллов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ из растворов с большим содержанием рубидия обуславливает близость параметров решетки, определенных по результатам РФА к параметрам кристалла $Rb_3H(SO_4)_2$.

При повышении содержания серной кислоты до 47% мольн., также выявлено две области кристаллизации: область кристаллизации твердого раствора $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ на основе структуры $K_3H(SO_4)_2$ и область кристаллизации новой фазы неизвестного состава.

Твёрдый раствор $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ на основе структуры $K_3H(SO_4)_2$ кристаллизуется в области соотношений K:Rb от 9:1 до 6:4.

Образование твердых растворов дополнительно подтверждено с использованием метода энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

С использованием результатов фазового анализа равновесных монокристаллов в исследованных сечениях и литературных данных, удалось разграничить области кристаллизации различных кислых солей в данной системе и наглядно визуализировать эти области (рисунок 1). Полученные результаты позволяют надежно определить условия воспроизводимого роста качественных монокристаллических образцов.

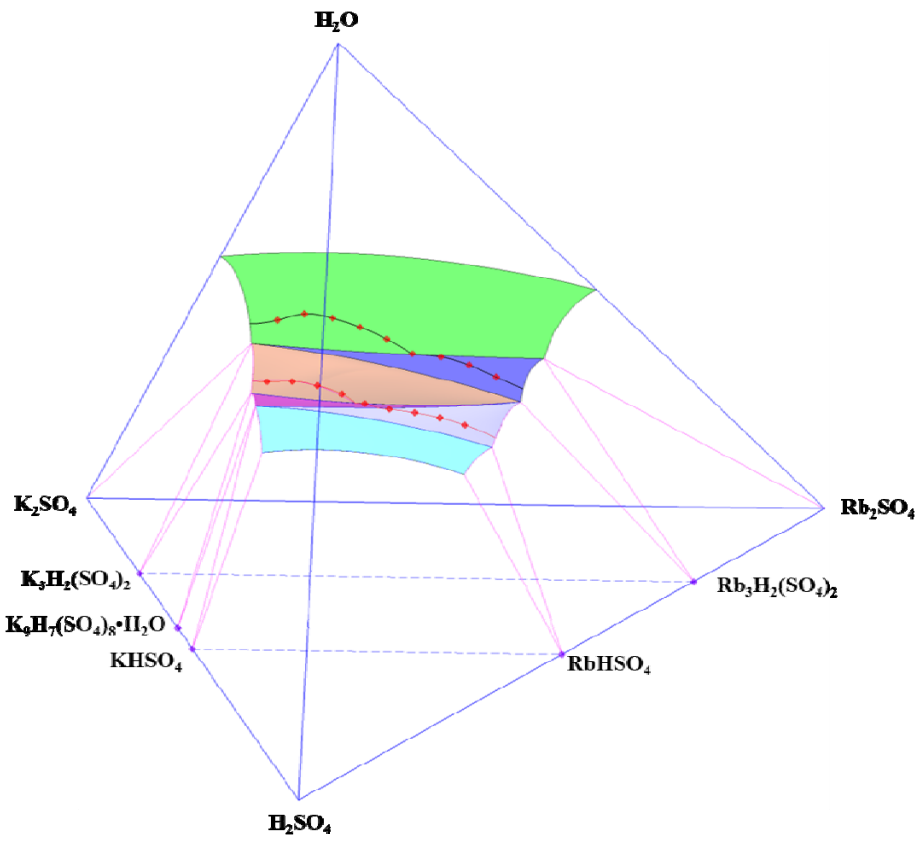


Рис. 1. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы K_2SO_4–Rb_2SO_4–H_2SO_4–H_2O.

Выводы.

- В изотермических условиях (при 25°C) исследованы фазовые равновесия в сечении $K_3H(SO_4)_2$–$Rb_3H(SO_4)_2$–H_2O.
- Выявлено две области кристаллизации: область кристаллизации твердого раствора $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ и довольно широкая область кристаллизации твердого раствора $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$.
- Выявлены зависимости равновесий насыщенных растворов от исходных условий приготовления.
- Определены условия получения крупных монокристаллов сложных кислых сульфатов рубидия - калия.
- Выявлена область кристаллизации новой фазы неизвестного состава.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 2.2 Исследования процессов образования кристаллических материалов, их дефектной структуры и свойств, в том числе под влиянием внешних воздействий.

Экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект № RFMEFI62114X0005).

Выражается благодарность за помощь в работе Коморникову В.А., Гребеневу В.В. и Зайнуллину О.Б. (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН); Ксенофонтову Д.А. (МГУ им. Ломоносова, Геологический факультет); Андреев П.В. (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского).

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ИЗ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ: РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ

Фатеев С.А.

Россия, МГУ университет имени М.В. Ломоносова, saf1al@yandex.ru

Гибридные органо-неорганические перовскиты ABX_3 ($A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$; B = Pb, Sn; X = I, Br, Cl) положили начало развитию нового класса фотовольтаических устройств – перовскитных солнечных элементов, эффективность которых с момента создания первых прототипов в 2009 году возросла с 3,8% до 22,7% в 2017 году.

Несмотря на то, что плёнки перовскита, как правило, получают из апротонных растворителей: диметилсульфоксида (ДМСО), диметилформамида (ДМФА) и гамма-бутиролактона (ГБЛ), в литературе до сих пор не проведено систематическое исследование процессов кристаллизации гибридных перовскитов из данных растворителей.

В данной работе нами был исследован процесс кристаллизации перовскита наиболее технологически релевантных растворителей: ДМСО, ДМФА и ГБЛ. Так, для растворов в ДМФА, содержащих прекурсоры перовскита PbI_2 и MAI (MA – катион метиламмония), было обнаружено, что при удалении растворителя, кристаллизуется три типа кристаллосольватов: $(MA)_2(DMF)_2Pb_3I_8$, $(MA)_2(DMF)_2Pb_2I_6$ и $(MA)_3(DMF)PbI_5$ в зависимости от соотношения прекурсоров, а образующийся при их разложении перовскит наследует морфологию предшествующей фазы [1].

Впервые подтверждено существование образование кристаллосольватов при кристаллизации перовскита из ГБЛ, расшифрована структура трёх таких соединений (рис. 1). Одно из которых имеет состав $(MA)_2(DMF)_2Pb_3I_8$, и структуру идентичную аналогичному аддукту с ДМФА, а структура двух других интермедиатов построена из кластерных анионов $[Pb_{18}I_{44}]^{8-}$. Установлено влияние соотношения MAI/PbI_2 в растворе ГБЛ на тип образующихся кристаллических фаз.

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы равновесия комплексных анионов йодоплюмбатов в растворах ДМСО, ДМФА, ГБЛ. Выявлены тенденции изменения превалирующей формы комплекса в зависимости от координирующей способности растворителя и соотношения прекурсоров. Установлено, что повышение донорного числа растворителя, и, следовательно, координирующей способности, приводит к преобладанию смешаннолигандных иодолюмбатных комплексов с молекулами растворителя (например, $PbI_2(DMSO)_n$), а в случае слабодонорных растворителей в растворе присутствуют иодоплюмбаты $[PbI_3]^-$, $[PbI_4]^{2-}$ и, предположительно, кластерные анионы.

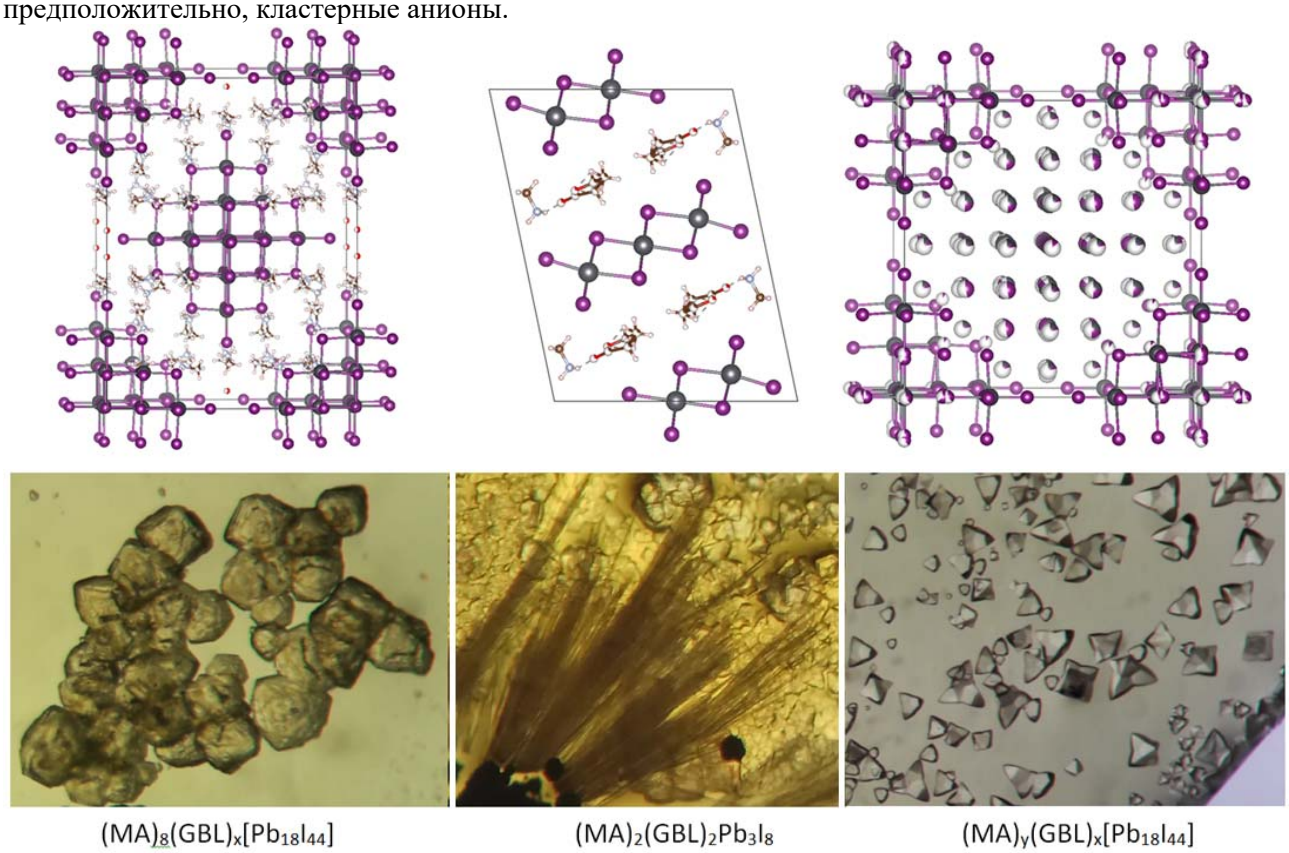


Рис. 2. Структура и оптические микрофотографии кристаллосольватов прекурсоров перовскита с ГБЛ

Таким образом, в работе проведено исследование процесса кристаллизации перовскита из ДМСО, ДМФА и ГБЛ, установлена кристаллическая структура интермедиатов, образующихся при

кристаллизации из раствора. Определено влияние координирующей способности растворителя, соотношения прекурсоров и добавок неорганических йодидов на тип образующихся интермедиатов и, как следствие, на свойства итоговых плёнок перовскита.

Автор выражает благодарность научному руководителю, зав. лаб., к.х.н. Алексею Борисовичу Тарасову.

1. Petrov A.A. et al. Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between CH3NH3PbI3 Morphology and Precursor's Stoichiometry // Journal of Physical Chemistry. 2017, 121, pp. 20739-20743.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СЕЛЕНА ДИСПЕРГАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Федотов М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mikle_fed@mail.ru

В начале 60-х годов XX века установление антиоксидантных свойств селена позволили рассматривать его как эссенциальный микроэлемент, необходимый для жизни человека и животных. Основной функцией микроэлемента является защита организма от оксидантного стресса. Для обеспечения физиологических потребностей человека перспективно использование элементарного (нульвалентного) селена в наноразмерном состоянии [1].

Диспергационные методы относятся к механизму получения наночастиц, который называется «сверху-вниз». Такой механизм предусматривает уменьшение размеров материала до наномасштабов. Распространенным способом является лазерная абляция с использованием воды как экологически чистого растворителя [2]. Технологический процесс позволяет строго контролировать образование наночастиц [3].

Аппаратура для осуществления данного метода весьма дорога, что является сдерживающим фактором широкого распространения метода лазерной абляции. Использование методов ультразвукового диспергирования является альтернативным методом получения водных коллоидных растворов селена. Во время ультразвукового диспергирования под действием ударных волн и кавитационных струй твердое вещество переходит в дисперсное состояние.

Мишенью в работе служил элементарный селен марки ОСЧ. В качестве среды распыления использовалась бидистиллированная вода. Твердотельный лазер имел длину волны излучения 1064 нм, энергия в импульсе составляла 2,50 Дж при длительности импульса 12 нс. Частота следования импульсов 2 Гц. Для создания в жидкостях интенсивной квитирующей зоны использовались ультразвуковая ванна УЗВ-1,3 («Сапфир», Россия), рабочая частота которой составляет 35 кГц при мощности генератора 50 Вт, и генератор со стержневой пьезокерамической колебательной системой ЛУЗД-0,5К («Криамид», Россия), рабочая частота – 22,4 кГц при мощности 0,3 кВт.

Концентрация селена в водном растворе измерялась методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИНП) на приборе ULTIMA 2 (Horiba Jobin-Yvon, Франция). Распределение частиц по размерам оценивали методом динамического рассеяния света (ДРС) при помощи прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Микрофотографии частиц селена получены на растровом электронном микроскопе с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды).

Метод лазерной абляции позволяет получать водный коллоидный раствор селена с концентрацией до 5,6 мг/л, дзета-потенциалом до -14,1 мВ и pH = 4,92. С использованием ультразвукового гомогенизатора получены водные коллоидные растворы аморфного селена с концентрацией 9,8 мг/л, дзета-потенциалом -26,3 мВ и pH = 6,47. Ультразвуковой метод диспергирования с использованием волновода более предпочтителен для приготовления коллоидных растворов селена для биологических исследований по причине более высокой концентрации и устойчивости при значениях pH близких к нейтральным.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Коваленко Л.В., а также д.т.н. Фолманису Г.Э. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов работы.

Литература:

1. Храмцов А. Г., Серов А. В., Мирошниченко М. В. Нульвалентный селен в технологии молочных продуктов // Молочная промышленность, 2012, № 6, с. 65 – 66.

2. Кузьмин П.Г., Шафеев Г.А., Воронов В.В., Распопов Р.В., Арианова Е.А., Трушина Э.Н., Гмошинский И.В., Хотимченко С.А. Наночастицы, полученные при лазерной абляции селеновой мишени в воде, и их биодоступность. Квантовая электроника, 2012, т. 42, № 11, с. 1042-1044.

3. Федотов М.А., Фолманис Г.Э., Ролдугин В.И., Коваленко Л.В. Лазерная абляция селена в воде // Перспективные материалы, 2015, № 6, с. 32-26.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, АРМИРОВАННАЯ ВОЛОКНАМИ ВОЛОКОНАМИ SIC, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Фролова М.Г.

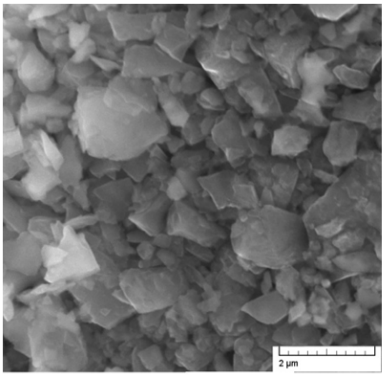
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, frolovamarianna@bk.ru

Керамические материалы на основе карбида кремния, благодаря высокой твердости и прочности, стойкости к окислению при высоких температурах, широко применяются во многих областях науки и техники. По совокупности физико-механических свойств карбид кремния является одним из перспективных материалов и широко используется в качестве электроизоляционных и радиотехнических изделий, магнитопроницаемой керамики, броневой керамики, режущего инструмента, а также, подшипников скольжения [1]. Сочетание электрофизических и механических свойств (высокая прочность, низкий коэффициент термического расширения) обусловливает возможность использования карбида кремния в качестве функционального материала для широкого диапазона устройств и датчиков [2, 3].

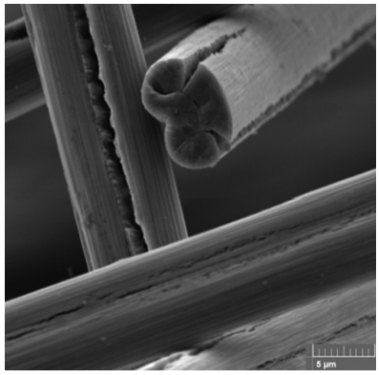
В последнее десятилетие ведутся активные исследования по разработке композиционных материалов на основе углерода, карбида и нитрида кремния. Данные соединения в этих материалах могут являться как матрицей, так и армирующим наполнителем в виде непрерывных или дискретных волокон, усов, вискеров [4]. Армированнные материалы обладают высокой износостойкостью, жаропрочностью, малой плотностью, высоким значением прочности, что позволяет широко использовать их в авиационной и космической технике, для элементов газовых турбин, дизельных двигателей, подшипников скольжения и качения и др. [5].

Целью данной работы является получение композита из карбида кремния, упрочненного волокном карбида кремния, обладающего совокупностью физико-механических свойств, таких как высокая прочность и твердость, низкий коэффициент термического расширения и износостойкость.

В качестве исходных материалов в работе использовали гранулированный промышленный порошок карбида кремния (производитель Saint Gobain), со средним размеров кристаллических частиц 1 мкм (рис. 1а), и волокна карбида кремния, полученные методом силицирования углеродных волокон парами SiO (рисунок 1б) по методике [6].



а



б

Рис. 1. Микрофотография: а) порошок карбида кремния; б) армирующее волокно карбида кремния, полученное силицированием углеродных волокон (волокна полностью силицированы)

Смешение порошка карбида кремния с армирующим волокном (содержание армирующих волокон варьируется от 3 до 10 мас.%), в присутствии спекающей добавки иттрий-алюминиевый гранат 8 мас.%, проводили в среде изопропанола в планетарной мельнице. Далее производили сушку полученной смеси. Формование заготовок осуществлялось холодным одноосным двусторонним

прессованием в стальной пресс-форме при давлении 100 МПа с добавлением 3 мас.% 10% водного раствора поливинилпирролидона. Спекание проводят методом горячего прессования на установке Thermal Technology Inc. HP20-3560-20 в графитовой пресс-форме при температуре 1800-1930°С в атмосфере аргона, с приложением давления 30 МПа.

Максимальные значения физико-механических свойств керамики на основе карбида кремния, армированного волокнами SiC, были достигнуты в образцах с содержанием 7 мас.% волокон SiC. Плотность полученных образцов составляет 3,17 г/см^3, прочность 430 МПа.

Выводы.

Изучена микроструктура и проведены измерения основных физико-механических свойств горячепрессованных материалов на основе карбида кремния, армированных волокнами SiC. Показано, что добавление в исходный порошок SiC волокон до определенного значения приводит к увеличению механических свойств полученного материала.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. Каргину Ю.Ф. и сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН.

Работа выполнялась по государственному заданию №007-00129-18-00.

Список литературы:

1. Химическая технология керамики / И.Я. Гузман // Учеб. пособие для вузов - М.: ООО РИФ "Стройматериалы", 2003. С. 496

2. Агеев О. А., Беляев А. Е., Болтовец Н. С., Киселев В. С. и др. Карбид кремния: технология, свойства, применение. — Харьков: «ИСМА». 2010

3. С. Н. Перевислов, А. С. Лысенков, Д. Д. Титов, М. В. Томкович. Горячепрессованные керамические материалы в системе SiC-YAG // Неорганические материалы // 2017. – Т. 53, №2. С. 206-211

4. Т.Л. Апухтина, Г.И. Щербакова, Д. В. Сидоров. Армирующие волокна карбида кремния с защитными стеклокерамическими покрытиями // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, №8, С. 877

5. Д.В. Сидоров, Г. И. Щербакова. Высокотехнологичные компоненты композиционных материалов и специальные волокна для широкого спектра применения // Химическая технология. 2016. Т. 17. №4. С. 183-192

6. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Получение биоморфного карбида кремния. // Ежегодник ИХ Коми НЦ УрО РАН. - Сыктывкар. - 2012. - С 66-72.

НОВЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Хасанов М.Ш.

Россия, Федеральное научное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, khasanov.m.sh@mail.ru

Промышленное извлечение никеля осуществляется из руд двух типов: из сульфидных (30% от всех никельсодержащих руд) и из окисленных никелевых руд (ОНР) – 70%. В свою очередь, окисленные руды подразделяются на железистые (70%) и силикатные (30%). Запасы никеля в ОНР составляют около 160 млн. тонн. Никель является весьма востребованным металлом. Мировое его потребление за последние 8 лет увеличилось с 1,3 до 2 млн. тонн в год и к 2021 году по прогнозам составит 2,14 млн. тонн [1]. При этом за тот же период цена никеля на мировом рынке снизилась с 25 до 13,5 тыс. $ за тонну [2]. Из-за высоких расходов на производство товарного никеля, а также высокой стоимости утилизации отходов производства, некоторые предприятия никелевой промышленности в мире оказались не рентабельными.

В связи с актуальностью данной проблемы, в ИМЕТ РАН ведутся исследования по разработке эффективных технологий извлечения никеля из окисленных железистых руд. В данной работе исследования проводились на образцах железистой ОНР Буруктальского месторождения, содержащие ок. 0,8-1,2% никеля и более 40% железа. Основными минералами в ней являются гетит, гематит, гиббсит, кварц и клинохлор.

Для переработки руд данного типа, в основном, применяют гидрометаллургические методы, такие как автоклавное сернокислотное выщелачивание и аммиачно-карбонатное выщелачивание [3]. Автоклавное выщелачивание требует предварительного обогащения руды и характеризуется высокими капитальными затратами. Для аммиачно-карбонатной технологии характерны большие

материальные потоки, низкое сквозное извлечение никеля и сложность утилизации отходов. Эти недостатки известных технологий оказывают негативное влияние как на себестоимость конечной продукции, так и на экологическую нагрузку на окружающую среду [4].

Исходя из этого, был предложен новый способ, включающий в себя переработку сырья с использованием восстановительного обжига окисленных железистых руд и последующей стадией выщелачивания продукта восстановления в слабокислом растворе с целью селективного перевода никеля в раствор.

При проведении восстановительного обжига в режиме равномерного повышения температуры от 450 до 800 ºС было установлено, что продукт обладает оптимальным фазовым составом, пригодным для дальнейшей стадии выщелачивания [5]. Исследования процесса выщелачивания показали, что в слабом растворе серной кислоты при температурах 80-90ºС и при pH = 3,0 можно достичь степени извлечения никеля в раствор до 90% при относительно невысоком расходе H_2SO_4.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

Автор выражает благодарность коллективу Лаб. №1 «Проблем металлургии комплексных руд им. ак. И.П.Бардина» и научному руководителю зав. лаб. №1, д.т.н. Садыхову Г.Б. за оказанное содействие и поддержку в проводимом исследовании.

Литература:

1. Восстановление цен на цветные металлы усиливает потенциал импортозамещения в России [Электронный ресурс]. URL: https://www.acra-ratings.ru/research/353 (дата обращения: 20.02.2018).

2. LME nickel historic price graph [Электронный ресурс]. URL: https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/Nickel#tabIndex=2 (дата обращения: 03.05.2018).

3. Садыхов Г. Б., Анисонян К. Г., Гончаров К. В., Заблоцкая Ю. В., Хасанов М. Ш., Олюнина Т. В. Комплексные подходы к повышению эффективности использования окисленных никелевых руд // Сб. тезисов докладов V Международной конференции-школы по химической технологии ХТ16 (Волгоград, 16-20 мая 2016 г.): Волгоград: ВолГТУ. 2016. Т.2. С. 313–315.

4. Резник И.Д. Никель, Том 2/ И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. – М.: ООО «Наука и технологии», 2000. 467 с.

5. Хасанов М.Ш., Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Гончаров К.В., Анисонян К.Г, Олюнина Т.В. Исследование по разработке нового процесса извлечения никеля и кобальта из окисленных железистых руд // Сборник материалов VII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». – Чебоксары: Изд-во Чуваш. Ун-та, 2018. С. 173.

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛЫХ СТЕРЖНЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ, ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Чижиков А.П.

Росстя, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, chij@ism.ac.ru

Керамические материалы на основе оксида алюминия получили широкое распространение в промышленности благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости и химической инертности. Такие материалы являются перспективными при получении чехлов для термопар при температурных измерениях в агрессивных средах, а также при изготовлении струеформующих сопел для гидроабразивной резки материалов.

Однако современные методы и технологии получения объемных керамических изделий, такие как, например, магнитно-импульсное прессование с последующим спеканием или шликерное литье, являются довольно энерго- и трудозатратными. В качестве альтернативы для синтеза керамических материалов довольно широкое распространение получил метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). При этом синтезированный продукт обычно получается в виде твердого спека или порошка. Для получения компактных изделий был разработан метод СВС-экструзии, который сочетает процесс горения в режиме СВС и последующее высокотемпературное деформирование. Такой подход позволяет в одну технологическую стадию получать длинномерные изделия из тугоплавких неорганических материалов.

Ранее в ИСМАН методом СВС-экструзии были получены керамические полые стрежни на основе системы B2O3 – Cr2O3 – Al. В результате горения указанной системы в режиме СВС образуется материал, состоящий из оксида алюминия с распределенными в нем частицами борида хрома. В результате экструзии были получены полые электроды с толщиной стенки 1-2 мм.

Формирование полых стержней в ходе процессов горения и последующего высокотемпературного деформирования связано с эффектом разбухания струи, который широко изучен и часто наблюдается в полимерных материалах. Суть эффекта заключается в увеличении диаметра струи материала в 3-4 раза по отношению к диаметру выходного отверстия при его выдавливании через узкий канал небольшой длины. Для СВС-материалов, с учетом того, что температура их горения должна быть больше температуры плавления всех компонент в синтезируемом материале, при горении на небольшое время в экструзионной пресс-форме образуется вязко-упругая жидкость. В зоне реакции и прилегающей зоне прогрева одновременно идут процессы плавления исходных компонентов и кристаллизации продуктов. Таким образом благодаря теплоизоляции за зоной горения образуется расплав с распределенными по нему кристаллизовавшимися частицами продуктов, т.е. вязко-упругая жидкость, аналогичная по структуре расплаву полимеров. Затем при приложении давления эта жидкость деформируется в пресс-форме, накапливает упругую деформацию и при дальнейшем выдавливании через формующее отверстие с диаметром меньшим чем отверстие направляющего калибра, наблюдается эффект разбухания струи. Т.к. калибр имеет более низкую температуру поверхности, чем вязко-упругая жидкость, то она начинает кристаллизоваться на стенках, перемещаясь по калибру по направлению выдавливания. Учитывая, что объема выдавленного материала не хватает заполнить все пространство калибра, в результате получается полый стержень.

В данной работе проведены испытания на жаростойкость полученных стрежней, изучено изменение их микроструктуры и фазового состава в широком интервале температур.

Автор выражает благодарность научному руководителю Бажину П.М. за помощь в проведении работ.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $LACOO_3$ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Чумакова В.Т.

Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, valentina.chum@yandex.ru

В последнее время в качестве материалов для полупроводниковых газовых сенсоров исследуются сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 (A – катионы редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов, B – катионы переходных металлов). Механизм действия таких сенсоров заключается в изменении проводимости чувствительного слоя в результате адсорбции и химических реакций на поверхности материалов. Преимущества сложных оксидов состоят в том, что сенсорные свойства можно контролировать путем частичного замещения атомов в катионных позициях, что позволяет регулировать реакционную способность нанокристаллических материалов.

Цель работы - получение нанокристаллических образцов на основе $LaCoO_3$ и его твердых растворов $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ и $LaCo_{1-x}Mn_xO_3$, а также исследование их электрофизических и сенсорных свойств.

Объекты исследования: $LaCoO_3$ и образцы с частичным замещением катионов $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ и $LaCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0,05; 0,2) синтезировали золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовали нитраты $La(NO_3)_3*6H_2O$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $Co(NO_3)_2*6H_2O$, $Mn(NO_3)_2*6H_2O$, в качестве комплексообразователя – этилендиамин. В случае $LaCoO_3$ варьировали температуру и время отжига для получения образцов с различной микроструктурой.

По результатам рентгенофазового анализа образцы $LaCoO_3$, полученные при температуре отжига 500-550°C, были рентгеноаморфными и содержали примеси простых оксидов. После отжига при 600°C были получены однофазные образцы $LaCoO_3$ со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита. Средний размер кристаллитов - 50-70 нм. Во всех образцах присутствуют агломераты размером 200-900 нм (рис. 1). Площадь однофазных образцов достигает 5-16 $м^2/г$.

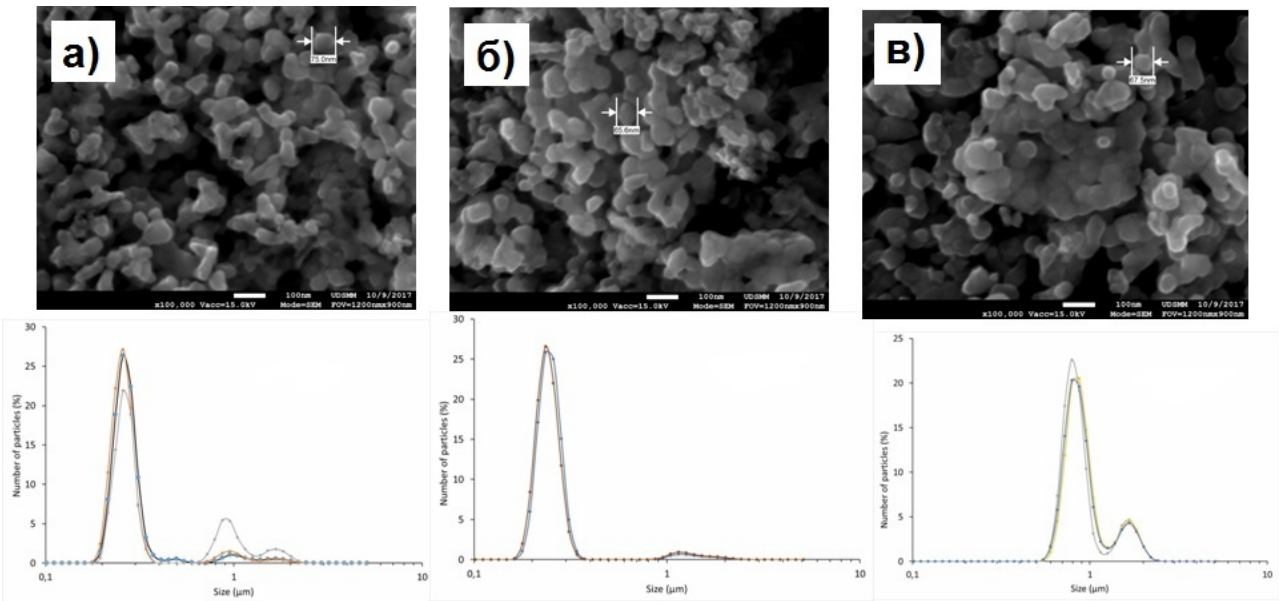


Рис. 1. Микроструктура образцов $LaCoO_3$ и распределение частиц по размерам при времени отжига а) 5 ч, б) 9 ч, в) 24 ч

При уменьшении количества комплексообразователя реакция протекает лишь частично: образцы становились неоднофазными. Образцы $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ и $LaCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0,05-0,2), полученные при температуре отжига 600°C, были однофазными и соответствовали целевой фазе со структурой типа ромбоэдрически искаженного перовскита. Параметры элементарных ячеек в случае $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ и $LaCo_{1-x}Mn_xO_3$ увеличиваются с увеличением степени замещения La на Ce и Co на Mn. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа соотношения катионов в твердых растворах соответствовали предполагаемым формулам. В случае замещения La^{3+} на Ce^{4+} по результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) наблюдается частичный переход Co^{3+} в Co^{2+}.

Для однофазных образцов были исследованы электрофизические и сенсорные свойства. Исследования проводили на микроэлектронных чипах в интервале температур 50-500°C. Сопротивления образцов $LaCoO_3$ составили порядка 10^6 Ом при 50°C. С повышением температуры измерения сопротивление уменьшается. В случае $LaCoO_3$ и $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ на температурных зависимостях сопротивления присутствует излом вблизи 275°C (рис. 2), что соответствует переходу в высокотемпературную модификацию [1]. В случае $LaCo_{1-x}Mn_xO_3$ при x>0,1 переход в высокотемпературную модификацию при 275°C исчезает.

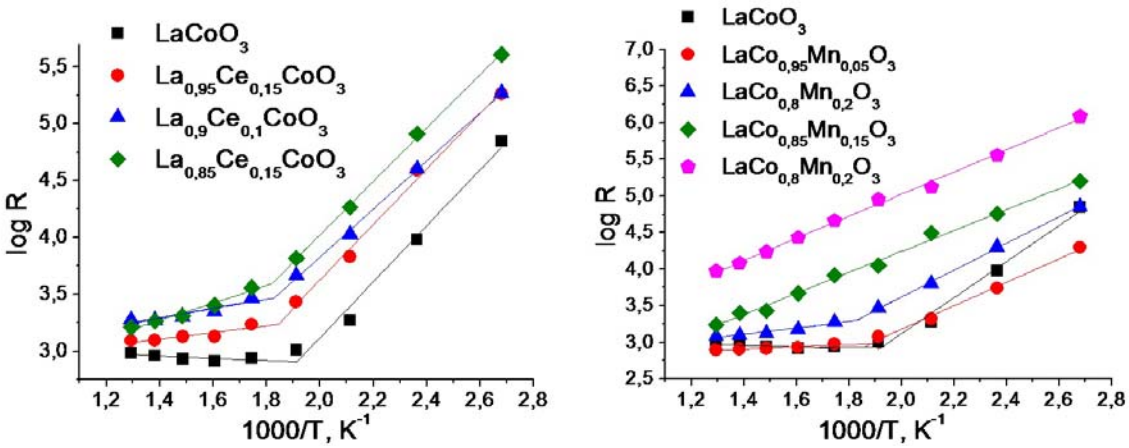


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления $LaCoO_3$, $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ и $LaCo_{1-x}Mn_xO_3$

Сенсорные свойства образцов $LaCoO_3$, $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ и $LaCo_{1-x}Mn_xO_3$ исследовали по отношению к различным газам: CO и NH_3. На рис. 3 приведено изменение сопротивления $LaCoO_3$ (время отжига – 9 ч) при детектировании CO (20 ppm).

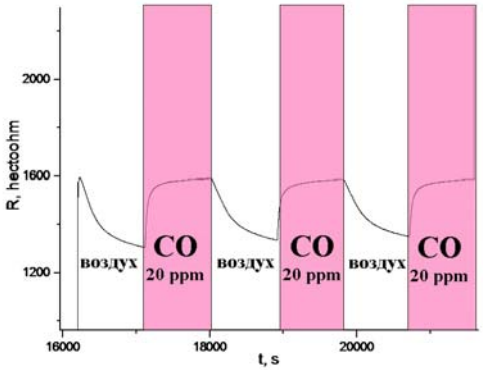


Рис. 3. Зависимость сопротивления от времени для $LaCoO_3$ (20 ppm CO, 100°C)

При температурах измерения выше 250ºС сенсорный сигнал отсутствует, что связано со структурными особенностями полиморфных модификаций. Полученные материалы проявляют сенсорную чувствительность к CO и NH_3 в диапазоне концентраций 5-50 ppm. Во всех случаях наблюдается линейная зависимость сенсорного сигнала от концентрации газов. При повышении влажности воздуха сенсорный сигнал уменьшается.

Литература:

1. Raccah P.M., Goodenough J.B., First-Order Localized-Electron - Collective-Electron Transition in $LaCoO_3$// Physical Review, 1967, vol. 155, is. 3, pp. 932-943

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Гаськову А.М., а также д.х.н., проф. Румянцевой М.Н., к.х.н., доц. Спиридонову Ф.М., к.х.н., м.н.с. Марикуце А.В. и к.х.н., м.н.с. Чижову А.С. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ СОСТАВА 1-МЕТИЛ-3-ЭТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИД, СОДЕРЖАЩЕГО СОЛЬ ТРИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ, РАЗБАВЛЕННОЙ ФТОРИРОВАННЫМ АМИДНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

Эльтерман В. А.

Россия, Институт высокотемпературной электрохимии ИВТЭ УрО РАН, vladimir.elterman@yandex.ru

Выбор подходящего электролита является одной из ключевых проблем для разработки и успешной коммерциализации алюминий ионного аккумулятора. В настоящее время особое внимание уделяется безводным органическим электролитам. Одним из таких электролитов является ионная жидкость состава 1-метил-3-этилимидазолий хлорид, содержащий соль трихлорида алюминия ([EMIM]Cl·$AlCl_3$) в мольном соотношении 1:1,3. Данный электролит обладает высокой стоимостью и высокой коррозионной активностью, что приводит к затруднению в его использовании в коммерческих алюминий ионных аккумуляторах. В поисках решения проблемы удешевления [EMIM]Cl·$AlCl_3$ были проведены работы по разбавлению более дешевым фторированным амидным растворителем (1-трифторацетил пиперидин – TFAP). Исследования транспортных свойств подобных электролитов приведут к пониманию механизма переноса алюминия в ионных жидкостях. Работа с подобными электролитами связана с определенной технологической трудностью, неизбежный гидролиз солей хлорида алюминия во влажной атмосфере воздуха, поэтому измерения электропроводности ионной жидкости проводили в атмосфере обезвоженного аргона (< 0,1 ppm H_2O и O_2) в двухперчаточном боксе MB-Unilab.

Целью настоящей работы является измерение удельной электропроводности капиллярным методом в ионных жидкостях. В качестве исследуемого электролита был выбран TFAP/$AlCl_3$/[EMIM]Cl·$AlCl_3$ в мольном соотношении (1/0,423/0,143).

Удельная электропроводность данной ионной жидкости была измерена капиллярным методом в U-образной двухэлектродной ячейке, изготовленной из химического стекла (Рисунок 1), с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 302N методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц в потенциостатическом режиме с амплитудой сигнала 5 мВ. Электроды были изготовлены из стеклоуглерода марки СУ-2000. Прибор калибровали при температуре 305 К в атмосфере воздуха по водным растворам 0,1 М и 1 М хлористого калия, используя справочные

значения их удельных электропроводностей [1]. Сопротивлением электродов и электролита за пределами капилляра пренебрегали. Отношение длины капилляра к площади поперечного сечений (постоянную ячейки) определяли в соответствии с формулой 1:

$$\frac{l_k}{S_k} = R_{KCl} \cdot \sigma_{KCl} \quad (1)$$

l_k – длина капилляра, см, S_k – площадь поперечного сечения капилляра, см^2, R_{KCl} – электрическое сопротивление 0,1 М и 1 М водных растворов хлористого калия, σ_{KCl} – удельная электропроводность 0,1 М и 1 М водных растворов хлористого калия.

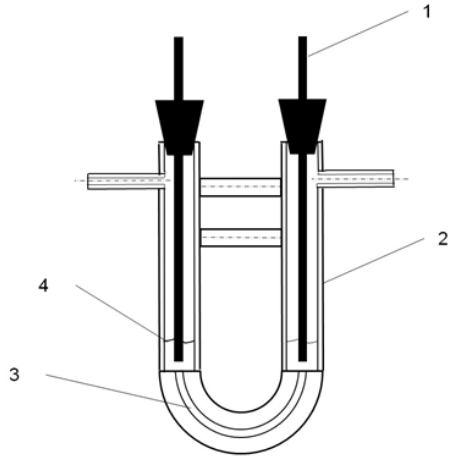


Рис. 1. U-образная ячейка для измерения электропроводности
1– электроды, 2 – корпус ячейки из химического стекла, 3 – капилляр с электролитом, 4 – уровень электролита

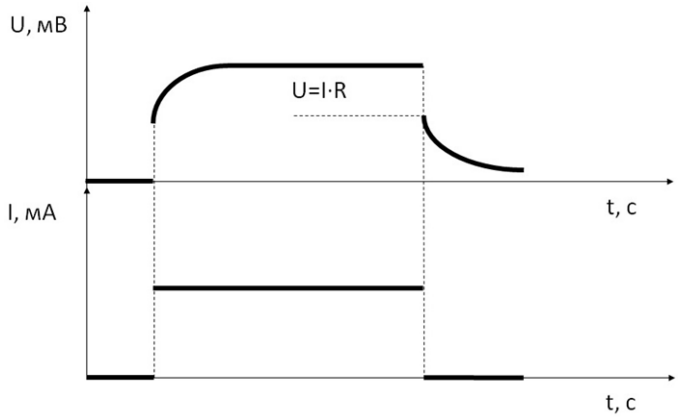


Рис. 2. Определение значений IR методом разрыва по току

Среднее значение постоянной ячейки при температуре 305 К составило 9090,63 ± 123,54 м$^{-1}$.

Кроме метода импедансной спектроскопии использовали метод разрыва по току. Метод разрыва по току основан на пропускании постоянного тока через электролит с последующим быстрым разрывом электрической цепи (< 1 мкс). Из полученных экспериментальных значений IR, зная величину тока (гальваностатический режим) рассчитывали сопротивление (Рисунок 2), удельную электропроводность исследуемой ионной жидкости. Для пропускания постоянного тока через исследуемый электролит использовали обратимые алюминиевые электроды.

Были измерены значения электрических сопротивлений TFAP/$AlCl_3$/[EMIM]Cl·$AlCl_3$ в мольном соотношении (1/0,423/0,143) методом импедансной спектроскопии и методом разрыва по току. Зная постоянную ячейки, были рассчитаны значения удельной электропроводности исследуемой ионной жидкости. Значения удельной электропроводности исследуемого электролита, полученные двумя разными методами, совпадают в пределах погрешности. Полученное среднее значение удельной электропроводности 2,04 ± 0,03 мСм·см$^{-1}$. Несмотря на понижение электропроводности исследуемого электролита, относительно [EMIM]Cl·$AlCl_3$ (20,14 ± 0,27 мСм·см$^{-1}$) [2], представленный электролит с фторированным амидным растворителем заслуживает дальнейшего исследования его транспортных свойств в температурном и концентрационном диапазонах, что позволит оптимизировать коммерциализацию алюминий ионного аккумулятора.

Выражаю благодарность д.х.н. Елшиной Л. А. за общее руководство, к.х.н Шевелину П. Ю. за помощь в постановке методики эксперимента, ИОС УрО РАН к.х.н Чижову Д. Л. за синтез амидного растворителя.

Список литературы.:

1. Равдель, А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А. А Равдель, А. М. Пономарева. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.

2. Эльтерман, В. А. Определение удельной электропроводности ионной жидкости состава 1-метил-3-этилмидазолий хлорид, содержащего соль трихлорида алюминия / В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин, Л. А. Елшина // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : материалы XXVIII

Российской науч. конф. с междунар. участием. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2018. – 330.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОБЛАСТИ АВТОМОБИЛЬНОГО КАТАЛИЗА

Берескина П.А.

Россия, Уральский Федеральный университет, polina.bereskina@urfu.ru

К 2020 году в РФ ожидается введение экологических норм «Евро-6», предъявляющих помимо прочего повышенные требования к ресурсу функционирования автомобильных катализаторов. В свою очередь ресурс каталитического блока в значительной мере определяется термической стабильностью используемых в его составе материалов - носителей. Традиционно носителями являются порошки оксида алюминия, обладающего высокими значениями удельной поверхности, и твердых растворов оксидов церия-циркония, обладающих кислородной емкостью. Сегодня существуют два основных подхода к решению проблемы увеличения термической стабильности. Термобарьерный подход заключается в смешении двух компонентов на уровне кристаллитов в процессе их получения. Другим подходом является стабилизация твердого раствора оксидов церия-циркония с помощью повышения содержания циркония, создание так называемых Zr-rich материалов. Исследования, направленные на объединение двух подходов, сегодня являются наиболее актуальными [1-2].

Работа направлена на разработку композиционных материалов с повышенной температурной стабильностью. С целью исследования вклада составных частей композиционного материала в его свойства синтезировали три образца: оксид алюминия, оксид церия-циркония, стабилизированный иттрием и лантаном, и композит 50% масс. оксид алюминия + 50% масс. оксид церия-циркония, стабилизированный иттрием и лантаном (соответственно A, CZ, ACZ).

Синтез проводили методом соосаждения гидроксидов при постоянном значении pH = 9, которое поддерживалось регулировкой скоростей подачи аммиака и кислого раствора нитратов всех используемых металлов. Далее суспензию подвергали гидротермальной обработке (нагреву до 130ºC), фильтровали, осадок промывали изопропиловым спиртом, сушили, порошок обжигали последовательно при температурах 900ºC, 1000 ºC, 1100ºC.

Характеристики пористости и поверхности изучали методом низкотемпературной адсорбции и десорбции азота на приборе Nova 1200e. Перед измерением образцы дегазировали в вакууме при температуре 290 ºC в течении часа. Дополнительно к экспериментально полученным данным построили модель низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для механической смеси A+CZ на основе полусуммы результатов адсорбции/десорбции азота для образцов A и CZ.

На рисунке 1 приведены изотермы адсорбции и десорбции азота, а в таблице 1 указаны основные характеристики пористости и поверхности.

Поверхность образца A более развитая при всех температурах обжига по сравнению с образцом CZ, значение удельной поверхности для образца A уменьшается от 190 до 93 м^2/г (на 200%), тогда как для образца CZ – от 83 до 19 м^2/г (400%), объем пор также более стабилен для образца A и превышает аналогичную величину для CZ более чем в 8 раз при температуре обжига 1100ºC.

Композит ACZ отличается от образцов A и CZ формой пор (цилиндрическая и бутылочная соответственно), существенно большим объемом пор (при температуре обжига 1100ºC превышает в 2 раза и в 5 раз соответственно) и средним диаметром (при температуре обжига 1100ºC превышает в 2 раза и более чем в 10 раз соответственно), удельная поверхность при обжиге деградирует на 200%, что сопоставимо с образцом A.

Более того, средний диаметр пор и общий объем пор образца ACZ превышает аналогичные значения характеристик образца A+CZ в 2 – 4 раза, что позволяет сделать вывод о наличии препятствий для спекания частиц образца ACZ в местах контакта кристаллитов различных фаз.

Таким образом можно сделать вывод, что композиционный носитель обладает большей пористостью во всем диапазоне исследуемых температур обработки и большей удельной поверхностью при температуре обжига 1100^{0}C по сравнению с механической смесью носителей, что говорит о высоком потенциале использования подобных систем в современных автомобильных катализаторах.

Автор выражает благодарность канд. хим. наук Машковцеву М.А. за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 23.10.2017 г. № 14.581.21.0028 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58117X0028), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

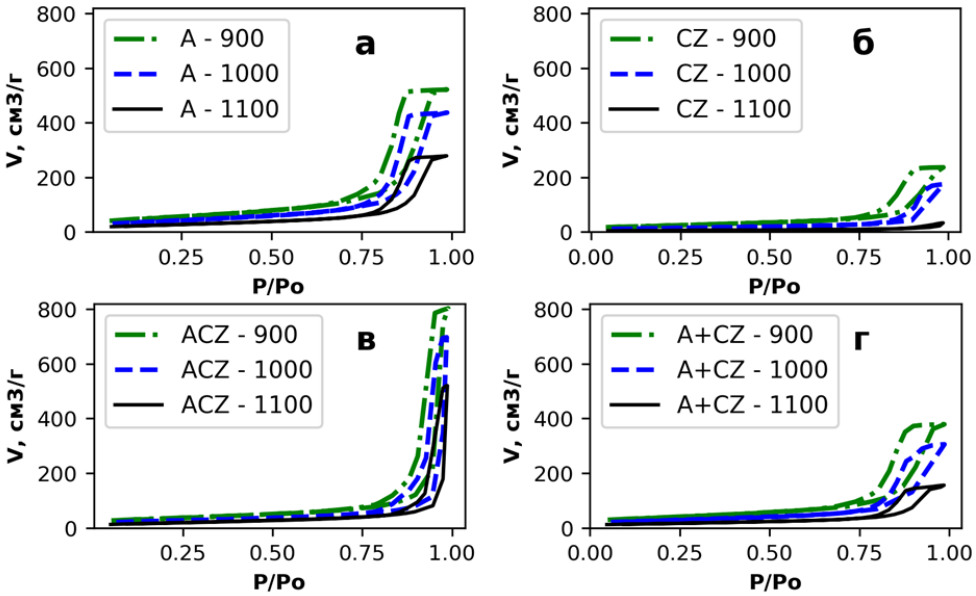


Рис. 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота: а) оксида алюминия, б) твердый раствор оксида церий-циркония, в) композит 50% масс. оксид алюминия + 50% масс. твердый раствор оксида церий-циркония, г) модель изотермы механической смеси оксида алюминия и твердого раствора оксида церий-циркония.

Таблица 1 - Основные характеристики пористости и поверхности образцов

Шифр образца	Удельная поверхность, м^2/г	Общий объем пор, см^3/г	Средний диаметр пор, нм	Тип пор
A-900	190	0,8	17	бутылочные
A-1000	145	0,7	19	
A-1100	93	0,4	19	
CZ-900	83	0,4	18	бутылочные
CZ-1000	49	0,3	22	
CZ-1100	19	0,05	11	
ACZ-900	124	1,2	40	цилиндрические
ACZ-1000	91	1	47	
ACZ-1100	66	0,8	49	
A+CZ-900	136	0,6	17	бутылочные
A+CZ-1000	97	0,5	20	
A+CZ-1100	56	0,2	15	

Список использованных источников:

1. Неорганические составные оксиды и способы их производства [Электронный ресурс]: заяв. на пат. № 2016130104 Рос. Федерация: МПК C01B 13/14 / Чжао Цян, Саутуорд Барри У.Л., Френсис Френсис, Окампо Фабьен; патентообладатель Родиа Операсьон. – № 2016130104; заявл. 23.12.2014; опубл. 30.01.2018, Бюл. № 4. – Режим доступа: http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1527403192826.

2. Способ получения композитов из оксида алюминия и смешанных оксидов церия и циркония [Электронный ресурс]: пат. № 2590162 Рос. Федерация: МПК B01J 21/04, B01J 23/10, B01J 37/03, B01J 35/10, B01J 23/63, B01J 35/00 / Шёнеборн Маркос, Глёклер Райнер, Пегер Анья; патентообладатель Сасол Джёмани Гмбх. – № 2014102439/04; заявл. 13.07.2012; опубл. 20.08.2015, Бюл. № 23. – Режим доступа: http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1527403487530.

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА Li7La3Zr2O12 ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Бочарова И.В.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева ФИЦ Кольского научного центра РАН, zorenko_2000@mail.ru

Важным условием для практического использования твердого электролита является его химическая стабильность в контакте с металлическим литием, который рассматривается как перспективный анодный материал полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов. Известные твердые электролиты с высокой литий-ионной проводимостью ($Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ и $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$) нестабильны в контакте с металлическим литием из-за восстановления ионов Ti^{4+} в составе твердого электролита [1]. С момента первых публикаций о синтезе цирконата лития-лантана $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ интерес к этому перспективному твердому электролиту необычайный в связи с его высокой проводимостью и устойчивостью к расплавленному металлическому литию [2]. В настоящее время известны различные способы синтеза $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (твердофазный, золь-гель, твердофазный с предварительной механической активацией, метод совместного осаждения, метод сжигания) [3].

Цель данной работы заключалась в синтезе литийпроводящего твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ со структурой граната золь-гель методом. Основное преимущество золь-гель метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов. При этом становится возможным получение данным методом продуктов, которые характеризуются: монофазной кристаллической структурой, строго стехиометрическим составом, отсутствием примесных фаз. Недостатком метода является продолжительность процесса.

Фазовый состав образцов $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ изучали методом РФА с использованием дифрактометра ДРОН-2 (CuK_α-излучение). Химический состав определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000. Инфракрасные спектры в области частот 400-3800 $см^{-1}$ регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700. Образцы для съемки готовили прессованием таблеток с KBr. Ионную проводимость измеряли методом спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне частот $10\text{-}1\cdot10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 100 мВ. Измерения проводили импедансметром Elins Z-2000 в экранированной ячейке зажимной конструкции.

В качестве исходных веществ для синтеза $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ золь-гель методом мы использовали доступные реактивы: кристаллогидраты азотнокислых солей $La(NO_3)_3\cdot6H_2O$ ч, $ZrO(NO_3)_2\cdot2H_2O$ ч.д.а, $LiNO_3\cdot3H_2O$ ч.д.а. Для синтеза смешивали водные растворы исходных веществ в стехиометрическом соотношении. Добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль в мольном соотношении HCit:EG = 1 и HCit : $[Li^+ + La^{3+} + Zr^{4+}]$ = 1. В результате образовывался прозрачный раствор. При нагревании коллективного раствора с перемешиванием при температуре 60-70°C в течение 6 ч получался полупрозрачный гель. Пиролиз геля происходил при температуре 350°C в течение 1 ч с образованием аморфного порошка белого цвета. Первоначально проводили синтез в платиновом тигле, однако в дальнейшем из-за взаимодействия платины с оксидом лития проводили спекание в корундовом тигле.

На первой стадии взаимодействия исходных компонентов при температуре 900°C в течение 3 ч происходит образование целевого продукта $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ со структурой граната и остаются промежуточные продукты взаимодействия La_2O_3 (JCDD 05-0602) и Li_2ZrO_3 (JCDD 75-2157).

$$LiNO_3\cdot3H_2O + La(NO_3)_3\cdot6H_2O + ZrO(NO_3)_2\cdot2H_2O \rightarrow$$
$$Li_7La_3Zr_2O_{12}\ (\text{основа}) + La_2O_3 + Li_2ZrO_3 \qquad (1)$$

По данным рентгенофазового анализа образуется кубическая модификация $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, хотя в литературе сообщают об образовании тетрагональной фазы в отсутствие алюминия, т.е. в наших опытах при спекании шихты в корундовом тигле стабилизируется кубическая фаза $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Методом ИКС диагностируется наличие Li_2CO_3. На ИК-спектре порошка $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ имеются слабые полосы поглощения, относящиеся к H_2O (1630 и 3442 $см^{-1}$) и CO_3^{2-} (1400 и 1516 $см^{-1}$). Присутствие примеси воды и карбонатного иона свидетельствует о процессе поглощения порошком $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ воды и CO_2 из воздуха.

При повышении температуры спекания до 1150°C с изотермической выдержкой в течение 6 ч с целью получения продукта в виде таблеток с высокой плотностью (для последующего измерения ионной проводимости) было установлено, что основным продуктом становится $La_2Zr_2O_7$ (JCDD 73-0444) со структурой пирохлора, при этом значительно снижается содержание $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и хорошо диагностируется Li_2CO_3 (JCDD 87-0729) методом рентгенофазового анализа.

$$Li_7La_3Zr_2O_{12} + La_2O_3 + Li_2ZrO_3 \rightarrow La_2Zr_2O_7\ (\text{основа}) + Li_7La_3Zr_2O_{12} + Li_2CO_3 \qquad (2)$$

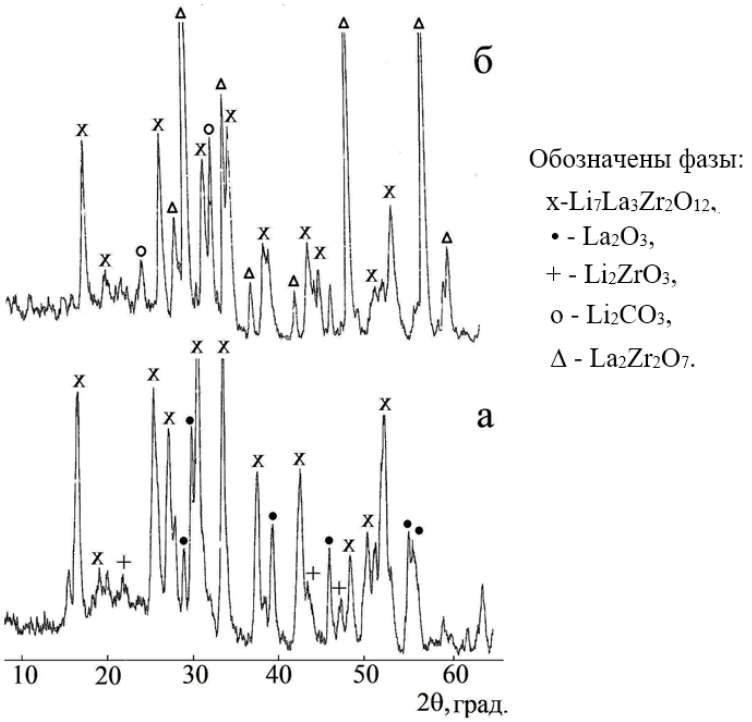


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов синтеза $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при температуре 900°С в течение 3 ч (а) и при температуре 1150°С в течение 6 ч (б).

По-видимому, образование $La_2Zr_2O_7$ происходит в результате разложения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при повышенной температуре [4, 5]. Эти эксперименты показали, что температуру спекания не следует поднимать выше 1100°С. В противном случае, следует брать избыток литийсодержащего компонента, чтобы компенсировать потери Li в результате высокотемпературного спекания. Недостаточная плотность таблеток $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ после спекания была причиной низкой проводимости образцов (~10^{-7} См/см).

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. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries // Acta Materialia. 2013. V.61. P. 759-770.

2. Murugan R., Thangadurai V. and Weppner W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V.46. P.7778-7781.

3. Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Lakshmi S. Shankar, Murugan R. Lithium garnets: Synthesis, structure, Li+ conductivity, Li+ dynamics and applications // Progress in Materials Science. 2017. V. 88. P. 325–411.

4. Kokal I., Somer M., Notten P.H.L., Hintzen H.T. Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with garnet-related type structure // Solid State Ionics. 2011. V.185. P. 42-46.

5. Ильина Е.А., Александров А.В., Расковалов А.А., Баталов Н.Н. Оптимизация условий приготовления керамического электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ для литиевых источников тока // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 8. С. 1250-1254.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫХ СТЁКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Галиев Р.Р.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, leosultanov@yandex.ru

В настоящее время стекла на основе оксида вольфрама вызывают значительный научный и общественный интерес в качестве электродных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов, а также как перспективные материалы для электрических коммутационных

устройств, элементов электронных схем и газовых датчиков, электрохромных материалов для «умных окон», а также [1-3]. Вольфрамофосфатные стекла, содержащие до 75 мол% WO_3, обладают повышенной термической стабильностью и имеют высокую электронную проводимость при 25 °С (~10^{-7} См/см). Как отмечается в работе [4], введение оксида кремния увеличивает электропроводность вольфрамофосфатных стекол. Однако в литературных источниках отсутствуют сведения о термическом поведении стекол системы WO_3–SiO_2–P_2O_5. Цель настоящей работы - исследовать термические свойства перспективных вольфрамофосфатных стекол, допированных оксидом кремния. Для снятия микронапряжений, возникающих после закалки расплава, рекомендуется отжигать стекла на 10 – 30 °С ниже температуры стеклования (T_g). Именно поэтому важно определить характеристические температуры исследуемых стекол и установить интервал термической стабильности, в котором стекла находятся в вязко-текучем состоянии и без явных признаков кристаллизации. Стоит отметить, что с данными стеклообразными материалами при температурах до T_g можно работать без потери их эксплуатационных характеристик.

Стекла состава $70WO_3$–$30P_2O_5$, $70WO_3$–$10SiO_2$–$20P_2O_5$, $70WO_3$–$15SiO_2$–$15P_2O_5$ были получены методом закаливания расплава в атмосфере воздуха. Исходными компонентами служили WO_3 (х.ч.), SiO_2 (х.ч.) и $NH_4H_2PO_4$ (ч.д.а.). Их тщательно смешивали в соответствующих пропорциях, ступенчато нагревали до 500 °С с выдержкой 1ч для удаления летучих компонентов, после чего плавили при температуре 1250 °С в течение 3,5 ч в платиновом тигле в муфельной печи. Расплав отливали на стальную пластину и придавливали другой такой же пластиной. Скорость охлаждения составляла 10^5 °С/с. Все полученные материалы были черного цвета и имели стеклянный блеск.

Аморфное состояние полученных стекол контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), проводимого на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, Cu Kα-излучение в интервале углов рассеяния 2θ от 15 до 70°. На их порошковых рентгенограммах отсутствовали пики кристаллических включений (рис. 1).

Термическое поведение стекол исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в платиновых тиглях на термоанализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch) при температурах от 35 до 1000 °С. Скорость продувки ячейки воздухом составляла 20 мл/мин. Согласно данным ДСК (рис. 2), стекла при 10 и 15 мол% SiO_2 ступенчато кристаллизуются выше T_g в отличие от стекла состава $70WO_3$–$30P_2O_5$, которое не кристаллизуется во всем исследуемом температурном диапазоне. С ростом содержания SiO_2 было установлено уменьшение температур стеклования и кристаллизации (T_c) полученных образцов. Обнаружено, что термическая стабильность стекол, определяемая по разности температур T_c–T_g, уменьшается с ростом содержания стеклообразующего оксида SiO_2 (таблица 1).

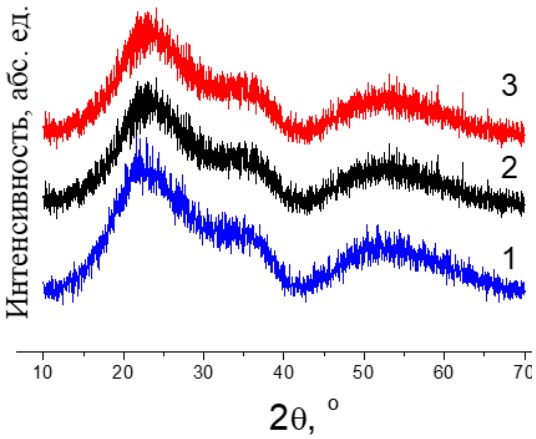


Рис.1. Рентгенограммы стекол составов $70WO_3$–$30P_2O_5$ (*1*), $70WO_3$–$20P_2O_5$–$10SiO_2$ (*2*), $70WO_3$–$15P_2O_5$–$15SiO_2$ (*3*).

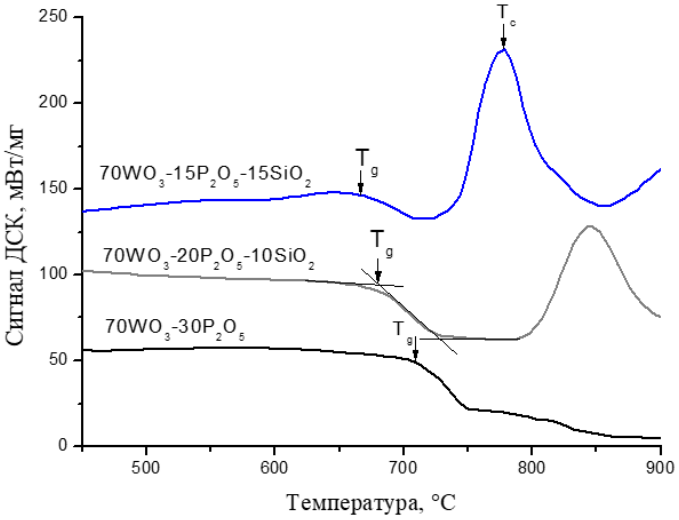


Рис. 2. Кривые ДСК вольфрамо-силикофосфатных стёкол.
Скорость нагрева составляет 10 °С/мин.

Таблица 1. Характеристические температуры и термическая стабильность (T_c–T_g) стёкол на основе системы WO_3–P_{25}.

Состав	T_g, °C	T_c, °C	T_c–T_g, °C
$70WO_3$–$30P_2O_5$	709,2	-	-
$70WO_3$–$20P_2O_5$–$10SiO_2$	680,5	845	165,5
$70WO_3$–$15P_2O_5$–$15SiO_2$	669,4	777	108,4

В исследуемых кремнийсодержащих составах видно, что 2 атома фосфора замещаются на 1 атом кремния без учета их мольных долей. Таким образом, мы уменьшаем суммарное количество стеклообразователей в системе, следовательно, доля WO_3 в стекле при пересчете на 100 % увеличивается. Как было показано в работе [5], рост содержания оксида вольфрама в стекле системы WO_3–P_2O_5 приводит к снижению T_g, T_c и термической стабильности. Уменьшение температур стеклования и кристаллизации исследуемых нами стекол связано с увеличением истинной доли оксида вольфрама в стекле.

Выражение благодарности.

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.х.н., н.с. Першиной С.В. (ИВТЭ УрО РАН), а также к.х.н., доценту кафедры технологии стекла Власовой С.Г. (УрФУ) за ценные советы при планировании исследования и рекомендации по оформлению тезисов. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы:

1. Levy M., Souquet J.L. // Materials Chemistry and Physics. – 1989. – V. 23. – P. 171-188.
2. Rajashekara G.et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2018. – V. 481. – P. 289-294.
3. Hayashi A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – V. 345. – P. 478-483.
4. Caley R.H., Murthy M.K. // J. Amer. Cer. Soc. – 1970. – V. 53. – P. 254-257.
5. Pershina S.V., Antonov B.D. // Russ. J. Appl. Chem. – 2018. – V. 91. – P. 167-170.

РАЗРАБОТКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, ИМЕЮЩИХ СТРУКТУРУ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА

Галкина Д. П.

Россия, ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», dashagalkina98@mail.ru

Совершенствование составов высокоэнтропийных систем со структурой гексаферритов М-типа, а также создание и совершенствование технологий их получения требует проведения работ по теоретическому описанию характеристик такого рода твёрдых растворов и, в частности, работ по их термодинамическому описанию. Результаты таких работ позволят рассчитывать фазовые диаграммы многокомпонентных систем, в которых образуются кристаллы со структурой гексаферритов М-типа, а также моделировать (посредством моделей равновесной и неравновесной кристаллизации) процессы образования кристаллических твёрдых растворов со структурой гексаферрита при охлаждении многокомпонентных оксидных расплавов.

Целью данного этапа исследования стала разработка первого варианта термодинамической модели высокоэнтропийных оксидных твёрдых растворов со структурой гексаферритов М-типа, опираясь на литературные данные, а также на полученные в рамках проекта РФФИ первые собственные экспериментальные данные о температурных и концентрационных границах стабильности исследуемых твёрдых растворов.

В частности, задачей проведённых работ стало создание модели, которая как минимум на качественном уровне позволяла бы описывать и объяснять полученные в процессе исследования экспериментальные результаты, относящиеся к тому, с какими низкоэнтропийными фазами могут находиться высокоэнтропийные твёрдые растворы при различных температурах.

Проводимые работы включали в себя как работы по подбору подходящей термодинамической модели фазы переменного состава, так и работы по подбору параметров избранной модели. К термодинамическим моделям растворов, применимость которых для описания интересующих нас твёрдых фаз изучена в ходе работы, относились различные варианты подрешёточной модели, совмещённые с различными подходами для описания отклонения от идеальности в рамках одной подрешётки, а также различные варианты квазихимической модели.

Показано, что полученные к настоящему времени экспериментальные данные с приемлемой точностью могут быть описаны в рамках двухподрешёточной модели, в рамках которой твёрдый раствор ($MR_{12}O_{19}$) представлен как совокупность подрешёток, образованных двузарядными катионами (M^{2+}) и двузарядными аниионами ($R_{12}O_{19}^{2-}$). В рамках каждой из подрешёток отклонение от идеальности описывается посредством полиномов Редлиха–Кистера. В ходе проведённых работ также показано, что для интерполяции результатов, полученных для двухкомпонентных систем, на многокомпонентные системы с успехом может быть использован подход, предложенный Muggianu.

Пополнение базы параметрического обеспечения для моделирования твёрдых растворов, относящихся к исследуемым системам, осуществлялось с помощью специально разработанных с этой целью проектов для MathCad. Часть работ по моделированию проведена с помощью программного комплекса FactSage (версия 7.2), в рамках которого создана пользовательская база данных, подобранных в процессе исследования.

Проведённые работы открывают возможность для построения расчётным путём (с использованием алгоритмов CALPHAD) разрезов фазовых диаграмм, характеризующих фазовые равновесия в исследуемых в работе системах в процессе и после окончания процесса кристаллизации многокомпонентного оксидного расплава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00736 (название проекта "Фазовые равновесия, реализующиеся в многокомпонентных системах, имеющих структуру гексаферритов М-типа"). Автор считает своим долгом выразить благодарность руководителю работ по проекту Зайцевой О.В. за неоценимую помощь в процессе анализа экспериментальных данных и использования современных программных средств для проведения термодинамического моделирования.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОИДНОГО СЫРЬЯ

Гапанькова Е.И.

Беларусь, Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, elenagapankova@gmail.com

В машиностроительной, металлообрабатывающей отраслях и сельском хозяйстве Республики Беларусь при механической обработке деталей из металлических сплавов используются различные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ). В самом термине заложены основные назначения использования СОЖ – охлаждать и смазывать. Современные технологии обработки металлов и оборудование высокой мощности позволяют проводить интенсивные процессы резания, выдавливания, прокатки, штамповки, сверления, шлифования и других процессов. Подводимая высокая мощность, высокие статические и динамические нагрузки вызывают разогрев деформируемых материалов оборудования, что может приводить к снижению качества обработки, порче инструмента и оснастки. Использование СОЖ позволяет снижать температуру в зоне обработки деталей до приемлемой за счёт теплообмена и, достаточно часто, за счёт парообразования. Наличие у СОЖ смазывающих свойств снижает трение в зоне обработки, фрикционный износ инструмента, значительно снижает вероятность задира и повреждения поверхностей обрабатываемых деталей и инструмента. В общем случае использование СОЖ позволяет увеличить интенсивность технологических процессов, производительность труда и оборудования, повысить качество продукции. Современные СОЖ могут представлять сложные физико-химические системы, содержать добавки и присадки различного назначения: антикоррозионные, противоизносные, противозадирные, биоцидные и другие.

В Республике Беларусь ежегодно используются более 200 тыс. тонн различных СОЖ. Производство СОЖ в Республике Беларусь носит ограниченный характер. СОЖ импортируется из стран дальнего и ближнего зарубежья, на что расходуются валютные средства. Анализ ассортимента СОЖ, используемого в металлообрабатывающей промышленности республики, показывает, что в основном применяются СОЖ, производимые химическими предприятиями Российской Федерации (СОЖ СИНАПОЛ, НГЛ-205, ИКАМ-1 и др.), а также белорусским заводом ОАО «Завод горного воска» (СОЖ ЭМ-1, ЭМ-2, ЗГВ МР-3, ЗГВ МР-7, ЗГВ МР-10), ИХНМ НАН Беларуси (ЛХ-2, ЛХ-2М) и частными фирмами. В настоящий момент основными крупными потребителями СОЖ являются предприятия: ОАО «Минский моторный завод», ОАО «Минский электротехнический *завод*

им. В. И. *Козлова*», ЗАО «Атлант», ОАО «Минский автомобильный завод», ОАО «Торгмаш», ОАО «Борисовский завод «Автогидроусилитель», ОАО «БАТЭ», ОАО "Могилёвлифтмаш", ОАО «АМКОДОР» – управляющая компания холдинга» и др.

Отраслевыми игроками стран СНГ, России и зарубежных стран являются разработчики рецептур СОЖ и масел промышленного назначения; технологи в области металлообработки черных и цветных металлов; эксплуатанты оборудования; поставщики отечественных и импортных СОЖ, масел и смежных продуктов. К ним относятся представители компаний Газпромнефть-смазочные материалы, BASF, Fuchs Oil, Afton Chemical, Solvay, NYNAS, Evonik Oil Additives, Multisol, Идемитсу Лубрикантс Рус, IPL-Европак, Azelis, Российское Химическое общество им. Д. И. Менделеева, Спектр, Австрийское Трибологическое Общество, Завод Красный Октябрь, РГУ нефти и газа им. Губкина, Челябинский металлургический комбинат (ПАО «Мечел») и др.

Коммерческие предложения СОЖ широки и разнообразны. Различают масляные, водосмешиваемые и водорастворимые СОЖ.

Масляные и водосмешиваемые СОЖ обладают хорошими смазочными свойствами, но этот класс имеет ряд недостатков: наличие масляного компонента (выделение продуктов деструкции масла (газа) в зону дыхания рабочего); повышенная загрязненность СОЖ в процессе её эксплуатации; повышенная биопоражаемость и, как следствие, более короткий срок эксплуатации; практическая невозможность регенерации; существенное снижение основных показателей СОЖ из-за накапливания продуктов разложения; расслоение на отдельные компоненты при длительном хранении; повышенная трудоемкость приготовления, контроля состояния и затраты, связанные с захоронением отработанных СОЖ в большом количестве.

Поэтому, актуальны исследования, посвященные разработкам водорастворимых СОЖ повышенной эффективности для обработки металлических сплавов, которые обеспечили бы: меньшую коррозионную агрессивность, лучшую чистоту обработки и меньший износ инструмента; снижение биопораженности; меньшую трудоемкость при использовании (исключение пожароопасности, спецсредств). В рецептурах данных смазочно-охлаждающих жидкостей могут быть использованы лесохимические продукты: жирные кислоты (олеиновая кислота), сосновая канифоль, талловое масло и аддукты терпеномалеиновых смол в виде их алканоламиновых или натриевых солей. СОЖ, содержащие лесохимические продукты, могут быть использованы при обработке деталей из сталей, чугунов, цветных сплавов с малой концентрацией рабочего раствора благодаря увеличенным смазочным свойствам благодаря высоким поверхностно-активным и моющим свойствам. Недостатками водорастворимых СОЖ на основе терпеноидного сырья являются: быстрая вырабатываемость одного из компонентов СОЖ (соль лесохимического продукта) в рабочем растворе; коррозионная агрессивность при взаимодействии с поверхностями обрабатываемых изделий; повышенная биопораженность.

Институтом физико-органической химии НАН Беларуси проводятся исследования по нескольким взаимосвязанным направлениям:

- разработка новых рецептур и технологии водорастворимых СОЖ путем повышения термостабильности компонентов СОЖ за счет использования в рецептурах алканоламиновых солей канифоли и жирных кислот;
- повышение антикоррозионных свойств СОЖ за счет сбалансированности ее количественного состава и использования антикоррозионных присадок;
- подбор промышленных эффективных антимикробных присадок к СОЖ.

Наличие в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли, а также возможность ее переработки во вторичные продукты на ОАО «Лесохимик», ОАО «Завод горного воска» и других предприятий химического профиля, делают актуальными исследования по созданию новых эффективных терпеноидных продуктов и практически важных композиционных составов целенаправленного назначения на ее основе.

Высокие физико-химические свойства производных канифоли позволяют сделать вывод о том, что разрабатываемый продукт будет иметь низкую стоимость и высокую конкурентоспособность. Экономический эффект достигается по следующим показателям:

использование отечественного возобновляемого лесохимического и растительного сырья;

снижение содержания новых продуктов в СОЖ за счет увеличения ее биоцидных и антикоррозионных свойств.

Степень оригинальности научно-технической идеи заключается в использовании в рецептуре разрабатываемой СОЖ конденсированных терпеноидных смол, растительного сырья и полиатомных спиртов, что удешевляет конечный продукт и подразумевает заинтересованность потребителя. Научно-техническая новизна важна для производителя как возможность закрепить за собой право на эту идею с помощью патентов и секретов производства (ноу-хау).

Предполагаемые отличительные черты СОЖ по сравнению с аналогами:

Высокие технологические свойства, как при работе с быстрорежущим, так и твердосплавным и абразивным инструментом.

Высокая бактериологическая устойчивость, позволяющая сохранять высокие технологические, антикоррозионные и санитарно-гигиенические свойства в процессе длительной эксплуатации.

Значительное уменьшение загрязнения частицами инструментального и обрабатываемого материалов (особенно при абразивной обработке);

Утилизация не потребует использования специальных методов разложения и утилизации отработанных СОЖ.

В странах СНГ и на мировом уровне смазочно-охлаждающие технические средства представлены более разнообразно. Нет достаточной информации об использовании в их рецептурах возобновляемого сырья, что позволяет нам детально проработать рецептуру новой СОЖ для предоставления информации крупным предприятиям-изготовителям в соседних странах.

Разрабатываемые водорастворимые СОЖ являются экспортоориентированными.

Выражаю благодарность А. Ю. Клюеву, Н. Г. Козлову, Н. Р. Прокопчуку, И. А. Латышевич.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Денисова А.Г.

Россия, Тольяттинский государственный университет, aliona.denisova.tlt@gmail.com

Этиленгликоль является опасным токсичным загрязнителем, который входит в состав антиобледенителей, применяемых для опрыскивания самолетов в аэропортах в зимний период времени [1, 2], а научные работы, посвященные способам и методам его удаления из загрязненных сточных вод встречаются крайне редко. Это прежде всего может быть связано с тем, что на сегодняшний день эффективных и малозатратных технологий для полного удаления в воде опасных трудноокисляемых органических загрязнителей, каким и является этиленгликоль, не существует. Одним из наиболее перспективных методов удаления загрязнителей в воде выделяют озонирование [3, 4]. Однако, большое количество озона представляет вред для человеческого организма и для окружающей среды, а сама обработка не всегда приводит к полному окислению органических соединений до углекислого газа и воды, поэтому для повышения эффективности процесса, его дешевизны и безопасности необходимо применять каталитическое озонирование, то есть озонирование в присутствии каталитически активного материала или катализатора [4].

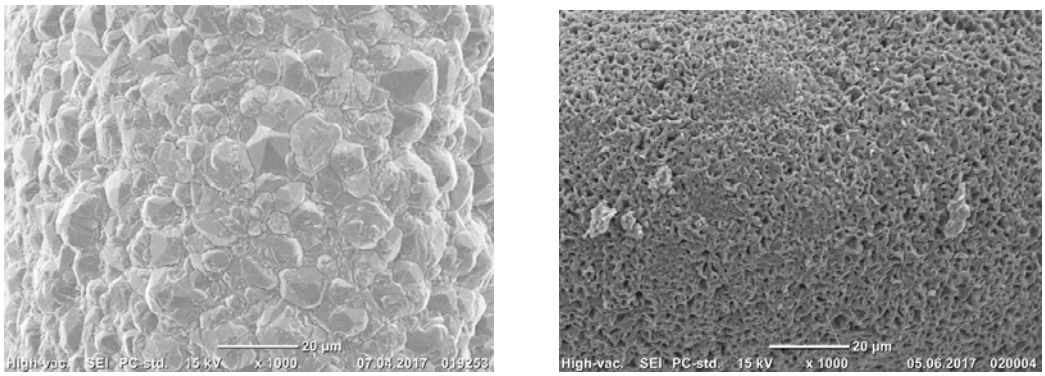
Авторы научных работ [3, 4], посвященных процессам окисления органических соединений на гетерогенных катализаторах, отмечают, что традиционными катализаторами окисления органических соединений являются благородные металлы, а также соединения элементов с частично незаполненными d-оболочками: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pd, Pt, Ag и др., и их оксиды, а для нанесенных гетерогенных катализаторов перспективными отмечают цельнометаллические благодаря их прочности [5].

В данной работе представлены результаты получения и исследования каталитической активности двух материалов: на основе меди (№1) и оксида меди (II) (№2).

Для получения медного покрытия был использован метод электроосаждения. Раствор электролита готовился из 10 г/л азотнокислой меди (II) и бидистиллята. В качестве носителя-катода использовалась сетка из нержавеющей стали марки 12Х18Н10 с размером ячейки (228 ±3) мкм и диаметром проволоки (90±2) мкм. Электроосаждение проводилось в гальваностатическом режиме с медным анодом. Для получения покрытия оксида меди (II) после электроосаждения применялся метод термической обработки на воздухе в муфельной печи Wise Therm FP-12 при режиме: нагрев до 600-700 °С, время выдержки 1-2 часа.

Микроскопические исследования поверхности образца №1, полученного из медного электролита методом электроосаждения, показали, что она представляют собой равномерное

покрытие, состоящее из кристаллов меди (в том числе икосаэдрического габитуса) (рисунок 1 а). Толщина покрытия, выращенного на поверхности сетки-носителя, составляет примерно 15-20 мкм.



а б

Рис. 1. СЭМ изображения морфологии поверхности образца после электроосаждения - №1 (а) и морфология поверхности образца после последующей термической обработки - №2 (б)

СЭМ исследования образца №2 (после проведения термической обработки по указанному выше режиму) показали, что морфология поверхности существенно изменилась. На поверхности появились поры размером от 500 нм до 1 мкм (рисунок 1б). РФА анализ образца №2 показал наличие только фазы оксида меди (II) в покрытии.

Испытания образцов на каталитическую активность проводились на лабораторной установке путем озонирования модельного раствора этиленгликоля в присутствии одного из полученных материалов, нанесенных на сетчатый носитель. Исходная концентрация этиленгликоля в воде превышала ПДК в несколько раз. Озонирование проводилось при комнатной температуре в объеме модельного раствора 2 л, подача смеси озон-кислород производилась так, чтобы она равномерно распределялась по поверхности сеток.

Анализ исходного раствора проводили методом газовой хроматографии (Кристаллюкс 4000М с пламенно-ионизационным детектором, газ носитель-гелий). Определение состава раствора после испытаний по окислению этиленгликоля проводили методом ГХ-МС (GCMS-QP2010 Ultra).

В таблице 1 приведены данные степени разложения этиленгликоля в воде в присутствии каталитически активного материала и без него. Оба полученных материала показали хорошую каталитическую активность при заданных условиях, а также высокую степень разложения этиленгликоля в воде по сравнению с холостым экспериментом (без каталитически активного материала). Образец №2 (на основе оксида меди (II)) более активен в процессе разложения этиленгликоля, чем образец №1. Покрытие оксида меди (II) показало степень очистки воды от этиленгликоля за 5 часов 68%.

Таблица 1 Каталитическая активность полученных материалов в процессе разложения этиленгликоля в воде

Каталитически активный материал	**Время реакции, ч**	**Степень разложения этиленгликоля, %**
Нет	5	7
Медь		57
Оксид меди (II)		68

Проведенные исследования показали, что полученные методом электроосаждения материалы на основе меди являются каталитически активными в отношении этиленгликоля, растворенного в воде, а дальнейшие исследования в этом направлении могут быть перспективными при разработке процесса очистки сточных вод от трудноокисляемых соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 16- 02-00517 а «Получение и исследование дефектных структур, формирующихся при механоактивации металлических частиц и кристаллов в процессе их электрокристаллизации».

Автор выражает благодарность к.х.н. Азовскому В.М. и Фирсову В.С. за помощь при выполнении исследований и проведении экспериментов, а также к.ф.-м.н. Грызуновой Н.Н. и д.ф.-м.н. Викарчуку А.А. за рекомендации по представлению работы.

Список литературы:

1. A. H. Hassani, S.M. Borghei, H. Samadyar, S. A. Mirbagheri, A. H. Javid Treatment of waste water containing ethylene glycol using ozonation: kinetic and performance study // Bull. Env. Pharmacol. Life Sci. – Vol. 2 (9). - 2013. - P. 78-82.

2. US EPA, Office of Water, "Preliminary Data Summary – Airport Deicing Operations," EPA 821-R-00-001, January 2000, P 447.

3. Фаттахова А.М., Абдрахманова Ю.Ф., Кирсанова А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А., Шарафутдинова Г.М. Катализаторы для процессов окисления в водной среде // Башкирский химический журнал. - 2010. - Т. 17. - № 5. - С. 16-20.

4. Фаттахова А.М., Кирсанова А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А. Применение катализаторов в окислительных процессах очистки природных и сточных вод // Градостроительство и архитектура. - 2011. - № 2. - С. 83-87.

5. Бокий В.А. Опыт промышленной эксплуатации нанесенных сетчатых катализаторов // Катализ в промышленности. - 2012. - № 3. - С. 62-65.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ, РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, ИМЕЮЩИХ СТРУКТУРУ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА

Зайцева О. В.

Россия, ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», nikonovaolga90@mail.ru

Одним из перспективных направлений в науке о материалах в настоящее время признаётся направление, связанное с созданием и применением высокоэнтропийных систем [1]. Чаще всего речь идёт о высокоэнтропийных металлических сплавах, которые, согласно устоявшемуся определению, должны содержать не менее пяти элементов, причём количество каждого из них не должно превышать 35 ат. % и не должно быть меньше 5 ат. %. Часто речь идёт о многокомпонентных сплавах, в которых элементы находятся в эквимолярных концентрациях. При большом количестве элементов в таких сплавах, они чаще всего кристаллизуются в виде простых ОЦК, ГЦК и ГПУ твердых растворов, причём выделение дисперсных интерметаллидов в них не наблюдается. Такой характер фазообразования в высокоэнтропийных сплавах связывают с высоким значением энтропии смешения, в результате чего образование низкоэнтропийных фаз в них при кристаллизации из расплава становится маловероятно.

Гораздо меньше, чем металлические, изучены неметаллические высокоэнтропийные системы. В частности, внимание исследователей привлекли вопросы получения и изучения свойств высокоэнтропийных нитридных фаз для изготовления покрытий с высоким уровнем эксплуатационных характеристик [2]. В последние годы появились результаты исследований, направленных на получение и исследование свойств оксидных высокоэнтропийных систем (одной из первых такого рода работ стала работа [3]). В рамках проведённых работ исследовались прежде всего простые оксидные системы, образованные оксидами двухвалентных металлов или оксидами трёхвалентных металлов. Однако уже существуют работы, посвящённые исследованию высокоэнтропийных систем с более сложной кристаллической структурой. Например, J. Dąbrowa и др. [4] получили высокоэнтропийную оксидную фазу со структурой шпинели. Две группы авторов (S. Jiang с соавторами [5] и A. Sarkar с соавторами [6]) в своих публикациях (вышедших менее года назад) сообщают о создании высокоэнтропийных фаз со структурой перовскита.

Проводимые нами работы посвящены изучению возможности получения оксидных высокоэнтропийных кристаллических твёрдых растворов со структурой гексаферритов М-типа. При этом значительное внимание уделяется исследованию фазовых равновесий, реализующихся в многокомпонентных системах, в рамках которых могут образовываться такие твёрдые растворы.

Гексаферриты М-типа со структурой магнетоплюмбита известны более полувека и благодаря своим свойствам – химической инертности, механической твердости, высоким значениям температуры Кюри, коэрцитивной силы и поля анизотропии – получили широкое распространение в

различных отраслях науки и техники, в первую очередь в устройствах хранения и записи информации, а также при изготовлении постоянных магнитов. Развитие методов и устройств для исследования материалов в последние два десятилетия расширило возможности всестороннего изучения их свойств, что привело к появлению новых приложений для ранее известных материалов. Так, в последние десятилетия интерес к гексаферритам возрос благодаря возможности их использования в электронике в виде объемных материалов – в магнитооптике, акустоэлектронике, в качестве сфер для устройств СВЧ диапазона, в виде тонких пленок – в устройствах хранения и перезаписи информации высокой плотности. Перспективным на настоящее время направлением исследований является создание покрытий и объемных элементов на основе ферритов для летательной техники, бронемашин, кораблей и других объектов, представляющих стратегический интерес, а также материалов для устройств телекоммуникации. При этом современная электроника идет по пути миниатюризации и, как следствие, ужесточаются требования к возможности оптимизации чистых материалов (кристаллических матриц) под конкретные задачи.

Традиционно в качестве используемых материалов для перечисленных выше применений рассматривались, прежде всего, стехиометрические гексаферриты одного элемента (прежде всего бария – $BaFe_{12}O_{19}$, а также свинца и стронция – $PbFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$). Однако исследования последних десятилетий позволили обнаружить возможность управления свойствами гексаферритов посредством замещения части атомов железа другими элементами (в литературе нетрудно обнаружить исследования, посвящённые замещению железа в кристаллической решётке гексаферритов алюминием, титаном, кобальтом, никелем, вольфрамом, медью, цинком и хромом). Гексаферриты М-типа предоставляют для такого замещения широкие возможности, что обусловлено наличием пяти различных кристаллографических позиций железа в их кристаллической решетке, контролируемое замещение которых различными ионами металлов позволяет варьировать свойства получаемых таким образом структур в широком диапазоне.

Наша работа направлена на исследование возможности сделать следующий шаг в направлении получения кристаллических структур с требуемым уровнем характеристик – от частично замещённых структур к получению многокомпонентных твёрдых растворов с возможно широкой областью гомогенности, что позволит плавно изменять свойства материалов, в зависимости от требований разработчиков технических устройств. Предполагается, что высокая энтропия смешения может позволить стабилизировать многокомпонентные твёрдые растворы со структурой гексаферритов М-типа.

На первом этапе исследования изучались системы, состав которых можно выразить следующими формулами: $(Ba, Pb, Sr, Ca, Zn)Fe_{12}O_{19}$, $Ba(Fe, Mn, Ni, Ti, Al)_{12}O_{19}$, $(Ba, Pb, Sr)(Fe, Mn, Ni, Ti, Al)_{12}O_{19}$, $(Ba, Pb, Sr, Ca, Zn)(Fe, Mn, Al)_{12}O_{19}$.

Синтез образцов включал в себя следующие стадии:

а) Подготовка шихты заданного состава. Состав шихты определялся прежде всего требованием максимизации конфигурационной энтропии смешения.

б) Плавление шихты в условиях, позволяющих получить полностью гомогенную жидкую фазу, и при этом не загрязнить получившийся расплав сторонними примесями.

в) Медленное охлаждение расплава до температуры несколько ниже температуры солидуса с целью образования кристаллического твёрдого раствора и во избежание образования аморфных или стеклообразных фаз.

г) Закалка твёрдого раствора – резкое понижение его температуры с целью предотвращения процессов нарушения стабильности твёрдого раствора, связанных с понижением температуры и, следовательно, со снижением вклада энтропии смешения в энергию Гиббса твёрдорастворной фазы.

д) Длительная термообработка части образцов с целью исследования стабильности образовавшихся твёрдых растворов при температурах существенно ниже температуры кристаллизации.

Экспериментальное изучение структуры полученных образцов проводилось методами электронной микроскопии (совмещённой с рентгеноспектральным микроанализом), методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового исследования. Полученные в процессе исследования образцов данные позволяют судить о фазовых равновесиях, реализующихся в исследованных системах при различных температурах, и представляют особенную ценность как основа для разработки термодинамической модели исследуемых систем.

1. M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications. Springer, 2016.

2. A. D. Pogrebnyak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, V. M. Beresnev. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. Usp. Khim., 2014, 83(11), 1027–1061; Russian Chem. Reviews, 2014, 83(11), 1027–1061.

3. Christina M. Rost, Edward Sachet, Trent Borman, Ali Moballegh, Elizabeth C. Dickey, Dong Hou, Jacob L. Jones, Stefano Curtarolo, Jon-Paul Maria. Entropy-stabilized oxides. Nature Communications, 6, 2015, no. 8485.

4. J. Dąbrowa, M. Stygar, A. Mikuła, A. Knapik, K. Mroczka, W. Tejchman, M. Danielewski, M. Martin. Synthesis and microstructure of the $(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure. Materials Letters. 2018, 216, 32-36.

5. S. Jiang, T. Hu , J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin, T. Harrington, K. Vecchio, J. Luo. A new class of high-entropy perovskite oxides. Scripta Materialia. 2018, 142, 116-120.

6. A. Sarkar, R. Djenadic, D.Wang, Ch. Hein, R. Kautenburger, O. Clemens, H. Hahn. Rare earth and transition metal based entropy stabilized perovskite type oxides. Journal of the European Ceramic Societ. 2018, 38 (5), 2318-2327.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00736 (название проекта "Фазовые равновесия, реализующиеся в многокомпонентных системах, имеющих структуру гексаферритов М-типа"). Автор считает своим долгом отметить важную роль, которую играют члены коллектива исполнителей работ по проекту (Живулин Д.Е., Галкина Д.П. и Чернуха А.С.) в его реализации.

СИНТЕЗ ФЕРРИТА ВИСМУТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Иванова О.В.

Россия, Воронежский государственный университет, lesya_ivanova_95@mail.ru

Предложена методика активированного микроволновым и ультразвуковым излучением синтеза нанопорошка ортоферрита висмута. Микроволновое воздействие с последующей ультразвуковой обработкой синтезируемых образцов $BiFeO_3$ при использовании в качестве осадителя гидроксида натрия позволяет получать химически однородный нанопорошок при значительном снижении энергоемкости процесса [1].

Синтез $BiFeO_3$ проводился под воздействием микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 15 мин и ультразвукового излучения – 10 мин из растворов солей в эквивалетном соотношении по следующему уравнению:

$Fe(NO_3)_3 + Bi(NO_3)_3 + NaOH + 2H_2O \rightarrow BiFeO_3 + NaNO_3 + 5HNO_3$

Синтез $BiFeO_3$:Co(10%) проводился по аналогичной методике в соответствии с уравнением:

$Fe(NO_3)_3 + 0.9Bi(NO_3)_3 + 0.1Co(NO_3)_2 + NaOH + 2H_2O \rightarrow Co_{0.1}Bi_{0.9}FeO_3 + NaNO_3 + 5HNO_3$

Образовавшийся коричневый осадок промывался дистиллированной водой и отделялся центрифугированием. После сушки порошок отжигался в муфельной печи в течение двух часов при температуре 500ºС.

На рис. 1 приведена дифрактограмма $BiFeO_3$. Все рефлексы соответствуют фазе $BiFeO_3$, что указывает на преимущество синтеза нанопорошка ортоферрита висмута с использованием микроволнового излучения.

Легированный образец содержит в основном фазу $BiFeO_3$, о чём свидетельствуют пики высокой интенсивности, принадлежащие ортоферриту висмута (рис. 2). На дифрактограмме присутствует единичный рефлекс, отвечающий Bi_2O_3, что, возможно, связано с неполным протеканием реакции образования ортоферрита висмута. По результатам РФА видно, что какие-либо фазы, содержащие кобальт, отсутствуют. Это может свидетельствовать о встраивании ионов кобальта в решетку феррита.

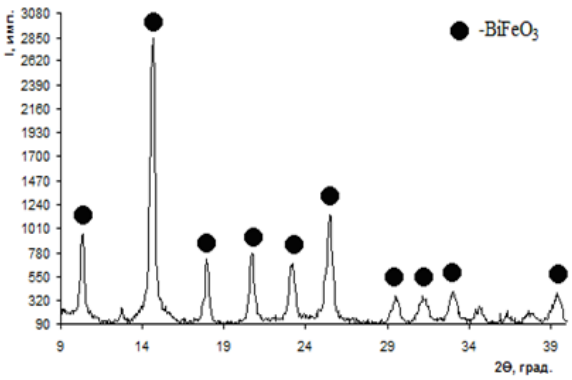


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма $BiFeO_3$.

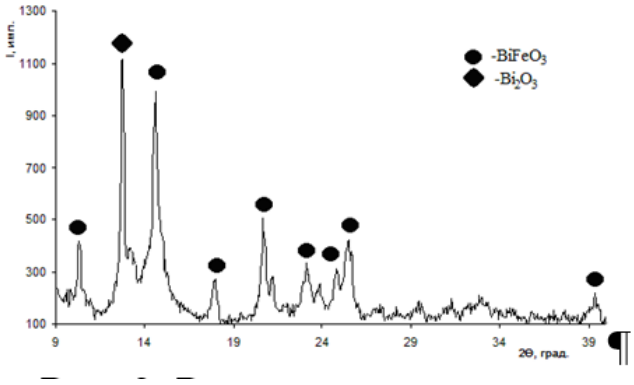


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма $BiFeO_3$:Co(10%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ (проект № 18-03-00354А).

Литература:

Томина Е. В. Синтез ортованадатов иттрия и висмута под действием микроволнового излучении / Е. В. Томина, Н. И. Бойков, Л. С. Зеленина и др. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2016. – № 1. – С. 30-34.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Томиной Елене Викторовне за ценные советы при планировании исследования и рекомендации по оформлению статьи.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ

Калашнова А.В.

Россия, Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Kalashnova@ihte.uran.ru.

Цирконаты лития принадлежат к немногочисленной группе соединений, которые термодинамически стабильны в контакте с металлическим литием [1]. Это делает их перспективными материалами для применения в литиевых химических источниках тока в качестве твёрдых электролитов, разделяющих анодное и катодное пространства, а также в качестве компонентов электродных масс [2-4]. Электропроводность $Li_6Zr_2O_7$ и Li_8ZrO_6 и твёрдых растворов на их основе в последнее время интенсивно изучается [5,6], в то время как исследованию транспортных свойств метацирконата лития Li_2ZrO_3 посвящено значительно меньшее число работ.

Нами проведено систематическое исследование влияния гетеровалентных замещений различного типа на электропроводность метацирконата лития:

Замещение ионов лития двухзарядными катионами по схеме

$2Li^+ \rightarrow Me^{2+} + V_{Li}$ (Me = Zn, Ca);

Замещение ионов циркония пятизарядными катионами ниобия по схеме

$Li^+ + Zr^{4+} \rightarrow Nb^{5+} + V_{Li}$;

Замещение циркония трёхзарядными катионами иттрия по схеме

$Zr^{4+} + V_i \rightarrow Y^{3+} + Li^+_i$.

В двух первых случаях предполагалось, что компенсация заряда осуществляется литиевыми вакансиями, в третьем – межузельными катионами лития.

Исследуемые вещества получали твердофазным синтезом, исходя из Li_2CO_3 («х.ч.»), ZrO_2 («ч.д.а.») и ZnO («х.ч.»), Y_2O_3 («х.ч.»), Nb_2O_5 («ч.д.а.») или $CaCO_3$ («ч.д.а.»). Для всех систем, кроме $Li_{2+x}Zr_{1-x}Y_xO_3$ **к**онечная температура синтеза составляла 1000ºС. В случае системы $Li_{2+x}Zr_{1-x}Y_xO_3$ для полной растворимости добавки потребовалась более высокая конечная температура синтеза, а именно 1400 ºС. Электропроводность измеряли на круглых таблетках диаметром 10 и толщиной 1-3 мм, полученных спеканием прессовок при 1000-1300ºС Рентгенофазовый анализ спечённых образцов проводили на дифрактометре Rigaku DMAX-2200 (Japan) в фильтрованном Cu K_α – излучении. Измерение электропроводности проводили методом импедансной спектроскопии с серебряными электродами.

Образцы, полученные замещением в Li_2ZrO_3 ионов Li^+ катионами Zn^{2+} или Ca^{2+} с компенсацией заряда дефицитом лития, были однофазны до x ≈ 0,075. Однофазная область в системе $Li_{2-x}Zr_{1-x}Nb_xO_3$

оказалась более узкой (x = 0 – 0,05). В системе $Li_{2+x}Zr_{1-x}Y_xO_3$ твердые растворы образуются до x=0,05, составы с большим содержанием оксида иттрия содержали примесь $Li_6Zr_2O_7$.

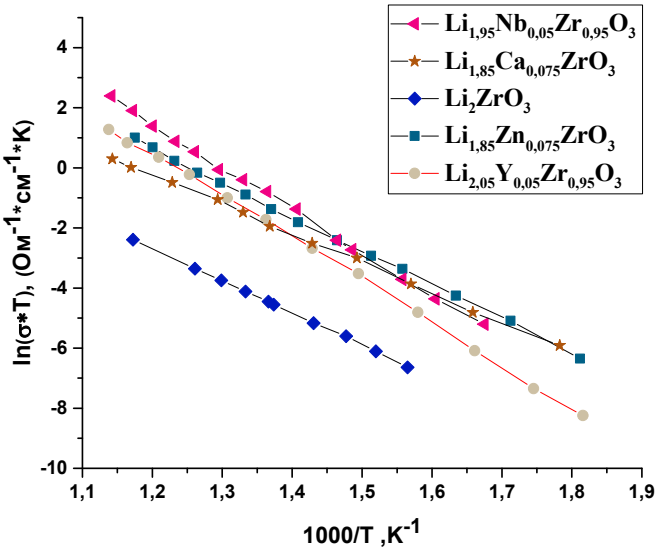


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности Li_2ZrO_3 и твердых растворов на его основе

Среди исследованных в данной работе типов гетеровалентных замещений наиболее эффективным в плане повышения электропроводности оказалось замещение катионов лития или циркония катионами более высоких степеней окисления с компенсацией заряда дефицитом лития (рис.1). Однако следует отметить, что электропроводность полученных твёрдых растворов (табл.1), возрастая по сравнению с чистым метацирконатом лития, остаётся, тем не менее, довольно низкой вследствие малой растворимости добавок и, по-видимому, низкой плотности образцов (80-90%). Максимальная электропроводность (образец состава $Li_{1,95}Zr_{0,95}Nb_{0,05}O_3$) составляет $1,06\cdot10^{-2}$ См/см и $1,07\cdot10^{-4}$ при 600°С и 400°С, соответственно. В целом применение метацирконата лития в качестве базисной фазы для твёрдых электролитов литиевых источников тока, по-видимому, не является перспективным вследствие низкой электропроводности. Более вероятным является применение Li_2ZrO_3 в качестве конструкционного материала и в качестве одного из компонентов при изготовлении электродных масс.

Таблица 1. Значения удельной электропроводности и энергии активации проводимости некоторых твёрдых растворов на основе Li_2ZrO_3.

Твёрдый электролит	Ea, кДж/моль	Электропроводность, См/см		
		600 °C	500 °C	400 °C
$Li_{1.85}Zn_{0.075}ZrO_3$	81,4 ±0,12	$3,86\cdot10^{-3}$	$8,08\cdot10^{-4}$	$1,06\cdot10^{-4}$
$Li_{1.85}Ca_{0.075}ZrO_3$	93,99±0,15	$1,54\cdot10^{-3}$	$4,09\cdot10^{-4}$	$6,97\cdot10^{-5}$
$Li_{1,95}Zr_{0,95}Nb_{0,05}O_3$	118,41±0,16	$1,06\cdot10^{-2}$	$1,43\cdot10^{-3}$	$1,07\cdot10^{-4}$
$Li_{2,05}Zr_{0,95}Y_{0,05}O_3$	130,95±0,76	$3,89\cdot10^{-3}$	$5,48\cdot10^{-4}$	$4,34\cdot10^{-5}$
Li_2ZrO_3	85,76±0,22	$1,36\cdot10^{-4}$	$3,37\cdot10^{-5}$	$4,71\cdot10^{-6}$

Автор выражает благодарность д.х.н. Шехтману Г.Ш. за руководство при проведении работы и помощь в обсуждении результатов исследования. Проведенные исследования (частично) выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества".

Литература:

1. E.E. Hellstrom, and W. Van Gool. Li ion conduction in Li_2ZrO_3, Li_4ZrO_4, and $LiScO_2$ // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 59-64.

2. Y. Dong, Y. Zhao, H. Duan, and J., Huang. Electrochemical performance and lithium-ion insertion/extraction mechanism studies of the novel Li_2ZrO_3 anode materials // *Electrochim. Acta.* 2015. V.161. P. 219-225.

3. S. Huang et al. Y-doped Li_8ZrO_6: A Li-Ion battery cathode material with high capacity // *Journal of the American Chemical Society*. 2015. V. 137. №. 34. P. 10992-11003.

4. S. Huang S. et al. Transition-Metal-Doped M- Li_8ZrO (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ce) as High-Specific-Capacity Li-Ion Battery Cathode Materials: Synthesis, Electrochemistry, and Quantum Mechanical Characterization // *Chemistry of Materials*. 2016. V. 28. №. 3. P. 746-755.

5. R.P. Rao, M.V. Reddy, S. Adams and B.V.R. Chowdari. Preparation and mobile ion transport studies of Ta and Nb doped Li_6Zr2O_7 Li-fast ion conductors // *Mat. Sci. Eng.* 2012. V. B177. P. 100-105.

6. Y. Liao, P. Singh, K.S. Park, W. Li, W and J.B. Goodenough. Li_6Zr2O_7 interstitial lithium-ion solid electrolyte // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 102. P. 446-450.

СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КИСЛЫХ ФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)

Котцов С.Ю.

Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, sergey12-17@yandex.ru

Аэрогели являются высокопористыми материалами с низкой плотностью и высокой удельной площадью поверхности, и представляют собой гели, в которых жидкая фаза полностью замещена газообразной. Аэрогели могут быть получены на основе ряда простых веществ, неорганических и органических соединений, известны также гибридные органо-неорганические аэрогели. В последнее время появилось значительное число работ, посвященных созданию аэрогелей, содержащих анизотропные 1D и 2D структурные единицы. Внимание к монолитным материалам, имеющим подобную архитектуру и характеризующихся наличием не только микро- (<2 нм) и мезо- (2–50 нм), но и макропор, связано с тем, что они обладают высокой удельной поверхностью. Одной из практически значимых задач в области создания новых полифункциональных материалов является получение аэрогелей на основе ортофосфатов переходных и редкоземельных элементов. Такие материалы привлекают внимание ученых благодаря заметным ионообменным, сорбционным, протон-проводящим и каталитическим свойствам. В то же время, данные о синтезе подобных материалов крайне скудны.

Целью работы стала разработка методов получения аэрогелей на основе кислых фосфатов Ce(IV). Были поставлены задачи: 1) подбор неорганических минерализаторов для получения монолитных церийсодержащих фосфорнокислых гелей; 2) сушка монолитных гелей в сверхкритических условиях; 3) анализ полученных гелей комплексом физико-химических методов.

Процедура синтеза монолитных церийсодержащих фосфорнокислых гелей включала в себя растворение 0.02 г нанокристаллического CeO_2 в 1 мл H_3PO_4 (85%) при постоянном перемешивании при температуре 80°C. После растворения диоксида церия и охлаждения раствора до комнатной температуры, к нему добавляли либо 4 мл дистиллированной воды, либо 20 мл 3 M HNO_3. Объемные соотношения раствор:минерализатор были выбраны из тех соображений, что в случае использования воды монолитный гель формировался при объемных соотношениях раствор:вода = 1:3 ÷ 1:8, а при использовании азотной кислоты - 1:7 ÷ 1:20. Гели выдерживали в течение нескольких суток, и после этого проводили замену растворителя на ацетонитрил. Для получения аэрогелей образцы подвергали сушке в сверхкритических условиях, в качестве растворителя использовали CO_2. В качестве образца сравнения использовали ксерогель, синтез которого включал в себя смешение церийсодержащего фосфорнокислого раствора и воды, очистку полученного геля путем диализа относительно деионизованной воды и последующую сушку очищенного геля при 60°C при атмосферном давлении.

Было показано, что сверхкритическая сушка в CO_2 приводит к успешному получению монолитных аэрогелей. При этом геометрическая плотность монолитного аэрогеля, полученного с использованием воды, составляла ~ 0,01 г/см^3, в то время как геометрическая плотность аэрогеля, синтезированного с применением азотной кислоты – всего около 0,003 г/см^3. Рассчитанная пористость монолитных аэрогелей составила ~ 99%. Рентгеновская дифракция полученных аэрогелей показала наличие во всех случаях выраженного уширенного пика в области 7–8°(2θ), что может свидетельствовать о существовании в них упорядоченной структуры с характеристическим расстоянием ~1,2 нм. Удельная площадь поверхности образцов составила около 70 м^2/г. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции свидетельствуют о том, что аэрогели состоят из анизотропных частиц, имеющих форму волокон, причем наименьшая

толщина волокон (около 15–20 нм) наблюдается для образца сравнения. Диаметр волокон аэрогелей примерно в 2 раза больше, при этом, по данным ПЭМ, они содержат неоднородности, представляющие собой, вероятно, закрытие поры. Результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ) находятся в хорошем соответствии с данными просвечивающей электронной микроскопии и также указывают на то, что аэрогели характеризуются большим диаметром волокон (до 40–50 нм) по сравнению с ксерогелем. Кроме того, полученные микрофотографии подтверждают наличие в аэрогелях значительного количества макропор размером от 100 до 500 нм. Структуру ксерогеля анализировали методом малоуглового рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $6*10^{-3} < q < 0.3$ Å^{-1}, были выявлены неоднородности размером около 25 нм, что удовлетворительно согласуется с данными ПЭМ и РЭМ, характеризующими диаметр волокон.

Автор выражает благодарность м.н.с. Шекуновой Т.О., асп. Ёрову Х.Э., к.х.н. Баранчикову А.Е., чл.-корр. РАН Иванову В.К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00275 «Сверхлегкие аэрогели на основе гидроортофосфатов церия (IV)».

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Кремлев К.В.

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

Потребность в новых высокотехнологичных материалах с уникальными механическими, химическими и электронными свойствами является актуальной проблемой в современной промышленности. Ключом к решению данной задачи является разработка новых гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), модифицированных оксидами металлов. В частности, высокую актуальность имеют гибридные материалы на основе оксидов алюминия и оксидов циркония.

Разработка установки для синтеза подобного класса гибридных материалов основывалась на свойствах исходных веществ и ожидаемых продуктах синтеза. Исходные МУНТ были синтезированы с применением технологии MOCVD при использовании толуола и ферроцена в качестве прекурсоров. Такие МУНТ синтезировались в течение 5 часов при разложении смеси паров толуола и ферроцена при температуре 825°C. Внешний диаметр МУНТ составлял в среднем 91 нм. Для получения гибридных материалов на основе МУНТ, декорированных наноразмерными покрытиями, содержащими оксиды алюминия или оксиды циркония, в качестве прекурсоров были использованы ацетилацетонат алюминия и ацетилацетонат циркония соответственно.

Экспериментальная установка для синтеза гибридных материалов на основе МУНТ, модифицированных оксидами алюминия и циркония, реализована в виде вертикального трубчатого реактора из кварцевого стекла с системой из двух последовательных нагревательных печей. На дно данного реактора помещается прекурсор покрытия (ацетилацетонат соответствующего металла), а выше на металлической сетке располагается порошок исходных МУНТ, на которых происходит разложение паров ацетилацетонатов. Разложение происходит при постоянной откачке реактора. Температура испарителя ацетилацетонатов и температура зоны пиролиза паров с образованием покрытия на МУНТ подбирались исходя из физических свойств используемых веществ. Так, температура испарителя составляла 160°C, температура пиролиза 600°C, а время синтеза составляло от 60 до 90 минут в зависимости от загрузки реактора. Массовое соотношения прекурсоров покрытий и МУНТ менялось от 1:4 до 1:1 с целью получения гибридных материалов с разной степенью покрытия оксидами соответствующих металлов. Таким образом были получены гибридные материалы на основе МУНТ, декорированных наноразмерными покрытиями, содержащими оксиды алюминия или оксиды циркония. Полученные гибридные наноматериалы были исследованы широким спектром физико-химических методов анализа (РФА, ТГА, СЭМ, ПЭМ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00776, «Физико-химические аспекты получения новых гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных оксидами металлов, для использования в катализе пиролиза углеводородов»).

Автор выражает благодарность Забродиной Г.С., Андрееву П.В., Вилкову И.В., Кеткову С.Ю., Объедкову А.М., Каверину Б.С., Семенову Н.М.

СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ ZnO-Co_3O_4 ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ЭКСИМЕРНЫМ KrF-ЛАЗЕРОМ

Кузьмина А.С.

Россия, ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», kuzmina.istu@gmail.com

Актуальность исследования состава и морфологии керамических мишеней на основе оксида цинка в процессе лазерной абляции заключается в контроле характеристик тонкоплёночных материалов, синтезированных методом импульсного лазерного осаждения из этих мишеней, в получении информации о нано- и микроструктурах, сформированных на поверхности мишеней, и, как следствие, в расширении области применения оксида цинка (биосенсоры, фотодетекторы, солнечные элементы) и развитии технологии лазерной модификации поверхности полупроводников [1, 2].

Исследуемые керамические мишени массой 2 г были получены методом твердофазной реакции из порошков ZnO и Co_3O_4 (Alfa Aesar, Россия) квалификации «особо чистый», смешанных в количестве, необходимом для достижения нужной стехиометрии (C_{Co}=0–45 ат. %). Шихта тщательно перемешивалась в агатовой ступке в течение 2 часов и прессовалась в «таблетки» с усилием в 10 тонн/см^2, которые затем отжигались в муфельной печи при температуре 1000 °С в атмосфере кислорода в течение 2 часов. Изучение элементного состава и морфологии керамических мишеней проводилось с помощью растрового электронного микроскопа Jib-Z4500 (Jeol, Япония) с энергодисперсионным детектором X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания).

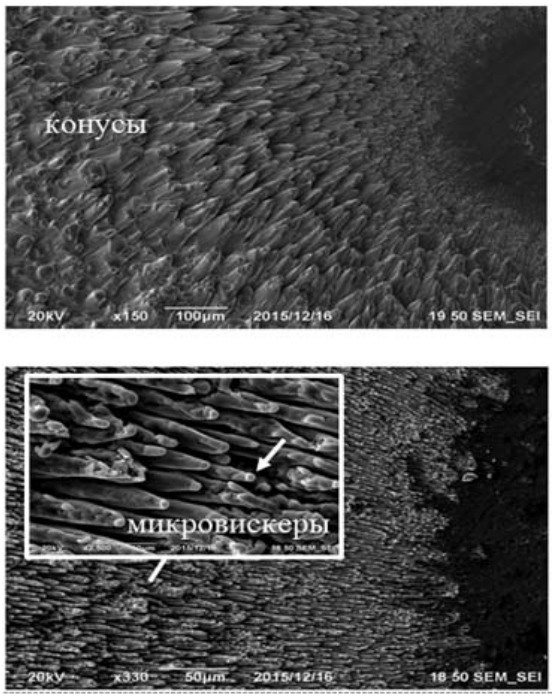


Рис. 1. Морфология поверхности мишеней ZnO-Co_3O_4 при C_{Co}=11,4 ат. % (сверху) и C_{Co}=29 ат. % (снизу); на вставке – область при увеличении ×2500

Результаты исследования состава и морфологии керамических мишеней ZnO-Co_3O_4 получены после лазерной абляции эксимерным KrF-лазером (λ=248 нм). Интерес представляет радиальное распределение элементов в мишенях ZnO-Co_3O_4. Обнаружено, что атомная концентрация кобальта в центре в несколько раз превышает его концентрацию на краю мишеней, что объяснено в рамках тепловой модели воздействия лазерного излучения с полупроводником. Установлено, что морфология поверхности мишеней ZnO-Co_3O_4 после лазерной абляции претерпевает существенные изменения. Лазерное излучение импульсного наносекундного лазера индуцирует на поверхности мишеней формирование конусообразных структур и микровискеров, ориентированных к центру мишеней (рис.

1). Причём, чем больше концентрация легирующей примеси в мишени, тем большее количество структур наблюдается на поверхности. Образование конусов и микровискеров объясняется обобщённой моделью роста по механизму «пар–жидкость–кристалл».

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Шнейдеру А.Г. (ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»), а также д.ф.-м.н. Новодворскому О.А. и к.ф.-м.н. Лотину А.А. (ИПЛИТ РАН - филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН) за помощь в получении результатов исследования.

Литература:

1. Magnetism and magnetooptics features of Zn1-xCoxOy thin films grown by pulsed laser deposition / A.S. Kuz'mina, A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, N.S. Perov, E.A. Gan'shina, L.A. Makarova, A.S. Semisalova, A.G. Shneider, M.P. Kuz'min, S.S. Kolesnikov // Materials chemistry and physics. – 2017. – Vol. 198. – P. 291–296.

2. Changing the properties of indium tin oxide by introducing aluminum cations / M.P. Kuz'min, Xiao-Yuan Li, M.Y. Kuz'mina, A.I. Begunov, A.S. Zhuravlyova // Electrochemistry Communications. – 2016. – Vol. 67. – P. 35–38.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ И УРОВНЯ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ

Кутепов С.Н.

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

При промышленном внедрении интерметаллических покрытий представляет интерес определение оптимальной толщины напыляемого слоя, который бы обладал наилучшими прочностными и антикоррозионными свойствами. Изучение влияния толщины защитного покрытия на коррозионную стойкость проводили на образцах стали 30Г2 (0,27% C, 1,53% Mn, 0,28% Si, 0,03% Cr), на которые были нанесены 4 типа покрытия (ПН55Т45, ПН70Ю30, ПН85Ю15, ПТ88Н12) различной толщины – 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 и 1,1 мм. После несения защитных покрытий образцы подвергали шлифованию до получения чистоты поверхности, соответствующей седьмому классу точности.

При шлифовании образцов с покрытием толщиной 0,9 и 1,1 мм возникли трудности с обработкой – образовывались трещины и сколы, что вероятно обусловлено снижением адгезионной прочности покрытия и увеличением уровня остаточных напряжений.

Результаты проведенных исследований показали, что с увеличением толщины покрытий ПН70Ю30 и ПН85Ю15 возрастает их коррозионная стойкость. При толщине покрытия ПН55Т45, равной 0,9 мм наблюдается снижение его коррозионной стойкости в 2% HNO_3 и 5% H_2SO_4, обусловленное снижением адгезионной прочности покрытия, увеличением пористости и остаточных напряжений, неравномерное распределение которых способствуют локальному скоплению водорода в перенапряженных участках и ускоряет протекание коррозионных процессов. Покрытие ПТ88Н12 толщиной 0,7 мм обладает минимальной стойкостью при испытании в 2% и 5% HNO_3.

Причиной разрушения покрытия (рис. 1.) являлось образование трещин, вспучивание и выкрашивание, что свидетельствовало о наличии проникающих пор, коррозионного разрушения основы и сегрегации водорода в контактной зоне (основа – покрытие).

Проведенные исследования показали, что увеличение толщины защитных покрытий неоднозначно сказывается на их коррозионную стойкость. Установлено, что наибольшей стойкостью обладают интерметаллические покрытия ПН70Ю30 и ПН85Ю15 в растворах серной и азотной кислот. Их стойкость увеличивалась немонотонно с увеличением толщины покрытий.

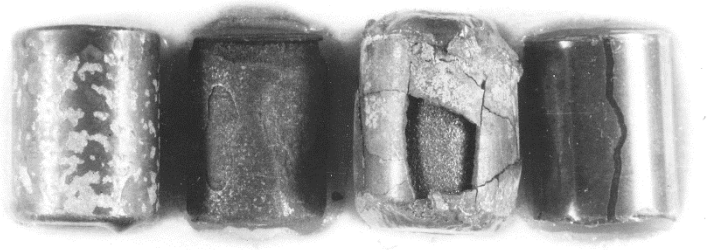


Рис. 1. Виды разрушения интерметаллических покрытий

Выявлено, что в качестве оптимальной толщины, обеспечивающей высокие антикоррозионные свойства покрытий ПН70Ю30, ПН85Ю15 и ПН55Т45 можно принять значения 0,5…0,7 мм, а для покрытия ПТ88Н12 – 0,3…0,7 мм.

Для определения влияния растягивающих напряжений были использованы специальные образцы (рис. 2), позволяющие проводить испытания в коррозионной камере на рычажной установке, обеспечивающей одноосное растяжение.

Испытания по определению длительной прочности образцов с покрытиями показали, что на скорость протекания коррозионных процессов оказывают влияние как концентрация водорода, так и состояние поверхности образцов. Наклепанная поверхность подвергается более активному растворению по сравнению со шлифованной. Это можно связать как с состоянием поверхности, так и с изменением рабочей площади контакта с агрессивной средой за счет увеличения шероховатости.

Для определения влияния уровня растягивающих напряжений на коррозионную стойкость покрытий было взято наиболее пластичное покрытие ПН70Ю30, которое наносили на образцы (рис. 2) с последующим шлифованием рабочей части (толщина покрытия 0,3 мм). Остальная часть изолировалась клеем БФ. Испытания образцов проводили в интервале напряжений 400…2000 МПа, которые не превышали предел текучести в растворе 5% H_2SO_4. За критерий коррозионной стойкости покрытия принимали время до образования трещин, обнаруживаемых визуально. Последующая выдержка образцов в коррозионной среде приводит к быстрому растравливанию трещины и отслаиванию покрытия от основы.

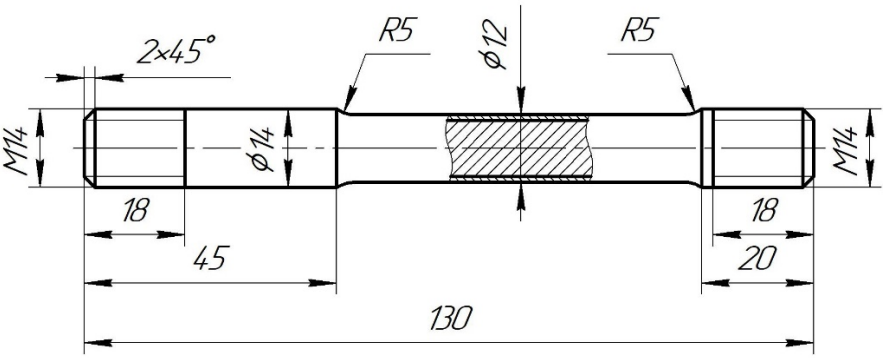


Рис.2. Образцы для определения коррозионной стойкости с нанесенным защитным покрытием ПН70Ю30

Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 3, из которого видно, что с повышением уровня растягивающих напряжений наблюдается увеличение длительной прочности покрытия. Зависимость имеет линейный характер.

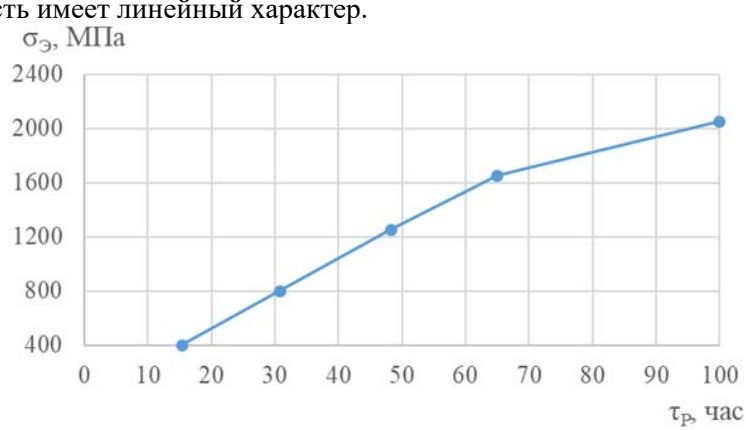


Рис. 3. Длительная прочность покрытия ПН70Ю30 на стали 30Г2 в растворе 5% H_2SO_4

Увеличение растягивающих напряжений, прилагаемых извне, приводит к раскрытию имеющихся пор и несплошностей, а также способствует образованию локальных напряжений, приводящих к пластической деформации и разрушению элементарных частиц покрытия. Имеющиеся различия в пластических характеристиках покрытия и основы приводят к созданию растягивающих

напряжений в зоне контакта (покрытие – основа), которые усугубляются напряжениями, приложенными извне. Все это приводит, с одной стороны, к усилению диффузионной подвижности водорода и проницаемости покрытия, а с другой стороны увеличение дефектности структуры создает большой суммарный объем водородных ловушек, способных захватывать диффузионно-подвижный водород, что может привести к увеличению времени до разрушения в процессе эксперимента.

Создание критической концентрации водорода в зоне контакта покрытия с основой в менее дефектном покрытии наступает быстрее, что и приводит к образованию магистральной трещины, располагаемой вдоль оси образца, что также выявляет специфику разрушения покрытий по сравнению с испытаниями на коррозионное растрескивание под напряжением арматурных сталей. Характер кривой длительной прочности арматурных сталей отражает обратную зависимость, и растрескивание происходит нормально к действию растягивающих напряжений.

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

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №11.6682.2017/8.9.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ 30ХГСА С ЗАЩИТНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Кутепов С.Н.

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

Для увеличения долговечности конструкций, эксплуатируемых на химических, металлургических и других промышленных предприятиях, необходимо проводить мероприятия по увеличению коррозионной стойкости. Одним из широко распространенных видов защиты металлоконструкций от коррозионного растрескивания является нанесение защитных металлических покрытий, наносимых методом плазменного напыления.

Для определения защитных свойств металлических материалов и покрытий, наносимых на поверхность защищаемой стали, в качестве которой была взята среднелегированная конструкционная сталь 30ХГСА, необходимо знать ее коррозионную стойкость. В этой связи были проведены укоренные лабораторные испытаний стали 30ХГСА на цилиндрических образцах (Ø16 мм и l = 20 мм) в различных коррозионных средах: 5 и 20% растворах H_2SO_4, HNO_3, HCl и KOH. Учитывая, что при плазменном напылении поверхность образцов подвергается специальной подготовке, испытания проводили на двух партиях образцов: после шлифования и шлифования с последующей дробеструйной обработкой. Коррозионную стойкость определяли гравиметрическим методом.

Результаты исследования стали 30ХГСА показали, что лучшую коррозионную стойкость во всех агрессивных средах показали образцы, цилиндрическая поверхность которых подвергалась шлифованию, т.к. площадь контактной поверхности у них меньше, чем у образцов, подвергнутых дополнительной дробеструйной обработке.

Испытания показали, что сталь 30ХГСА имеет малую коррозионную стойкость в кислых средах. Самые большие потери веса наблюдали у образцов после дробеструйной обработки в 20% растворе H_2SO_4 (весовой показатель коррозии за 720 ч составил 13,1 г/м^2×ч). Меньшие весовые потери были у образцов, испытанных в 5% растворах HNO_3 и HCl. Во всех средах наблюдали неравномерную коррозию поверхности образцов. Более активному растворению подвергались торцевая поверхность и в меньшей степени цилиндрическая, что свидетельствует о влиянии остаточных напряжений, обусловленных технологией обработки.

При испытании в среде KOH в начальный период наблюдали прирост веса образцов, что указывает на формирование пассивирующей пленки, которая при дальнейших испытаниях подвергалась растворению. В 5% растворе KOH образцы незначительно растворяются, весовой показатель скорости коррозии 0,0004 г/м^2×ч у шлифованных образцов и 0,0026 г/м^2×ч – у образцов, подвергнутых дополнительной дробеструйной обработке.

Таким образом, проведенные исследования показали хорошую стойкость образцов из стали 30ХГСА в щелочных растворах, плохую в кислых средах (минимальная в 20% растворах H_2SO_4).

Следовательно, нанесение защитных металлических покрытий может в значительной степени увеличить коррозионную стойкость изделий из стали 30ХГСА, если стойкость материала покрытия будет превышать стойкость материала-основы.

Коррозионную стойкость защитных металлических покрытий, наносимых на сталь, проводили на двух типах покрытий: СНГН и хастеллой, которые наносились на сталь 30ХГСА методом плазменного напыления. Для повышения плотности покрытий СНГН поверхность образцов подвергалась дополнительной обработке – оплавлению с помощью горелки смесью кислорода с природным газом при температуре 1050-1100 °С. Испытания по определению коррозионной стойкости проводили в следующих коррозионных растворах: 1) образцов с покрытиями СНГН в 2, 5 и 10% растворах H_2SO_4 и HNO_3; 2) образцов с покрытием хастеллой в 5 и 20% растворах H_2SO_4, HNO_3, HCl и KOH. Критерием стойкости являлось нарушение сплошности покрытия. На различных периодах испытаний определяли весовые потери, что позволило проследить кинетику коррозионного процесса.

Наименьшую стойкость покрытия СНГН показали в 5 и 10% растворах HNO_3. Наблюдали активное растворение, приводящее к изменению окраски среды, которая через некоторый период времени приобретает коричневый оттенок. Теряется металлический блеск покрытия с последующим образованием питтингов, перерастающих в сетку трещин. Исследование влияния толщины покрытия СНГН на его коррозионную стойкость показало, что в зависимости от вида среды наблюдается неоднозначная зависимость. В растворах H_2SO_4 увеличение толщины покрытия с 0,6 до 1,4 мм приводит к увеличению коррозионной стойкости, а в растворах HNO_3 наибольшую стойкость показали образцы с толщиной напыленного покрытия 0,6…1,0 мм.

Результаты сравнительных коррозионных испытаний образцов с покрытием хастеллой толщиной 0,4 мм показали, что в 5 и 20% растворах HNO_3 и HCl они имели наименьшую стойкость. В процессе испытаний на поверхности покрытия появились нитевидные продольные трещины, металлический блеск поверхности сохранялся, образовывались неглубокие язвы. Цвет электролита в растворах HNO_3 становился зеленый, а в 20% растворе HCl – светло-зеленый.

В остальных коррозионно-активных средах внешних признаков изменений поверхности не обнаружено, но наблюдается незначительное растворение покрытия, которое можно проследить по изменению веса образцов.

Из всего вышеизложенного следует, что металлические покрытия оплавленное СНГН и хастеллой без дополнительного оплавления являются нестойкими в растворах HNO_3. В растворах H_2SO_4 образцы показали лучшую коррозионную стойкость.

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

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №11.6682.2017/8.9.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК $YFeO_3$, СФОРМИРОВАННЫХ ЗОЛЬ ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕМ

Миляева И.А.

Россия, Воронежский государственный университет, irishkinmil@yandex.ru

Существуют различные методы получения плёнок полупроводниковых оксидов металлов. Наиболее перспективным для формирования наноплёнок ферритов является золь-гель метод, включающий осаждение гидроксидов металлов, перевод их в коллоидное состояние, нанесение коллоидного раствора на подложку и кристаллизацию оксидных фаз в процессе термической дегидратации [1].

Цель работы – синтез и исследование магнитных свойств наноразмерных пленок Y_2O_3-Fe_2O_3, синтезированных золь-гель методом с центрифугированием на поверхности Si.

Для формирования тонких пленок системы Y_2O_3-Fe_2O_3 за основу брали методику золь-гель синтеза нанопорошков $YFeO_3$ [2]. Исходными реагентами служили водные растворы нитрата железа (III) (ч.), нитрата иттрия (х.ч.). Растворы нитратов железа (III) и иттрия в дистиллированной воде кипятили до образования геля, а затем наносили на кремниевую подложку методом центрифугирования. Пленки отжигали в муфельной печи в течение часа при температуре 750°С.

Толщину синтезированных пленок определяли методом спектральной эллипсометрии (Эллипс 1891). Диапазон толщин образцов, синтезированных из геля составил 48-87 нм.

По данным рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Thermo ARL X’tra) в образцах присутствуют следующие фазы: Fe_2O_3, Fe_3O_4,Y_2O_3 ,$YFeO_3$ (рис.1).

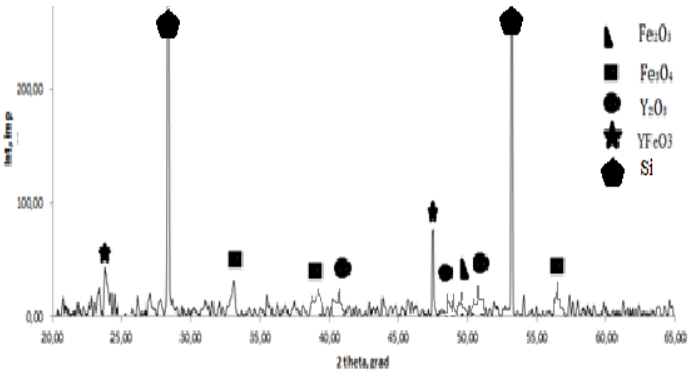


Рис. 1 Рентгеновская дифрактограмма образца (τ=5 мин, υ=5000 об./мин.), синтезированного из геля на поверхности Si.

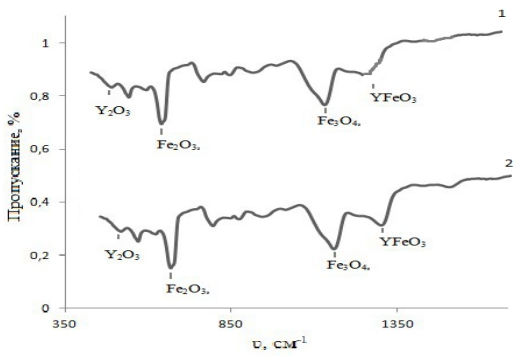


Рис. 2 ИК спектры пропускания образцов (τ=5 мин, υ=5000 об./мин.) (1) и (τ=5 мин,υ=5000об./мин.) (2), синтезированных из геля на поверхности Si

Так как толщина плёнок невелика, для уточнения данных о составе, полученных в ходе РФА, снимали ИК спектры пропускания образцов (ИК-Фурье спектрометр Vertex 70 с приставкой ATR Platinum).

Согласно данным ИКС в состав пленок входят: Y_2O_3 (υ= 480 см$^{-1}$), Fe_2O_3 (υ= 620 см-^{1}), Fe_3O_4, (υ = 1160 см$^{-1}$), $YFeO_3$(υ = 1300 см$^{-1}$), что полностью коррелирует с результатами РФА.

Определение магнитных характеристик (намагниченность J, коэрцитивная сила H_c) гетероструктур $YFeO_3$/Si, синтезированных из геля, проводили на магнитометре VSM с вибрирующим образцом фирмы Lakeshore, модель 7404 при комнатной температуре.

На рис. 3 представлена полевая зависимость намагниченности нанопленки $YFeO_3$ на Si, нанесенной центрифугированием из геля в течение 5 мин. при скорости 2000 об./мин.

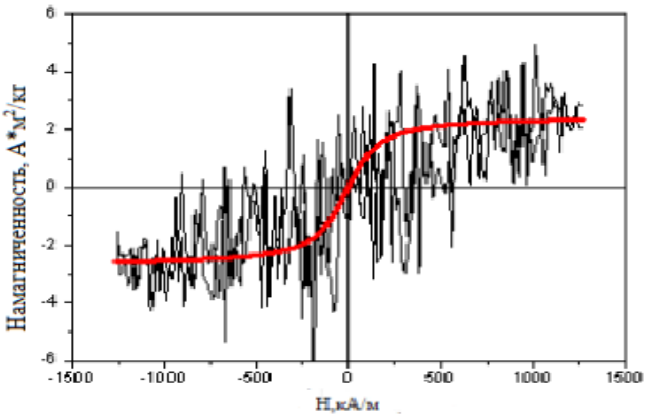


Рис.3 Полевая зависимость намагниченности образца $YFeO_3$/Si (τ=5 мин, υ=2000 об./мин.), синтезированного из геля , после отжига при 750ºС, 60 мин.

Удельная намагниченность в поле 1250 кА/м составляет 47 А·м^2/кг. Из-за сильного разброса значений коэрцитивную силу не удалось определить. Нанопленки системы Y_2O_3-Fe_2O_3 на поверхности кремния являются магнитомягкими ферромагнетиками, удельная намагниченность возрастает от 37.5 до 47 А·м2/кг с увеличением толщины пленки от 50 до 87 нм в поле 1250 кА/м. Наличие в образцах примесных фаз оксидов железа повышает значение намагниченности и расширяет области применения сформированных гетероструктур.

Таким образом, варьируя параметры процесса, можно добиться формирования пленок с заданной структурой и свойствами, необходимыми в тех или иных отраслях промышленности.

Выражаем благодарность Перову Николаю Сергеевичу, д.ф.-м.н., профессору, заведующему кафедрой магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова за организацию и проведение исследований магнитных свойств порошков и консультации.

Выражаем благодарность Миттовой Ирине Яковлевне, д.х.н., профессору, за содействие при выполнении исследований и консультации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00354а). Результаты исследований получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

Основы золь-гель технологии нанокомпозитов / А. И. Максимов [и др.]. – Санкт-Петербург: Элмор, 2007. – 255 с.

Нгуен Ань Тьен, Миттова И. Я., Альмяшева О. В. Синтез и магнитные свойства нанокристаллов $YFeO_3$ / / Журнал прикладной химии. 2009 Т. 82 №11 С. 1766-1769.

ПРОЦЕССЫ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Мухамедбаев Аг.А.

Узбекистан, Ташкентский архитектурно-строительный институт, Sciencecemtech@mail.ru

Общеизвестно, что многие химические процессы и их скорость прохождения зависят от дисперсности, так называемой тонкости помола материалов. К примеру, можно привести процессы растворения веществ, спекания материалов, гидратации и твердения вяжущих веществ и т.д. В научно-технической литературе очень много информации по процессам механоактивации портландцементного клинкера и вяжущих на его основе [1-4]. Но при этом имеются публикации и по процессам механоактивации техногенных отходов образовавшихся и до сих пор образующихся в результате деятельности человеческой цивилизации [5,6].

Ежегодные повышающиеся тарифы на топливно-энергетические ресурсы во всем мире, а также колоссальные исчерпания сырьевых ресурсов естественного происхождения приводит к организации производств с наименьшими капитальными вложениями. В обозримом будущем все большее будут увеличиваться исследования по получению вяжущих веществ на основе вторичных сырьевых ресурсов и отходов промышленности. Одним из таких вяжущих являются щелочные вяжущие имеющие множество названий в зависимости от применяемого твердого составляющего (шлакощелочные вяжущие (ШЩВ), геополимерные вяжущие, золощелочные вяжущие, щелочные цементы и т.д.) [7,8]. При этом их объединяет одна особенность, что в них в качестве затворяющей жидкости применяют водные растворы щелочей (жидкое стекло, техническая кальцинированная и каустическая сода).

В связи с этим данное исследование была посвящена процессам механоактивации гранулированного шлака химической промышленности в шаровой мельнице.

В исследованиях в качестве отхода промышленности использовали гранулированный электротермосфосфорный (ЭТФ) шлак. Результаты спектрального анализа ЭТФ шлака приведены в табл. 1.

Таблица 1. Элементный состав ЭТФ шлака

Химические элементы, %													
Si	Al	Ca	Na	K	Fe	Mg	P	Sr	Mn	Ti	Cr	Cu	Zr
20	4	20	0,6	0,3	1	3	2	0,03	0,4	0,02	0,002	0,001	0,002

Первый этап исследований был посвящен изучению процесса измельчения самого ЭТФ шлака в шаровой мельнице при различной длительности механоактивации. Тонкость помола оценивали по удельной поверхности и остатку на сите № 008. В ходе исследований была установлена возможность оценки тонкости помола ЭТФ шлака по насыпной плотности в неуплотненном состоянии и межзерновой пустотности [9-11]. Поиском научно-технической и патентной литературы, а также всестороннего анализа полученных результатов был разработан способ определения тонкости помола на которую была подана заявка на получения патента в Агентство Интеллектуальной Собственности Республики Узбекистан [12].

В дальнейшем были проведены исследования по частичной замене ЭТФ шлака минеральными веществами как портландцементный клинкер (ПЦК), запечная пыль клинкерообжигательных печей (ЗПКП) цементной промышленности, глиеж (естественно жженная глина) и туффит предварительно термически обработанная при 600^0С [13]. Результаты исследований показали увеличение удельной поверхности за счет высокой размалываемости применяемых минеральных веществ, а также высокой дисперсности самой ЗПКП.

В третьем этапе исследований изучали влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процессы механоактивации ЭТФ шлака в шаровой мельнице [13]. В качестве ПАВ использовали различные суперпластификаторы. Сухие порошкообразные ПАВ добавляли в количестве 1%, а жидкие 0,3%. Увеличение количества жидких ПАВ более 0,3% приводило к налипанию измельчаемого ЭТФ шлака на стенках барабана шаровой мельницы и поверхности измельчаемых шаров.

В конечном этапе исследований изучали процессы механоактивации ЭТФ шлака при частичной замене ПЦК и ЗПКП. Для этого воспользовались 3-х факторной методикой математического планирования эксперимента [14,15]. В данном случае в качестве третьего фактора была выбрана длительность механоактивации в шаровой мельнице. По результатам исследования были выведены две уравнения регрессии по остатку на сите № 008 и насыпной плотности.

Результаты многолетних исследований, посвященные процессам механоактивации были объединены коллективом соавторов и была опубликована в виде монографии [16].

Литература:

1. Шевченко А.Ф., Салей А.А., Сигунов А.А., Пескова Н.П. Пути интенсификации процесса помола цемента / Вопросы химии и химической технологии, №5, 2008. С. 129-137. http://www.rucem.ru/yabbfiles/Attachments/Shevchenko.pdf.

2. Fleiger P., Woywadt S. Optimisation of the ball charge in mills for cement grinding / Cement International № 6, 2009, т.7, p.42-47.

3. Корниенко Д. В., Штрипов И.К., Ряполов А.С. Влияние добавки Р-3 на размолоспособность и строительно – технические свойства портландцементного клинкера / Электронный научный журнал «Международный студенческий научный вестник», № 6, 2015. http://www.eduherald.ru/pdf/2015/6/56.pdf

4. Lu Difen, Tao Longzhong, Li Ning, Hu Haipeng. Grinding characteristics of multi-component cement-based material / J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. № 1, 2005, т.20, p.126-129.

5. Валеев А. А., Сулименко Л. М., Тихомирова И. Н. Механоактивация шлаков / 12 Междунар: конф. мол. ученых по химии и хим. технол., посвящ. 100-летию образ. Рос. хим.-технол. ун-та; Москва, нояб.-дек., 1998: МКХТ-98: (9 Молод. конф. РХО "Процессы и аппараты хим. технол.", 9 Молод. конф. ПС ТОХТ РАН "Технол. процессы с тверд. фазой", 6 Итог. конф. Всерос. откр. конкурса науч. работ студ. по химии Минобраз. РФ), 1998. С.40-41.

6. Каушанский В. Е. Влияние термообработки доменного гранулированного шлама на его размалываемость и активность / Известия ВУЗов. Строительство, № 7, 2003. С.58-62.

7. Глуховский В.Д., Похомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны. – Киев, 1978. - 184 с.

8. Joseph Davidovits. GEOPOLYMERS: Inorganic polymeric new materials / (Presentation at the national “Real Advances in Materials” Symposium, Washington DC, Sept. 26, 1994) Journal of Materials Education, Vol. 16 (2,3), (1994). pp. 91-138.

9. Мухамедбаев А.А., Камилов Х.Х., Тулаганов А.А., Мухамедбаев Аг.А., Пиримов Т.Ж. Критерий определения тонкости помола материалов / Актуальные проблемы химической технологии: Матер. респ. науч.-прак. конф. - Бухоро. 2014. С.100-101.

10. Мухамедбаев Аг.А., Камилов Х.Х., Мухамедбаев А.А., Тулаганов А.А., Хасанова М.К. Метод определения тонкости помола вяжущих материалов / Материалы респ. науч.-техн. конф. «Прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них» 28-29 апреля 2015. – Т.: ГУП «Фан ва тараққиёт», 2015. С. 279-280.

11. Хасанова М.К., Камилов Х.Х., Мухамедбаев Аг.А. Особенности процесса помола гранулированного шлака в шаровой мельнице / Сухие строительные смеси, №1, 2016. С.25-27.

12. Заявка IAP № 20140237. Способ определения тонкости помола / Мухамедбаев А.А. и др. (ТАСИ). Заяв.: 11.06.2014; Опуб.: 31.12.2015. Бюл. № 12. www.baza.ima.uz .

13. Мухамедбаев Аг.А., Камилов Х.Х., Хасанова М.К., Тулаганов А.А. Особенности процесса помола электротермофосфорного шлака и его смесей / Химия и химическая технология, № 1, 2016. С.58-61.

14. Kamilov Kh., Mukhamedbaev A., Tulaganow A., Khasanova M., Nizamov T., Mukhamedbaev A. Bindemittel mit wenig Portlandklinker auf Basis von Industrieabfällen / 19. Internationale Baustofftagung, «Ibausil» 16. – 18. September 2015. Weimar, Bundesrepublik Deutschland. Band 2. P.2290-2295.

15. Тулаганов А.А, Камилов Х.Х., Мухамедбаев А.А., Мухамедбаев Аг.А. Исследование процесса помола энергосберегающих малоклинкерных вяжущих с помощью математического планирования эксперимента / Материалы X международной конференции молодых учёных «Теория и

практика повышения эффективности строительных материалов» // под общ. ред. М.О. Коровкина – Пенза: ПГУАС, 2015. С.121-124.

16. Механоактивация безобжиговых щелочных вяжущих. Камилов Х., Тулаганов А., Хасанова М., Мухамедбаев А., Камилов Ш. – / Под ред. д.т.н., проф. Тулаганова А. –Т.: «Fan va texnologiya», 2016, 176 стр.

Выражаю свою благодарность д.т.н., проф. Тулаганову А.А. и к.т.н., доц. Камилову Х.Х. за ценные замечания и советы при проведении данных исследований.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЕТВЕЙ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Bi2Te3-Bi2Se3 И Bi2Te3-Sb2Te3

Сериков Д.В.

Россия, Воронежский государственный технический университет, dmitriy.tut@mail.ru

УДК 537.322

В работе представлены результаты сравнительного исследования фазового состава, морфологии, механических свойств полупроводниковых термоэлектрических ветвей n-типа на основе твердого раствора Bi_2Te_3-Bi_2Se_3 и p-типа на основе твердого раствора Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 после различных вариантов модификации поверхности: механической полировкой (МП); МП с последующей импульсной фотонной обработкой (ИФО) некогерентным светом в атмосфере Ar; МП с последующей электрохимической полировкой (ЭХП) в водном растворе NaOH (или KOH) + $H_2C_4H_4O_6$ + $C_3H_5(OH)_3$. Оценены антидиффузионные свойства барьерного слоя Mo (0,3 мкм) и механические свойства барьерного-коммутационного слоя Mo/Ni, полученного на поверхности ветвей в процессе магнетронного распыления.

По результатам рентгеновской дифрактометрии (РД) установлено, что МП, ИФО (доза облучения до 140 Дж·см$^{-2}$), ЭХП не приводят к изменению фазового состава приповерхностного слоя термоэлектрических ветвей. Установлено, что ИФО ветвей изменяет структуру приповерхностного слоя материала: собирательная полигонизация снижает концентрацию дефектов, а увеличение эффективной температуры ускоряет первичную рекристаллизацию, что приводит к формированию дисперсной поликристаллической структуры. Определены режимы ИФО, приводящие к упрочнению приповерхностного слоя толщиной несколько мкм механически полированных полупроводниковых ветвей n- и p-типа при практически неизменной шероховатости поверхности: 2-кратная обработка в атмосфере аргона с дозой облучения 125 Дж·см$^{-2}$ для ветви n-типа и 100 Дж·см$^{-2}$ для ветви p-типа.

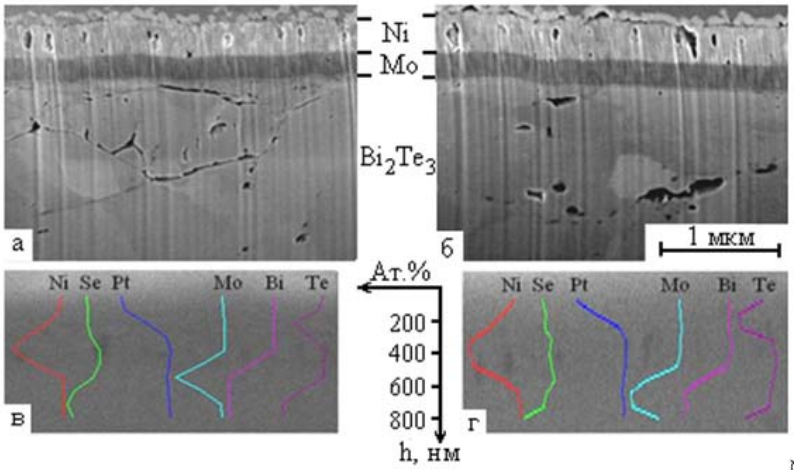


Рис. 1. РЭМ изображение (а, б) и элементный состав (в, г) профиля гетероструктуры Bi_2Te_3-Bi_2Se_3/Mo/Ni после ТО в течение 24 часов: а- поверхность Bi_2Te_3-Bi_2Se_3 подготовлена МП; б - поверхность Bi_2Te_3-Bi_2Se_3 подготовлена МП

На примере ветвей n-типа показано, что для всех указанных способов модификации поверхности в результате изотермического отжига гетероструктур Bi_2Te_3+Bi_2Se_3/Mo/Ni в вакууме (10^{-2} Па) при T=570 К в течение 24 ч. диффузия атомов коммутационных и барьерных слоев (Ni и Mo) в

приповерхностный слой твердого раствора Bi_2Te_3+Bi_2Se_3 практически отсутствует (доля Ni и Mo на глубине 1 мкм не более 0,1%).

В результате испытаний на сдвиг коммутационно-барьерных слоев на основе Mo/Ni на поверхности ветвей n-типа установлено, что МП ветвей повышает адгезию коммутационных барьерных слоев Mo/Ni более чем в 4 раза по сравнению с адгезией слоев Mo/Ni на поверхности необработанных ветвей. ИФО практически не изменяет, а ЭХП механически полированных ветвей снижает адгезию слоев Mo/Ni. Установлено, что МП ветвей p-типа повышает адгезию слоев Mo/Ni в 2 раза по сравнению с адгезией слоев Mo/Ni на поверхности необработанных ветвей. ИФО приводит к снижению адгезии в 2 раза, а электрохимическая полировка повышает адгезию слоев Mo/Ni в 1,5 раза по сравнению с ветвями после МП.

Автор выражает благодарность к.ф-м.н. Костюченко А.В., Дыбову В.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010г. №218 (Договор № 03.G25.31.0246).

ВЛИЯНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ БОРА НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ КОНГРУЭНТНОГО СОСТАВА

Титов Р.А.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, romantitrov@mail.ru

Кристалл ниобата лития является важнейшим нестехиометрическим кислородно-октаэдрическим сегнетоэлектриком, который находит широкое применение в различных устройствах электронной техники и нелинейной оптики. Одним из способов повышения оптической стойкости конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$ является легирование шихты «нефоторефрактивными» катионами металлов, которые регулируют содержание и координацию в кристалле точечных структурных дефектов катионной подрешетки и связанных с ними молекулярных комплексов. В свою очередь, неметаллические катионы практически не входят в кислородные октаэдры структуры кристалла $LiNbO_3$. Масс-спектрометрическим методом определено, что концентрация бора в выращенных кристаллах ниобата лития находится на уровне следовых количеств ($4\cdot10^{-4}$ мол. % B_2O_3), в то время как в шихте содержится порядка 1.2 мол.% B_2O_3.

В данной работе по спектрам КРС, чувствительным к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла, исследованы кристаллы $LiNbO_3$:B (0.55÷1.24 мол. % в шихте) в зависимости от изменения концентрации бора. Оптическая и структурная однородность кристаллов исследована методами ФИРС и лазерной коноскопии. Результаты для кристаллов, легированных бором, сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых стехиометрического и конгруэнтного кристаллов ($LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3конг}$, соответственно).

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что элемент бор определенным образом структурирует расплав. При этом из конгруэнтной шихты, легированной бором, фактически вырастает номинально чистый конгруэнтный монокристалл ниобата лития, имеющий заметные отличия в тонких особенностях структуры и физических характеристиках от номинально чистого конгруэнтного кристалла, выращенного из номинально чистого конгруэнтного расплава. Столь существенные отличия в структуре и оптических свойствах кристаллов $LiNbO_3$:B обусловлены, главным образом, тем, что в расплаве образуются цепочечные и кольцевые бораты, которые, по нашему мнению, не только участвуют в комплексовании многозарядных катионов металлов, отвечающих за фоторефракцию, за появление центров окраски и центров рассеяния, но также «возмущают» кислородные октаэдры O_6 и изменяют порядок расположения основных катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла.

В работе установлено, что неметаллический элемент бор входит в структуру кристалла $LiNbO_3$ на уровне следовых количеств. Отсутствие бора в структуре кристаллов можно объяснить малым размером радиуса B^{3+}~0.2 Å (ионные радиусы Li^+ и Nb^{5+} = 0.68 Å) и невозможностью октаэдрической координации иона B^{3+} по кислороду в структуре кристалла ниобата лития (как у иона Nb^{5+}).При изменении состава шихты для выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:B (0.55÷1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) наблюдаются изменения во всем спектре КРС, что свидетельствует об изменении

порядка расположения основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла, а также о «возмущении» кислородных октаэдров O_6. Определенным образом структурируя расплав, примесь бора уменьшает количество дефектов Nb_{Li} и снижает содержание многозарядных неконтролируемых примесей, тем самым, понижает эффект фоторефракции в монокристалле, повышая его структурную однородность. Дальнейшие исследования в этом направлении с целью выяснения механизма этого интересного и практически значимого факта представляют несомненный интерес.

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Сидорову Н.В. за обсуждение результатов данной работы.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Ткачук В.С.

Беларусь, ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством» ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАНБ, v.tkachuk@tut.by

Цель исследования – установить влияние дисперсности и типа исходного порошка алюминия на скорость реакции сверхкритического водного окисления, чистоту, кристалличность, фазовый состав получаемых гидроксидов и оксидов алюминия

Рентгенофазовым и электромикроскопическим методом исследования твердых продуктов окисления в условиях гидротермального синтеза при повышенных температурах и давлениях показано влияние дисперсности и типа исходного порошка алюминия на чистоту, кристалличность, фазовый состав получаемых гидроксидов и оксидов алюминия.

При сверхкритических параметрах воды (Ткр=374,2оС, Ркр=217,6 атм.) почти полностью разрушаются водородные связи и молекулы воды не проявляют взаимосвязанности. Из полярной жидкости вода превращается в неполярную среду, скорость диффузии возрастает, а ее окисляющая способность резко увеличивается. В водных средах при сверхкритических параметрах состояния коэффициенты диффузии очень велики, а сопротивление массообмену практически отсутствует, так что обеспечиваются все условия для быстрого протекания реакций. Скорость реакций при сверхкритических параметрах водной среды соизмерима со скоростью аналогичных реакций при горении топлив на воздухе с температурой во фронте горения 2300-2800 К. При высокотемпературном сжигании в воздушных средах образуется большое количество оксидов азота, требующих нейтрализации, в то время как при сжигании в водных средах оксиды азота практически не образуются.

Полнота химических превращений и их высокие скорости (менее минуты) связаны как с уникальными свойствами сверхкритической воды, так и с тем, что реакции протекают в условиях молекулярной дисперсности реагентов, находящихся в гомогенном высокотемпературном флюиде невысокой плотности. Реакции окисления экзотермичны, что позволяет эффективно использовать тепло самих реакций как для поддержания температурного режима процесса, так и для компенсации энергозатрат на разогрев реагентов.

Определяющими и наиболее сложными для осуществления являются процессы подачи суспензии и процесс окисления алюминия в реакторе.

Процесс подачи суспензии мелкодисперсного порошка алюминия с водой осложняется тем, что его необходимо производить под высоким давлением, которое должно быть больше суммы давления в реакторе и перепада давления на распылительном устройстве.

В реакторе-генераторе водорода (ключевой технологической операцией всего процесса гидроксидов алюминия) одновременно происходит образование как газообразных продуктов реакции (водорода, паров воды), так и твердых продуктов реакции – гидроксидов алюминия.

Следует отметить, что скорость реакции и выделяемое при этом тепло влияет на получаемые в реакторе давление пароводяной смеси и температуру, которые, в свою очередь, влияют на эффективную скорость окисления алюминия. Указанная обратная связь и определяет сопряженность теплофизических и физико-химических процессов.

В реакторе для создания условий, при которых проходит реакция окисления алюминия, предварительно путем нагрева залитой в него в определенном в определенном количестве воды

создается давление насыщенных паров. Далее в реактор с определенным расходом подается суспензия порошка алюминия с водой [1].

Эксперименты проводились в режиме подачи алюмоводяной суспензии и проведения реакции в реакторе с последующим отводом паро-водородной смеси и бемита с водой через нижний клапан. В таком режиме реакция алюминия проходит в закрытом реакторе (процесс V=const) с нарастанием в нем давления в результате испарения воды, на которое расходуется практически полностью вся теплота реакции.

В работе использовали порошки алюминия производства ООО «СУАЛ-ПМ» и дистиллированную воду (ГОСТ 6709 - 72):

На рис. 2 представлены структуры исходных порошков АСД-4 и АСД-6, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

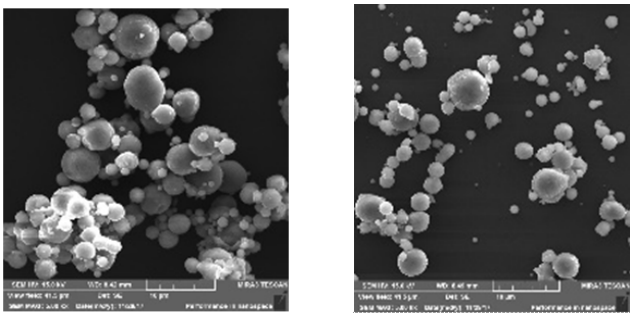


Рис. 2. Микроструктура исходных порошков: а – АСД – 6 (×5000); б – АСД – 4 (×5000)

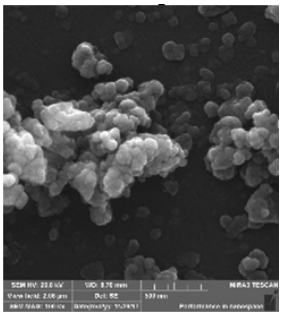


Рис. 3. Микроструктура порошка, полученного в результате гидротермального синтеза (□1000).

Эксперименты проводили при соотношении алюминия к воде в суспензии 1÷6 - 1÷8, температуре и давлении в реакторе соответственно 260 – 360 ºС и 10 – 20 МПа. Суспензия порошка алюминия с водой готовилась в смесителе с механической мешалкой. Внутри реактора по завершении подачи суспензии алюминия образовывались две фазы воды: пар и жидкость.

В таблице 3 приведены установленные значения суммарного времени выдержки продуктов реакции после завершения подачи исходной суспензии реагентов в реактор, необходимого для окончательного окисления частиц алюминия и полной кристаллизации бемита для различных порошков алюминия [2].

Таблица 3 – Время выдержки для различных марок алюминия

Марка алюминия	Время выдержки, с
АСД-6	110
АСД-4	320

Это связано с тем, что размер частиц у порошка алюминия АСД-6 меньше, следовательно удельная поверхность больше и частицы порошка активнее окисляются водой.

В данном исследовании показано влияние дисперсности и типа исходного порошка алюминия на чистоту, фазовый состав получаемых гидроксидов и оксидов алюминия.

В результате реакции гидротермального окисления порошков алюминия получился порошок, состоящий из агломератов частиц сферической формы (см. рис. 3). По данным рентгено-фазного анализа данный порошок является порошком бемита (рис. 4).

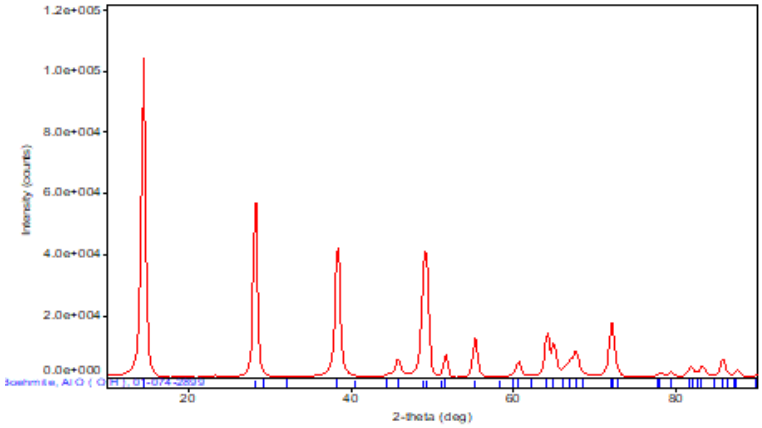


Рис. 4. Дифрактограмма полученного порошка

Автор выражает благодарность научному руководителю Судник Ларисе Владимировне за консультацию по теме данного исследования.

Список литературы:

1. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. / П.А. Витязь [и др.] – Минск: Беларус. навука, 2010 – 183 с.

2. Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода: пат. RU 2278077 / Берш А.В., Иванов Ю.Л., Мазалов Ю.А., Глухов А.В., Трубачев О.А. - Опубл. 20.06.2006.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ЛЕГИРОВАННЫХ ТЕРБИЕМ АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТАХ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ НА ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Хорошко Л.С.

Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, L_khoroshko@bsuir.by

Цитратный метод (нитрат-цитратный метод, метод цитратного геля) является одним из способов низкотемпературного золь-гель синтеза оксидных соединений. Суть метода состоит в комбинации самораспространяющихся высокотемпературных процессов, свзанных с горением органического «топлива», и золь-гель технологии. В основе метода лежит термолиз стехиометрической смеси нитратов металлов и органического хелатообразующего агента, выступающего также в роли топлива для реакции горения. Нитрат-цитратные золи используют для получения высокодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, а также пленочных покрытий.

В данной работе предложена феноменологическая модель фазообразования в легированных тербием алюмоиттриевых композитах (АИК), сформированных на пористом анодном оксиде алюминия (ПАОА) цитратным методом.

Золи для получения АИК готовили путем постадийного растворения нитрата иттрия тетрагидрата ($Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$) и нитрата алюминия нонагидрата ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) в спирто-водной ($C_2H_5OH:H_2O$ = 6:1) смеси. К полученной смеси добавляли нитрат тербия пентагидрат ($Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), растворенный в разбавленной азотной кислоте (HNO_3). Полученные растворы смешивали. В качестве стабилизирующего золь компонента использовали лимонную кислоту с мольным соотношением [металл-ионы]/[$C_6H_8O_7$] = 1:3, поскольку в структуре лимонной кислоты присутствует три группы COOH, обладающих способностью к комплексообразованию. Получаемые золи оставались стабильными в до трех лет, не наблюдалось загустения, выпадения осадка, помутнения и опалесценции. Пленки на ПАОА получали центрифугированием с послойным высушиванием при температуре 200 °C в течение 10 мин, окончательный отжиг ксерогелей на ПАОА проводили на воздухе в муфельной печи при температуре 1000 °C. Для получения порошка алюмоиттриевого композита золь нагревали в муфельной печи постадийно, повышая температуру каждые 30 мин на 100 °C. Окончательно порошок прокаливали при 1000 °C в течение 30 мин. При длительном (более 60 мин) нагреве при температуре 200 °C нитрат-цитратный золь превращается в прозрачный гель, пригодный для дальнейшего формирования из него порошков.

По результатам рентгенодифракционного анализа установлено формирование фазы алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ в порошках АИК [1] и кубического алюмоиттриевого перовскита (ортоалюмината иттрия) $YAlO_3$ в пленках АИК на ПАОА [2]. Различия в фазообразовании в композите в присутствии подложки пористого анодного оксида алюминия и при синтезе порошков можно объяснить рядом физико-химических процессов, которые становятся возможными при наличии в системе дополнительных химических соединений, характерных для поверхности анодной пленки алюминия. При формировании первых слоев композита из раствора на подложке ПАОА центрифугированием происходит частичная адсорбция раствора с последующим образованием цитратных комплексов алюминия. При просушивании каждого слоя раствора, нанесенного на подложку, на воздухе в течение 10 минут при температуре 200 °С происходит удаление воды из пористого анодного оксида алюминия и ксерогеля, а также остатков летучих компонентов из пленки ксерогеля. При нагревании до 200…300 °С, помимо испарения воды и летучих компонентов нитрат-цитратной смеси, происходит дегидратация гидроксидов алюминия $Al(OH)_3$ и $Al(OH)_2$ на поверхности пористого анодного оксида алюминия (границе подложка/композит) с образованием моногидроксида алюминия AlO(OH) и аморфного оксида алюминия. В пленке ксерогеля алюмоиттриевого композита при нагревании выше 200 °С происходит разложение цитратного комплекса с образованием карбоксилатов иттрия, алюминия и тербия. Далее при повышении температуры до 300…400 °С в слое пористого анодного оксида алюминия происходит окончательное удаление гидроксидов и начинается формирование оксида алюминия в кубической фазе γ-Al_2O_3 из присутствующего моногидроксида алюминия, которое продолжается вплоть до нагревания до 800 °С. При прогреве структуры подложка/композит до 600 °С в слое ксерогеля происходит термодеструкция карбоксилатов с образованием карбонатов и дальнейшее полное разложение прекурсоров посредством сгорания «органического топлива» (остатков лимонной кислоты) и формирование смеси оксидов для последующего синтеза. Образование кубической фазы оксида алюминия на границе соприкосновения подложки с ксерогелем способствует росту кубической решетки алюмоиттриевого перовскита и образованию фазы $YAlO_3$ (рис. 1). При повышении температуры до 900–1000 °С в пористом анодном оксиде алюминия в подложке продолжается образование ряда промежуточных фаз из аморфного Al_2O_3 (θ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3 и др.), а также частичный переход в фазу α-Al_2O_3, при этом алюмоиттриевый композит сохраняется в виде промежуточной фазы $YAlO_3$.

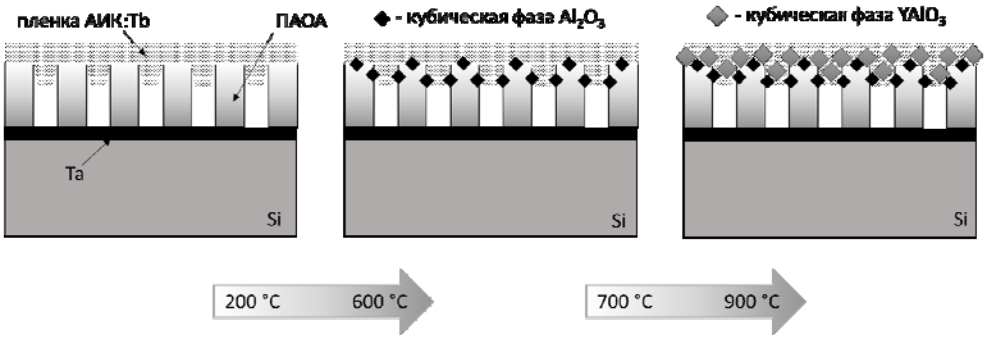


Рис. 1. Схема образования кубических фаз оксида алюминия и ортоалюмината иттрия при термообработке

В описанной модели фазообразования сформированный кубический γ-Al_2O_3 на границе подложка/ксерогель в дальнейшем выступает в роли кристаллической затравки и может способствовать релаксированному дислокационному росту решетки алюмоиттриевого композита с образованием превалирующей фазы алюмоиттриевого перовскита $YAlO_3$, а также образованию ряда дополнительных соединений, также имеющих близкие по параметрам также кубические кристаллические решетки – оксидов иттрия Y_2O_3 и тербия Tb_2O_3, выявление которых при фазовом анализе затруднительно ввиду их малого количества относительно основной фазы, а также близкого положения пиков оксидов иттрия, алюминия и тербия на рентгеновских спектрах.

Стабилизации фазы также может способствовать наличие кристаллизованного в кубической сингонии избытка оксида алюминия в формирующейся системе, в противовес избытку аморфного оксида в шихте при твердофазном синтезе. Прогрев при 1000 °С в течение 30 мин способствует

переходу большего количества промежуточных фаз оксида алюминия в α-Al_2O_3, при этом сохраняется пористая структура подложки, структура полученного алюмоиттриевого композита остается неизменной, поскольку для перехода в фазу граната $Y_3Al_5O_{12}$ требуется дальнейшее повышение температуры обработки или избыток аморфного оксида алюминия при неизменной температуре.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору Н.В. Гапоненко и сотрудникам НИЛ «Нанофотоника» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Список литературы:

1. Золь-гель синтез и люминесценция пленочных структур, содержащих иттрий-алюминиевый гранат, легированный тербием / Л.С. Хорошко, М.В. Руденко, А.В. Кривошеев, М.В. Меледина, Н.В. Гапоненко, Т.Ф. Райченок, С.А. Тихомиров // Доклады БГУИР. – 2017. – N 104(2). – С. 58–62.

2. Ion–ion interaction in two-dimensional nanoporous alumina filled with cubic $YAlO_3$:Tb^{3+} matrix / A. Podhorodecki, N.V. Gaponenko, G. Zatryb, I.S. Molchan, M. Motyka, J. Serafinczuk, L.W. Golacki, L.S. Khoroshko, J. Misiewicz and G.E. Thompson // Journal of Physics D: Applied Physic. – 2013. – Vol. 46. – P. 355302-1– 355302-12.

ОБРАБОТКА АГЛОМЕРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПОТОКЕ ИОНИЗИРОВАННОГО ГАЗА

Шеховцов В.В.

Россия, Томский государственный архитектурно-строительный университет, shehovcov2010@yandex.ru

Введение. Стандартным подходом для повышения физико-механических свойств самых различных по своей природе материалов является использование методов внесения в матрицу нано- и микро размерных сферических частиц [1, 2]. На сегодняшний день разработаны различные технологии получения полых частиц диаметром от 5 до 300 мкм [3, 4]. Получение полых частиц на основе тугоплавких оксидов и силикатов возможно только при высоких температурах порядка 3000 К. Достижение этих температур возможно при помощи термической плазмы [5]. В работах [6, 7] предлагается использовать в качестве источника нагрева агломерированных частиц энергию термической плазмы. Рассмотрение процессов при интенсивном нагреве или в условиях ионизированного газа является актуальным при развитии альтернативных конструкционных наполнительных материалов.

Целью данной работы является проведение комплекса экспериментальных работ по обработке агломерированных тугоплавких неорганических порошковых материалов в потоке ионизированного газа (плазма).

Материалы и методы исследования. В данной работе в качестве исходного материала для получения агломерированных порошков использовались отсевы кварцевого песка (Туганское месторождение, Томская область, Россия) и золошлаковые отходы (ГРЭС – 1, г. Белова, Кемеровская область) с высоким содержанием диоксида кремния. На рисунке 1 представлены морфология отдельно взятых частиц приготовленного агломерированного порошка в экспериментальной работе (фотографии носит иллюстративных характер для всех образцов).

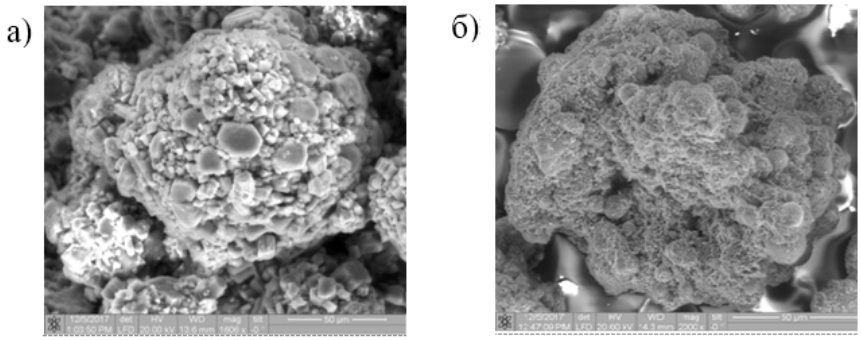
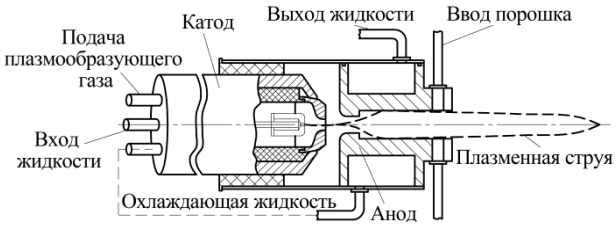


Рис. 1. Морфология отдельно взятых частиц используеых порошков на основе: а) кварцевого песка; б) золошлаковых отходов.

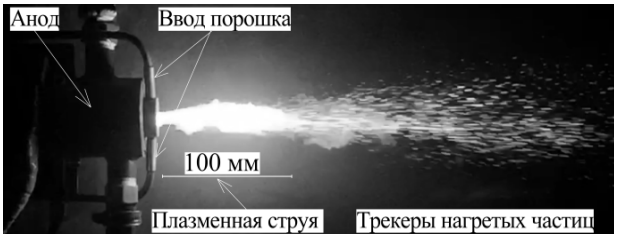
Как видно из микрофотографий агломерированная частица представлена совокупностью гетеродисперстных частиц связанных между собой. Форму агломерированной частицы можно считать овальной. В процессе движения частиц в потоке плазмы в них, происходят сложные неравновесные процессы [8, 9]. Эти неравновесные процессы приводят к изменению формы, размеров и структурно-фазового состояния частиц в зоне нагрева.

Морфология исходных агломерированных частиц и полученных на их основе полых микросфер исследовалась на электроном микроскопе QUANTA 200 3D, оснащенным системой сфокусированных пучков (FEI Company, США).

Электродуговой плазмотрон. Для генерации ионизированной среды использовалась схема с фиксацией длины столба дуги уступом. В качестве катода использовался серийный электродуговой плазмотрон марки ВПР-410, прошедший модернизацию соплового узла. Анод выполнен в виде полой водоохлаждаемой медной трубки с выходным отверстием 10 мм. На рисунке 2 представлена принципиальная схема (а) и фотография процесса обработки порошкового материала (б).



а)

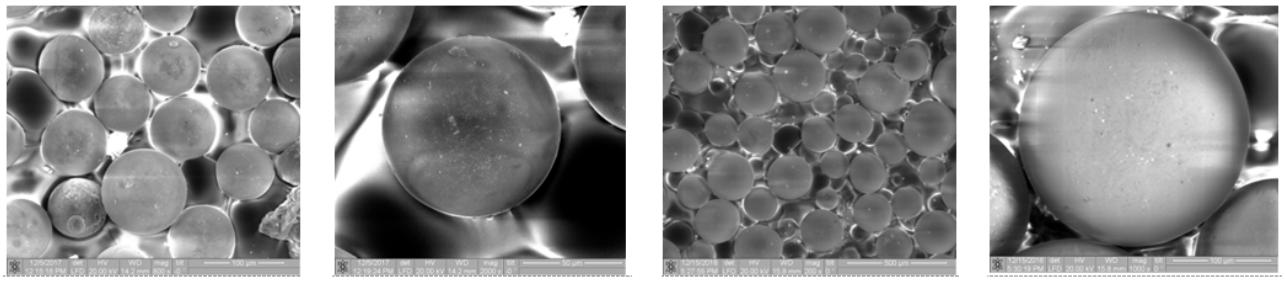


б)

Рисунок 2. Электродуговой плазмотрон для обработки порошковых материалов:
а) Принципиальная схема плазмотрона; б) Процесс обработки порошка

В результате калориметрирования установлена удельная среднемассовая энтальпия плазмы, которая изменяется от 11.6 до 12.5 МДж/кг, что соответствует диапазону температур 5.4÷5.6 кК на срезе сопла. Среднемассовая скорость потока термической плазмы находится в диапазоне 293÷326 м/с. Данные значения температур и скорости позволит достичь полного расплавления частиц без процессов испарения конденсированной фазы.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 3 представлена морфология полученных микросфер на основе кварцевого песка и золошлаковых отходов.



а) б) в) г)

Рис. 3. Морфология микросфер на основе кварцевого песка (а, б) и золошлаковых отходов (в, г)

На основе экспериментов установлено, что воздействие потока плазмы на порошкообразный материал приводит к образованию полых частиц сферической формы. Процесс образования полых сфер из агломерированных частиц в плазменном потоке является многофакторным. А именно, диаметр частиц, толщина их оболочек и структурно-фазовые состояния оболочки микросферы зависят от баланса сил действующих, как внутри частицы, так и со стороны внешней среды и сопровождается физическими процессами плавления и испарения материала частицы. К основным таким силам можно отнести силы давления газа внутри оболочки, силы поверхностного натяжения и силы внешнего давления. Важным моментом является то, что внешний диаметр исходных частиц близок к размерам, получившихся на выходе полых микросфер [3]. Это находит также подтверждение на микрофотографиях (рис. 3). На приведенных микрофотографиях наглядно видно, что размеры исходных частиц и частиц прошедших высоотемпературную обработку близки.

Благодарности. Выражаю благодарность своему научному руководителю д.т.н., профессору каф. «ПМиМ» Волокитину Олегу Геннадьевичу за ценные советы при планировании исследования и рекомендации по оформлению статьи.

Список литературы:

1. K.P. Sreekumar, S.K. Saxena, T.K. Thiyagarajan, A. Dash, P.V. Ananthapadmanabhan, M. Venkatesh, Studies on the preparation and plasma spherodization of yttrium aluminosilicate glass microspheres for their potential application in liver brachytherapy. J. Phys.: Conf. Ser. 208, (2010) 012117.
2. V.S. Bessmertnyj, V.P. Krokhin, A.A. Lyashko, N.A. Drizhd, Zh.E. Shekhovtsova, Preparation of glass microspheres by plasma spraying. Steklo i Keramika. 8 (2001) 6-7.
3. I. Gulyaev, Experience in plasma production of hollow ceramic microspheres with required wall thickness. Ceramics International. 41 (2015) 101-107.
4. V.A. Arkhipov, E.A. Kozlov, I.K. Zharova, S.S. Titov, A.S. Usanina, Evolution of a liquid-drop aerosol cloud in the atmosphere. Arabian Journal of Geosciences. 9 (2016) 1-10.
5. V.F. Myshkin, V.A. Khan, E.V. Bespala, M. Tichy, D.A. Izhoykin, Formation of the gas flow in the plasma-chemical reactor. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering 327 (2016) 96-104.
6. Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Отмахов В.И., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К. Исследование полых микросфер, полученных на основе золошлаковых отходов ТЭС Кемеровской области в потоке термической плазмы // Стекло и керамика. 2018. № 1. С. 36-39.
7. Власов В.А., Волокитин О.Г., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В. Расчет процесса плавления частицы кварца в условиях низкотемпературной плазмы // Инженерно-физический журнал. 2016. Т. 89. № 1. С. 143-147.
8. Шеховцов В.В., Власов В.А., Волокитин Г.Г., Волокитин О.Г. Использование низкотемпературной плазмы для получения зольных микросфер // Известия высших учебных заведений. Физика. 2016. Т. 59. № 9-3. С. 305-308.
9. Шеховцов В.В., Волокитин О.Г. Технология получения микросфер различной структуры на основе золошлаковых отходов плазменным методом // Техника и технология силикатов. 2017. Т. 24. № 3. С. 2-6.

ВЕЛИЧИНЫ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА

Шувалова А.М.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН, shuvanas@gmail.com

Легирование монокристаллов ниобата лития продолжает оставаться одним из способов получения новых высокосовершенных оптических материалов.

При взаимодействии с лазерным излучением в кристалле возникает пространственное разделение заряда, что является причиной возникновения внутреннего электрического поля, а также локальных изменений показателя преломления Δn. Последние два фактора приводят к проявлению фоторефрактивного эффекта (ФЭ), который в свою очередь является непосредственной причиной релеевского фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС). По параметрам ФИРС можно экспериментально оценить фотоэлектрические поля в кристалле [1]. В данной работе исследованы по параметрам индикатрисы ФИРС при длинах волн возбуждающего излучения 476.5, 488, 514.5 и 532 нм номинально чистые монокристаллы ниобата лития стехиометрического (R=Li/Nb=1) и конгруэнтного (R=0,946) состава, а также конгруэнтного состава, легированных катионами Er^{3+}, B^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}. Были определены значения напряженности фотовольтаического и диффузионного полей в этих кристаллах.

Конгруэнтный кристалл и легированные конгруэнтные кристаллы $LiNbO_3$ выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2» по единой методике. Стехиометрический кристалл $LiNbO_{3стех}$ выращивался из расплава с 58.6 мол.% Li_2O. Использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития с высокой насыпной плотностью, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН, позволяющая получать абсолютно бесцветные номинально чистые монокристаллы ниобата лития. Легирующая примесь вводилась в шихту в виде MeO

[легирующий металл] квалификации ОсЧ. Монокристалл $LiNbO_3$:B [0.08 мас.%] получен методом гомогенного легирования прекурсора Nb_2O_5. Неметаллический элемент бор не входит в структуру кристалла $LiNbO_3$, но существенно изменяет свойства расплава, изменяя тем самым структурные и физические характеристики кристалла. Особое внимание было уделено контролю концентрации следовых количеств примесных многозарядных катионов (Fe, Rh, Cu, и др.), так как их присутствие, определяют величину ФЭ. Содержание указанных примесей не превышало $5\cdot10^{-4}\div1\cdot10^{-3}$ вес. %.

Образцы для исследований имели форму параллелепипедов с ребрами, параллельными кристаллофизическим осям X, Y, Z, а грани тщательно полировались. Ось Z совпадала по направлению с полярной осью кристалла P_s.

Регистрация индикатрисы ФИРС осуществлялась с помощью установки, принципиальную схему которой можно описать следующим образом: излучение лазера Spectra Physics 2018-RM попадает на кристалл, который находится в светонепроницаемой камере, и рассеивается на нём. Рассеянное излучение регистрируется фотодиодом, сигнал с которого поступает на мультиметр.

Кристалл устанавливался так, чтобы направление главной оптической оси совпадало с направлением поляризации (вектор E) лазерного излучения. При таком взаимном расположении оси Z и вектора E сечение рассеянного излучения представляло собой «перевернутую восьмерку». Фотодиод располагался так, что имелась возможность изменять его положение в плоскости падения для измерения угла раскрытия индикатрисы и интенсивности рассеянного излучения при разных углах. Нулевое значение угла определяло направление луча накачки. Отрицательный и положительный углы соответствовали отрицательному и положительному направлениям полярной оси, соотвнтственно.

Сначала фотодиод устанавливался в центральной области картины рассеяния, далее его положение изменяли с шагом в 3° в положительном и отрицательном направлениях и фиксировали показания мультиметра, установленного в режим амперметра. При каждом измерении ожидали стабилизации показания прибора, когда процессы перекачки энергии сводились к минимуму.

Расчет величин фотовольтаического и диффузионного полей в исследованных кристаллах осуществлялся в программе Mathcad 15.0.

Итоговое значение величин напряжённости фотовольтаического и диффузионного полей определялись по формулам, представленным в работе [1], таблица 1. Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей, необходимые для проведения расчётов по работе [1], определялись из эмпирических уравнений, приведенных в [2].

Таблица 1. Значения напряжённости фотовольтаического и диффузионного полей для разных кристаллов при 476.5, 488, 514.5 и 532 нм

№	Кристалл	476.5 нм		488 нм		514.5 нм		532 нм	
		E_{pv}, кВ/см	E_D, кВ/см	E_{pv}, кВ/см	E_D, кВ/см	E_{pv}, кВ/см	E_D, кВ/см	E_{pv}, кВ/см	E_D, кВ/см
1	$LiNbO_{3\ конг.}$	4.326	0.249	3.549	0.198	6.232	0.810	5.003	0.052
2	$LiNbO_3$:Er [3.1 мас. %]	4.295	0.169	3.761	0.047	7.906	0.295	5.515	0.289
3	$LiNbO_3$:B [0.08 мас. %]	3.914	1.118	5.259	0.550	10.030	0.477	5.46	0.572
4	$LiNbO_3$:Gd [0.002 мас. %] :Mg [0.4 мас. %]	5.089	0.253	4.530	0.224	6.391	0.651	6.139	0.282
5	$LiNbO_3$:Gd [0.05 мас. %]	7.224	1.318	4.903	0.015	8.054	1.308	5.613	0.712
6	$LiNbO_3$:Y [0.46 мас. %]	6.405	0.736	4.934	0.574	11.010	0.577	10.2	0.597
7	$LiNbO_3$:Zn [2.93 мас. %]	4.611	0.390	3.686	0.285	7.721	0.480	6.885	0.228
8	$LiNbO_3$:Zn [0.018 мас. %]	6.531	0.951	4.421	0.308	4.819	1.257	2.909	0.278
9	$LiNbO_3$:Cu [0.007 мас. %] :Gd [0.02 мас. %]	5.258	0.370	4.697	0.274	10.030	0.477	5.848	0.064
10	$LiNbO_{3\ стех.}$	3.907	0.923	2.979	0.895	6.855	2.508	4.055	1.749

Таким образом, по параметрам индикатрисы ФИРС была проведена количественная оценка напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей в фоторефрактивных монокристаллах ниобата лития разного состава при разных длинах волн возбуждающего излучения. Показано, что

наименьшим значением фотовольтаического поля (при 476.5 и 488 нм), определяющего итоговое значение показателя преломления кристалла, характеризуется кристалл стехиометрического состава. При увеличении длины (514.5 и 532 нм) волны возбуждающего излучения наименьшим значением фотовольтаического поля обладает кристалл $LiNbO_3$:Zn [0.018 мас. %].

Литература:

1. Goulkov M., Imlau M., Woike Th. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering // Physical Review B, 2008. 77. 235110. P.1-7.

2. Гурзадян Г.Г., В.Г. Дмитриев, Никогосян Д.Н. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.

Выражение благодарности.

Научному руководителю Сидорову Н. В., а также Яничеву А. А. за помощь в постановке физического эксперимента и обработке экспериментальных данных (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА TIO_2:SI ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Баглов А.В.

Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, baglov@bsuir.by

Диоксид титана (TiO_2) в микро- и наноструктурированном виде благодаря удачному сочетанию оптических, химических и электронных свойств последние годы стал снова привлекать внимание исследователей. Предметом повышения интереса являются фотокаталитические (ФК) свойства диоксида титана и возможность их практического использования, что позволит повысить эффективность технологических процессов ФК очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей, осуществить синтез водорода с помощью фотолиза воды, а также осуществлять ФК восстановление CO_2 до CH_4 и его гомологов [1-3]. Формирование композитов в виде пленок, состоящих из микро- и/или наноструктурированного диоксида титана в качестве матрицы с включением одного и более полупроводников в виде мелкодисперсных частиц, может представлять интерес за счет модификации структурных и фотокаталитических свойств основного материала [4]. Использование золь-гель метода позволяет легко управлять концентрацией внедряемых полупроводниковых порошков в композите на этапе приготовления золя. Целью данной работы является получение композитов диоксид титана/кремний золь-гель методом и исследование их морфологических и фотокаталитических свойств.

Композиты в виде пленок формировали на подложках из алюминия размером 20 × 20 мм и толщиной 1 мм методом окунания. Предварительная очистка поверхности алюминия от органических загрязнений заключалась в промывании пропанолом-2 с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой потоком (≈60 °C) теплого воздуха. Для очистки поверхности от неорганических примесей и улучшения адгезии очищенную поверхность подвергали химическому травлению в 10%-ном водном растворе гидроксида натрия при 45 °C в течение 4 мин также с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой теплым воздухом. Золь для формирования диоксида титана включал в себя 5 г бутанола-1 и 5 г этанола в качестве растворителя, 0,225 г ацетилацетона, 1,065 г тетраизопропоксида титана в качестве стабилизатора и прекурсора соответственно. После полного перемешивания компонентов добавляли 0,135 г дистиллированной воды для гидролиза прекурсора. В полученный золь вносили коммерческие микрочастицы кремния размером 4-8 мкм, полученные плазмохимическим методом в атмосфере аргона, в концентрации 0,5%, 1% и 2% по массе. Золи с частицами перед нанесением перемешивали в течение 1 ч на встряхивателе Vortex 4 Digital до полной гомогенизации раствора. Подложку вертикально опускали в золь без частиц на 60 с, после извлечения избыток золя удаляли фильтровальной бумагой. Затем образец сушили в течение 3 мин в горизонтальном положении при 200 °C. После остывания подложки процедуру повторяли. Затем аналогичным образом наносили 2 слоя золя с частицами кремния. Подслой диоксида титана необходим для изолирования частиц кремния в композите от металлической подложки, а также для увеличения площади контакта двух полупроводников. Полученное композитное покрытие отжигали в муфельной печи при температуре 500 °C в течение 30 мин для кристаллизации ксерогеля и удаления остатков органических компонентов золя. В качестве референсного покрытия мы использовали 4-слойное покрытие диоксида титана без частиц.

Внешний вид сформированного нанокомпозита TiO_2:Si (2%), полученный при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ), представлен на рису. 1. Частицы кремния расположены поверх пленки диоксида титана островкового типа толщиной 300-400 нм. Островки неправильной формы имеют размер от 2 до 10 мкм и разделены зазорами шириной 0,8-2 мкм. Промежутки между некоторыми частицами кремния заполнены диоксидом титана. Подобная структура композита за счет развитой сети микроканалов и шероховатой, неоднородной поверхности представляет интерес для фотокаталитического применения. Структура образцов с меньшей концентрацией кремния аналогична представленной на рис. 1 с учетом большего расстояния между частицами кремния.

Фотокаталитическую активность оценивали по следующей экспресс-методике. Для этого в чашки Петри диаметром 35 мм помещали образцы с композитными покрытиями и добавляли 3 г водного раствора красителя (Rhodamine B, RhB, 10 mg/l), имитирующего органические загрязнения. На протяжении экспонирования раствор перемешивался за счет размещение чашек на встряхивателе. На расстоянии 4 см от покрытия размещали источник ртутную лампу мощностью 8 Вт – источник УФ-излучения. После экспонирования в течение 2 ч снимали спектры поглощения растворов на одноканальном спектрофотометре и на их основании оценивали изменение концентрации. Тестовый краситель без образцов в условиях облучения не разлагается. Все композитные покрытия демонстрируют фотокаталитическую активность. В случае добавления 2% мелкодисперсных частиц кремния в лиозоль получаемый композит проявляет фотокаталитическую активность больше на 97% в сравнении с диоксидом титана без частиц. В случае концентрации частиц кремния 0,5% и 1% фотокаталитическая активность выросла на 48% и 60% соответственно.

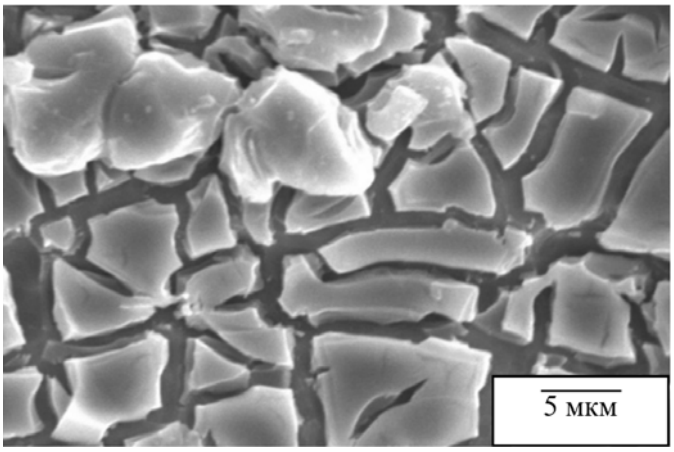


Рис. 1. РЭМ-фотография поверхности

Таким образом, установлено, что добавление в золь для формирования диоксида титана коммерческих мелкодисперсных частиц кремния, полученных плазмохимическим методом, позволяет получить композиты с улучшенной фотокаталитической активностью. С увеличением концентрации кремния в композите растет фотокаталитическая активность, что обусловлено увеличением эффективной площади поверхности и улучшенным разделением фотогенерированных носителей заряда. Таким образом, инкорпорирование еще более мелкой фракции полупроводников (меньше толщины пленки), в том числе кремния, в пленку диоксида титана в большей степени позволит управлять морфологией пленки и фотокаталитической активностью получаемых композитов.

Список использованных источников:

1. N.N. Dinh, N.M. Quyen, D.N. Chung, M. Zikova, V.-V. Truong. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 95 (2), 618 (2011).

2. W. Sun, S. Zhang, Z. Liu, C. Wang, Z. Mao. Int. J. Hydrogen Energy. 33 (4), 1112 (2008).

3. J.-C. Woo, Y.-S. Chun, Y.-H. Joo, C. Kim. Vacuum. 86 (12), 2152 (2012).

4. А.В. Баглов, Н.М. Денисов, В.Е. Борисенко, В.В. Углов, А.А. Малашевич. Неорг. мат. 53 (11), 1201 (2017).

СЕКЦИЯ 7 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ»

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОТГОНКИ НЕФТИ НА ПРОЦЕСС ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОБОГАЩЕНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОВОЙ РУДЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Анисонян К.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, grikar84@mail.ru

По запасам титанового сырья Россия занимает второе место в мире после Китая. Однако сырье российских титановых месторождений не перерабатывается, т.к. оно отличается нестандартным минеральным составом руды и требует применения комплексных подходов для их использования. В связи с этим, производители металлического титана и его пигментного диоксида вынуждены закупать титановое сырье за рубежом. Для решения сырьевой зависимости требуется разработка принципиально новых технологических решений, позволяющих получать титановую продукцию на базе собственных месторождений.

Наиболее привлекательным для освоения из разведанных титановых месторождений является крупнейшее Ярегское месторождение нефтетитановых песчаников. К нему приурочено около 40% всех суммарных балансовых запасов титана. Нефтеносная лейкоксеновая руда содержит 6-9% тяжелой нефти, 10-12% TiO_2 и до 80% SiO_2. Основным титансодержащим минералом месторождения является лейкоксен, представляющий собой тонкую структуру срастания рутила и кварца. На основе исследований по обогащению данного типа руд, проводимых в 60-х годах прошлого столетия, был разработан флотационный способ, в результате которого получается черновой лейкоксеновый концентрат (45–50 % TiO_2, и до 45 % SiO_2). Около половины кремнезема в нем находится в виде свободных зерен кварца, из-за чего концентрат не может быть использован в качестве сырья для производства титана и его соединений известными способами. Дальнейшее удаление свободных зерен кварца при последующих перечистках приводит к значительным потерям TiO_2 и других ценных компонентов. Кроме этого, флотационное обогащение обладает рядом недостатков, таких как низкое извлечение титана, применение дорогостоящих реагентов, утилизация образующихся отходов.

Проводимые нами исследования по разработке процесса магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов показали возможность получения богатого титанового концентрата за счет полного удаления зерен свободного кварца методами магнитной сепарации. Магнитная фракция содержит (%): 63-65 TiO_2, 27-30 SiO_2, 2,0-2,5 $Fe_{общ}$, 2,5-3,5 Al_2O_3. В ней также концентрируются ниобий, тантал, РЗЭ и большая часть циркония, что существенно облегчает их дальнейшее извлечение известными способами. В случае переработки исходной руды, актуальной задачей является выделение тяжелой нефти в отдельный продукт, т.к. это обеспечит снижение себестоимости получаемого титанового концентрата в среднем на 20% (ярегская нефть обладает рядом специфических свойств и потому является ценным сырьем для нефтеперерабатывающей промышленности). В связи с этим нами проводятся исследования по выделению нефти из нефтеносных лейкоксеновых песчаников методом термической отгонки и изучение возможности обогащения минеральной части руды с применением электростатической и магнитной сепарации.

Согласно полученным результатам полное удаление нефти достигается при температуре 500°С. Исследования по обогащению минеральной части руды с применением электростатической сепарации показали возможность удаления свободных зерен кварца, и получения лейкоксенового концентрата (>50% TiO_2) при 3-4 перечистках. Увеличение числа перечисток приводит к значительному снижению извлечения титана в проводящую фракцию. Повышение температуры отгонки нефти до 700°С не оказывает существенного влияния на увеличения содержания TiO_2 в конечном продукте. В полученном концентрате сохраняется до 20% свободных зерен кварца. Это связано с тем, что в результате пиролиза углеводородной фракции происходит образование углерода (сажи), часть которого, согласно данным электронной микроскопии и микрозондового анализа, образует электропроводную пленку на границах свободных зерен кварца.

Полное удаление свободных зерен кварца может быть достигнуто при проведении магнетизирующего обжига. При этом, процесс может быть организован в две стадии с последовательным нагревом до 1100°С. На первой стадии при нагреве до 500°С достигается разжижение нефти и под действием потока инертного газа (Ar) обеспечивается её отделение от минеральной фазы. Т.к. в этих условиях происходит её частичный пиролиз, в остаточной минеральной фракции образуется около 0,5-1,0% углерода (сажи), который в свою очередь при

последующем повышении температуры до 1100°С участвует в восстановлении оксидов железа в зернах лейкоксена.

Проведение магнитной сепарации продукта обжига позволяет полностью удалить свободный кварц и получить титановый концентрат с содержанием TiO_2 до 65%. Разработка данного способа обогащения позволит провести выделение нефти в отдельный продукт и получить богатый титановый концентрат при переработке нефтетитановых руд Ярегского месторождения.

Автор выражает благодарность за помощь в обсуждении результатов д.т.н. Садыхову Г.Б.

Работа проводится при поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН №39 (Регистрационный номер НИОКТР АААА-А18-118032090120-7).

ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ ZrO_2 С ОЛОВОМ В ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

Анучкин С.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, AnuchkinSN@yandex.ru

Одним из перспективных направлений применения нанотехнологий в металлургии является использование экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов от вредных ПАВ-примесей, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла. В настоящее время введение наноразмерных частиц в расплавы на основе никеля используется в основном для изучения инокулирующего эффекта при кристаллизации многокомпонентных никелевых сплавов [1]. Подробно обзор данной литературы представлен в [2,3], а результаты работ однозначно доказывают положительное влияние экзогенных НЧТФ на процессы кристаллизации металлических расплавов и увеличение механических и служебных свойств металла. Однако данные исследования не учитывают взаимодействие поверхностно активных веществ с НЧТФ в жидком металле и их возможное влияние на перераспределение наночастиц в расплаве. Ранее [2] предложена и экспериментально подтверждена гипотеза о взаимодействии наночастиц тугоплавких фаз с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом взаимодействия НЧТФ с ПАВ с образованием ансамблей Me+(НЧТФ-ПАВ) и их удалением из металла на границу раздела фаз Me-газ, Me-огнеупор или Me-шлак (подробно см. [2,3]). В результате одна часть ансамблей удаляется из металла, т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ, а другая часть ансамблей будет в дальнейшем влиять на процессы кристаллизации и механические характеристики металла.

Гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц ZrO_2 с модельными бинарными расплавами никеля, содержащими ПАВ – серу и олово, рассмотрели в работе [3]. Обнаружили, что введение ZrO_2 (55 нм) в количестве 0,1 мас.% при изотермических выдержках в вакуумной индукционной печи (ВИП) привело к снижению [S] и [Sn] и значения α (степень удаления ПАВ) составили для системы Ni-S(0,0763%)-ZrO_2(55 нм) – 12-18 отн.%, а для системы Ni-Sn(0,0460%)-ZrO_2(55 нм) – 14-20 отн.%. Показали, что, с учетом термодинамического анализа процессов удаления ПАВ и опытов без ввода НЧТФ, удаление серы и олова происходило в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO_2 с ПАВ с образованием ансамблей Ni+(ZrO_2-S) и Ni+(ZrO_2-Sn). В работе [4] исследовали процессы взаимодействия НЧТФ ZrO_2 с модельными многокомпонентными углеродистыми и безуглеродистыми никелевыми сплавами, содержащими ПАВ – серу и олово. Показали, что удаление ПАВ в металле после ввода наночастиц ZrO_2 зависело от времени изотермической выдержки в ВИП и состава легирующих элементов в сплаве, а значения степени удаления олова составили 15-28 отн.%. Определили содержание различных форм циркония после опытов и показали, что количество ZrO_2, удалившегося из металла на границу раздела фаз в виде ансамблей Ni-Me+(ZrO_2-Sn) составило в среднем 55-64 отн.%.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по взаимодействию НЧТФ с металлическим расплавами Ni, содержащими ПАВ примеси, и ее целью является исследование гетерофазного взаимодействия оксидной НЧТФ ZrO_2 с оловом в жаропрочных никелевых сплавах и изучение влияния легирующих элементов и времени выдержки металла в жидком состоянии на адсорбционное взаимодействие. Выбор олова как ПАВ-примеси объясняется тем, что оно является типичной примесью цветных металлов (ПЦМ) обладающее поверхностно-активными свойствами [5], а существующая проблема удаления ПЦМ [6] позволит также рассмотреть новый механизм удаления

примесей цветных металлов по адсорбционному механизму из никелевых сплавов с использованием экзогенных наночастиц.

В качестве модельных жаропрочных никелевых сплавов были выбраны ЖС32 и ЖС36. Состав данных сплавов характеризовался как (мас.%): для ЖС32 – Ni(осн.) – Cr(4,54) – Al(4,31) – Mo(1,10) – W(8,13) – Co(8,78) – Re(3,35) – Ta(4,21) – Nb(1,47) – C(0,222) – B(0,013) – Y(0,403) – Mg(0,0014) – Ca(0,0002) – S(0,0003) – O(0,0005) – N(0,0002) – Si(0,14) – P(0,0065); для ЖС36 – Ni(осн.) – Cr(3,81) – Al(5,47) – Mo(1,26) – W(11,42) – Co(8,27) – Re(2,01) – Nb(1,04) – Ti(1,13) – La(0,02) – Y(0,005) – Ca(0,005) – O(0,0016) – N(0,0004) – Si(0,061) – P(0,0017) – Fe(0,12). С целью исследования гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO_2 с оловом, перед проведением плавки в вакуумной индукционной печи, увеличили содержания олова в металле до 0,05 мас.% при введении в расплав Sn марки ОВЧ-000. Обоснование выбора наночастиц ZrO_2 представлено в [3]. Введение ZrO_2 ($d_{ср.}$ (БЭТ) = 55 нм) в жидкий расплав реализовали в виде брикета композиционного материала Ni(97,5 мас.%)+ ZrO_2(2,5 мас.%) (подробно см. [3]). Опыты провели в лабораторных условиях в вакуумной индукционной печи (ВИП) в атмосфере He с 10%-ым содержанием H_2 при давлении 0,2 МПа. Ввод брикета композиционного материала осуществляли без нарушения герметичности печи с последующей изотермической выдержкой от 120 до 600 с. в зависимости от опыта. Средняя температура составляла 1561-1603 ºС. Содержание НЧТФ в расплаве после введения брикета составляло 0,1 мас.%.

Изучили изменение содержания олова в металле, анализируя, таким образом, перераспределение наночастиц и ансамблей в расплаве под влиянием сил адсорбционной природы. Результаты гетерофазного взаимодействия представили в виде зависимостей $[Sn]=f(\tau)$ и степени удаления олова $\alpha = (([ПАВ]_{исх}-[ПАВ]_{кон})/[ПАВ]_{исх})$, отн. %. Анализ результатов показал, что, во-первых, введение НЧТФ ZrO_2 привело к снижению содержания [Sn] и значения α_{Sn} составили до 26 отн.% в зависимости от изотермической выдержки. Ранее [3] рассмотрели вероятность удаления олова в виде газовых компонентов и рассчитали значения соответствующих парциальных давлений для модельной бинарной системы Ni-Sn (0,046 мас.%), а значения p_{Sn} при 1873 К составило $1{,}09\cdot10^{-4}$ Па, что свидетельствует о маловероятном удалении олова в газовую фазу в условиях опыта. С учетом опытов без ввода НЧТФ ZrO_2, можно предположить, что уменьшение содержания олова произошло в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO_2 с ПАВ в расплаве и их удаления в виде ансамблей (Ni-Me)+(ZrO_2-Sn), где Me – компоненты жаропрочного сплава. Обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиноминальной функцией показала наличие экстремумов, что может служить доказательством возможных обратимых процессов адсорбции/десорбции олова на границах ZrO_2-расплав. Таким образом, перераспределение НЧТФ под влиянием ПАВ-примесей и удаление образовавшихся ансамблей на границы раздела фаз Me-(керамика, шлак, газ) позволяет рассмотреть новый механизм удаления ПАВ-примесей, например олова, с использованием тугоплавких наночастиц.

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 нанофаз ZrO_2 с металлическими расплавами на основе никеля»

Список литературы:

1. Черепанов А.Н. Овчаренко В.Е. Влияние наноструктурированных композиционных порошков на структуру и прочностные свойства жаропрочного сплава Inconel 718 // Физика металлов и металловедение. 2015. Т.116. №12. С. 1339-1344.

2. Анучкин С.Н. Бурцев В.Т., Самохин А.В. Исследование взаимодействия наноразмерных частиц тугоплавких соединений с поверхностно-активным веществом в расплаве никеля. I. Гетерофазное взаимодействие. // Металлы. 2010. №6. С. 30-37.

3. Анучкин С.Н. Бурцев В.Т., Самохин А.В. Исследование взаимодействия экзогенных нанофаз оксида циркония с серой и оловом в расплавах никеля. // Металлы. 2016. №6. С. 44-51.

4. Анучкин С.Н. Гетерофазное взаимодействие экзогенных нанофаз ZrO_2 с ПАВ примесями в сложнолегированных никелевых сплавах. // Сборник материалов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М: ИМЕТ РАН. 2017. с. 407-409.

5. Nogi K. Chung W.B., McLean A., Miller W.A. Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys. // Materials Transactions JIM. 1991. V.32. № 2. P. 164-168.

6. Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А., Кудрин В.А. Производство стали, чистой от примесей цветных металлов. – М.: МГВМИ, 2008, 118 с.

ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХА-ВЫРМЕС С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА И ГРАНУЛИРОВАННОГО МЕТАЛЛА

Атмаджиди А. С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, alexandra_0492@mail.ru

В России низкотитанистые титаномагнетиты Качканарского месторождения используются на Нижнетагильском металлургическом комбинате с применением доменной плавки, в результате которой получают чугун и ванадиевый шлак, которые затем перерабатываются на сталь и пентаоксид ванадия. За рубежом (Китай, ЮАР, Канада и др.) реализуются две схемы переработки такого сырья – доменная плавка и электроплавка, причем последняя применяется при содержании TiO_2 более 4%. При этом независимо от технологии титан безвозвратно теряется с отвальным шлаком. В связи с этим необходима технология комплексной переработки титаномагнетитового сырья с извлечением не только железа и ванадия, но и титана.

При обогащении руд Юго-Восточного участка месторождения Гремяха-Вырмес возможно получение двух концентратов – ильменитового и титаномагнетитового. Ильменитовый концентрат пригоден для дальнейшей переработки на титан и его соединения. При этом получающийся черновой титаномагнетитовый концентрат требует дополнительного обогащения.

В результате проведенного нами обогащения с применением измельчения и мокрой магнитной сепарации удалось выделить в немагнитную фракцию до 70% силикатов и практически весь ильменит, а также снизить содержание серы и фосфора на 25 и 30%, соответственно. Получен титаномагнетитовый концентрат следующего состава, %: 59,4 $Fe_{общ}$, 6,4 TiO_2, 1,4 SiO_2, 0,74 V_2O_5 и др. В существующих промышленных технологиях сквозное извлечение ванадия достаточно низкое и находится на уровне 50-65% (в зависимости от содержания ванадия в концентрате и применяемого способа), что связано со значительными потерями его (от 10 до 25%) на каждом переделе производства. Помимо этого, при использовании высокотитанистых титаномагнетитов для достижения максимальной степени перевода ванадия в чугун применение большого количества флюсующих добавок приводит к существенному увеличению выхода отвального титансодержащего шлака и, следовательно, к увеличению энергетических затрат.

Очищенный титаномагнетитовый концентрат с добавками кокса и карбоната кальция восстанавливался в интервалах температур 1500-1550 ºС с выдержкой 5 мин. Было установлено, что наибольшее извлечение железа в металлическую фазу достигается при температуре 1550 ºС с добавкой 16% кокса и составляет 98,6%. При добавках кокса 16-17% и температуре 1525 ºС наблюдается подплавление шлака, а при повышении температуры до 1550 ºС и добавках кокса 14-17% наблюдается хорошее разделение металлической и шлаковой фаз благодоря улучшению условий коагуляции металлического железа. Также было установлено, что в данной области температур с увеличением количества восстановителя от 18% до 22% резко падает извлечение железа в металлическую фазу с 80-85 до 45-50%, из-за перевосстановления шлака и образования тугоплавкой магний-алюминевой шпинели.

Согласно данным РФА, в шлаке, полученном при температуре 1500 ºС основной фазой является тугоплавкая магний-алюминиевая шпинель, которая при такой температуре не плавится, что приводит к затруднению коагуляции металла. Также образуется вюстит (FeO), это свидетельствует о том, что восстановление железа прошло не до конца, и его извлечение в металлическую фазу снижается. При 1550 ºС в шлаке наряду с восстановлением железа происходит более интенсивное восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+}, в результате чего образуется сложное соединение аносовит. Кроме того, при этой температуре происходит расплавление шлака, что приводит к практически полной коагуляции восстановленного железа. О высокой степени восстановления железа говорит отсутствие вюстита. Полученный в оптимальных условиях (16% кокса, 1550 ºС) шлак содержит 37,68 % TiO_2, 8,00 % FeO, 2,12 % V_2O_5, что делает его потенциальным сырьем для извлечения ванадия и титана. Гранулированный металлический продукт представляте собой металлическое железо со следующими примесями 1,92 % углерода, 0,28 % ванадия, 0,13 % серы, 0,017 % фосфора, 1,21 % кремния.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.т.н. Садыхову Г. Б., а также к. т. н. Гончарову К. В.

Работа выполнялась по государственному заданию №007-00129-18-00

ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ГЛИНОЗЕМА

Валеев Д.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, dmvaleev@yandex.ru

Россия является одним из мировых лидеров в производстве алюминия, однако основная часть исходно сырья (~60% боксита и глинозема) поступает из-за границы. В условиях реализации программы импортозамещения весьма актуальным является переориентация промышленности на отечественные ресурсы. В связи с тем, что основная часть отечественного алюмосодержащего сырья содержит большое количество диоксида кремния (>20 мас. %), предлагается использовать солянокислотный способ взамен существующего щелочного (способ Байера, способ спекания). Этот подход позволит разделить оксиды алюминия и кремния на стадии солянокислотного выщелачивания, так как кремнезем не растворим в соляной кислоте.

В данной работе сделан акцент на переработку как минерального (бокситы Североонежского месторождения), так и техногенного сырья (зола ТЭЦ-4, г. Омск).

Основной примесью в кислотной технологии получения глинозема является железо, которое вместе с алюминием переходит в раствор при выщелачивании алюмосиликатов в соляной кислоте. В работе изучено два подхода для обезжелезивания исходного сырья: магнитная сепарация – для зол и обработка низкой концентрацией соляной кислоты для боксита.

Обогащение золы включало в себя магнитную сепарацию для отделения магнетитового концентрата в отдельный продукт. Содержание магнетита в магнитной фракции увеличилось с 5% до 20%. В немагнитной фракции содержанием магнетита не превышало 1%. Флотационным способом удаляли углерод (недожег). В качестве собирателя использовали керосин марки КО-25, вспенивателем выступал метилизобутилкарбинол. Был определен оптимальный расход собирателя, что позволило выделить концентрат с содержанием углерода ~30%.

В работе было изучено влияние температуры, концентрации соляной кислоты, соотношения твердого к жидкому, крупности исходного боксита и продолжительности процесса обезжелезивания на степень извлечения железа в раствор.

При выщелачивании немагнитной фракции ЗШО и боксита соляной кислотой в автоклавных условиях было изучено влияние температуры, концентрации HCl, соотношения Т:Ж и продолжительности процесса на степень извлечения алюминия в раствор. При оптимальных параметрах степень извлечения алюминия в раствор превысила 90%.

Было изучено два способа получения глинозема из алюмохлоридных растворов: высаливание гексагидрата хлорида алюминия (ГХА) с дальнейшим термогидролизом и щелочная обработка кристаллов ГХА с последующей карбонизацией и кальцинацией.

Изучены физические свойства полученных порошков глинозема: удельная поверхность, пористость, распределение частиц по размеру, форма частиц, содержание примесей и фазовый состав. В результате получены образцы оксида алюминия, соответствующие марке Г-0 согласно ГОСТ 30558-98 «Глинозем металлургический».

Автор выражает глубокую благодарность д.т.н. Садыхову Г.Б. и всем сотрудникам лаборатории №1 ИМЕТ РАН.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЦВЕТНЫМИ И БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Гетман В.В.

Россия, Институт проблем комплексного освоения недр РАН, viktoriki.v@gmail.com

При флотационном обогащении полиметаллических руд золото попутно извлекается в соответствующие концентраты тяжелых цветных металлов. В качестве реагентов собирателей для золота на многих фабриках часто используют ксантогенаты. Однако данные собиратели не селективны по отношению к золоту, т.к. активно флотируют золотосодержащие сульфиды и сульфиды, не содержащие золото.

В ИПКОН РАН для снижения потерь благородных металлов был разработан метод, основанный на использовании термоморфных полимеров, которые при нагревании (33°C) переходят из водорастворимого в твердое состояние и приобретают гидрофобные свойства [1-2]. Образование комплексных соединений полимера с извлекаемым компонентом обеспечивается, если молекула полимера будет содержать соединение, способное к комплексообразованию с металлом в условиях флотации. В данной работе использовали термоморфный полимер, к которому был привит реагент 2-(Diphenylphosphino)ethylamine (ТМПФ) по методике, описанной ранее [3].

Для исследования возможности применения ТМПФ для извлечения цветных и благородных металлов были проведены сорбционные эксперименты на природных образцах сульфидных минералах. На рис. 1 показано изображение аншлифа халькопирита и пирита после контакта с раствором полимера. Как видно, полимер не закрепляется на пирите (рис. 1a), а на поверхности халькопирита образует тонкую пленку, равномерно распределенную по всей поверхности минерала (рис. 1c, d). Спектр, снятый в точках более темного цвета, содержат пик кислорода, высокий пик углерода и фосфора, что является подтверждением селективного взаимодействия термоморфного полимера с халькопиритом.

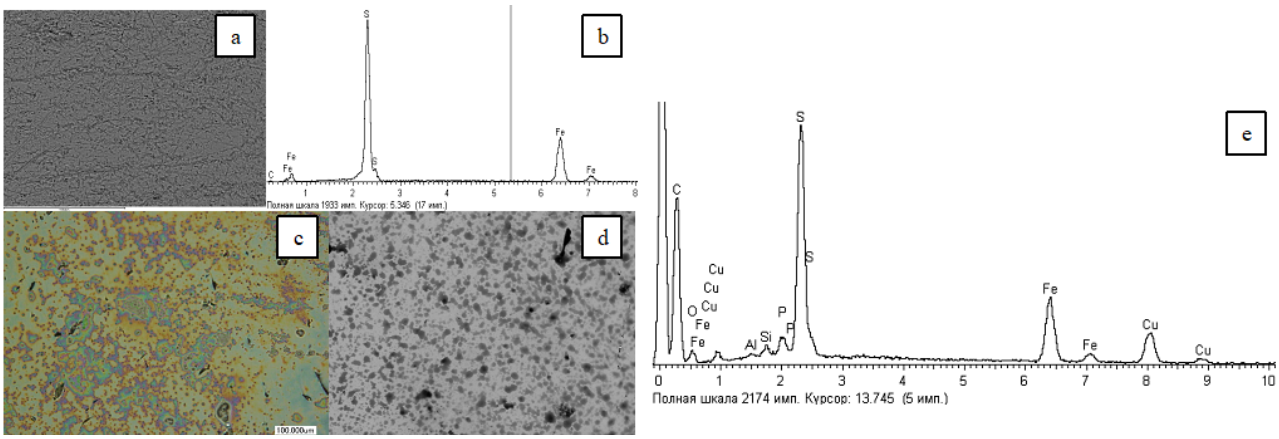


Рис. 1. Изображение аншлифа пирита (a) и халькопирита (c, d) после контакта с раствором полимера, полученное на лазерном микроскопе и на растровом электронном микроскопе LEO 1420VP и рентгеновские спектры пирита (b) и халькопирита (e).

Для исследования взаимодействия ТМПФ с субмикронным золотом была разработана методика получения золотосодержащего геоматериала, основанная на восстановительной адсорбции металлического золота на поверхности сульфидов из раствора золотохлористоводородной кислоты ($HAuCl_4$) [4]. В результате обработки сульфидов $HAuCl_4$ имитируются «структура» золотин с частично обнаженной поверхностью, находящихся в сростках или покрытых несплошными пленками на сульфидном минерале. Для исследования сорбции ТМПФ методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) были подготовлены прямоугольные шлифы пирита, которые обрабатывались раствором $HAuCl_4$. На рис. 2 представлена микрофотография участка пирита после обработки ТМПФ.

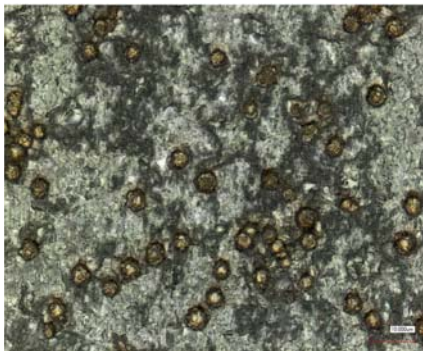


Рис. 2. Микрофотография шлифа пирита с нанесенным золотом после контактирования с раствором ТМПФ. Центр изучения природного вещества ИПКОН РАН.

Как видно из рис. 2 на поверхности золотосодержащего пирита после контактирования с раствором полимера образуются темные пятна и пленки вокруг сростков золота. Данные образования могут иметь органическое происхождения, результатом которого может служить селективное взаимодействие активных центров на поверхности золота и полимера.

В результате сравнительной мономинеральной флотации природного пирита и пирита, с золотом на поверхности, показано, что при увеличении концентрации ТМПФ повышается выход золотосодержащего пирита на 70 %. Так же отмечено, что ксантогенат успешно флотирует все сульфиды, что определяет его неселективное взаимодействие с золотом.

В работе также проведены результаты исследования по влиянию термоморфных полимеров на флоккуляцию тонкодисперсных золотосодержащих фракций методом седиментации на пробе руды Олимпиадинского месторождения. Опытами по флоккуляции показано, что в присутствии полимера происходит концентрирование золота в класс крупнее 40 микрон по сравнению с «нулевым» опытом без полимера. Извлечение золота в крупный класс составило 85,63 %, что на 15 % выше, чем в опыте без полимера, при одновременном повышении качества песковой фракции.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что ТМПФ селективен как к цветным, так и к драгоценным металлам, что позволяет его применять в качестве дополнительного собирателя при флотационном обогащении сульфидных золотосодержащих руд, а также для селективной флоккуляции золотосодержащих минералов.

Выражаю благодарность научному руководителю В.А. Чантурия.

Соавтор: Гапчич А.О.

Список используемых источников:

1. В.А. Чантурия, Т.В. Недосекина, В.В. Гетман, А.О. Гапчич. Новые реагенты для извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд и продуктов. // ФТПРПИ. – 2010. - №1. - С. 78-84.

2. В.В. Гетман. Селективная концентрация платиноидов из медно-никелевых руд на основе использования комплексообразующих реагентов и модифицированных термоморфных полимеров/ Автореферат дис. канд.техн. наук. – М, 2010.

3. Матвеева Т.Н., Чантурия В.А., Гапчич А.О. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. № 3. С. 131-140. извлечение тонкодисперсных микро- и наночастиц золота с применением термоморфного полимера с функциональной группой дифенилфосфина. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. № 3. С. 131-140.

4. 8. В.А. Чантурия, Т.А. Иванова, Е.В. Копорулина. Методика оценки эффективности взаимодействия флотационных реагентов с золотосодержащим пиритом. // Цветные металлы. 2010. №8.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ШЛАМОВ ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Гончаров К.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, goncharov-imet@mail.ru

В России большие объемы ванадийсодержащих отходов (около 1 млн. т) в виде шламов накоплены в открытых шламонакопителях производства пентаоксида ванадия на заводе компании

Евраз Ванадий-Тула. При переработке 1 т ванадиевого шлака образуется примерно 1 т шлама, содержащего более 2,0 -3,5% V_2O_5. На заводе Ванадий-Тула каждый год около 120 тыс. т шлама (по сухой массе) отправляют в шламонакопитель. В шламах значительная часть ванадия находится в растворимой форме, что создает серьезную проблему для окружающей среды, в частности для водного бассейна региона.

Учитывая большие объемы таких отходов и их экологическую небезопасность для окружающей среды, изыскание возможности утилизации и обезвреживания ванадийсодержащих отходов является актуальной задачей. По содержанию ванадия ванадиевые шламы представляют собой богатое ванадиевое сырье и могут быть эффективно использованы для извлечения ванадия.

В работе представлены результаты исследований по переработке ванадиевых шламов гидрометаллургическим способом с извлечением ванадия и нейтрализацией и/или практическим использованием твердых остатков. Были изучены 3 образца шлама с содержанием V_2O_5 2,2-3,3%. Установлено, что в водорастворимой форме находится 3-6% V_2O_5. По результатам выщелачивания шламов в сернокислых растворах установлено, что концентрации 3% H_2SO_4 достаточно, чтобы извлечь в раствор 37-51% V_2O_5 в зависимости от исходного образца шлама. Также изучено влияние температуры и продолжительности выщелачивания на извлечение ванадия в раствор. Дальнейшее осаждения ванадия из раствора с предварительной очисткой позволит получить чистый пентаоксид ванадия.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией №1, д.т.н. Садыхову Г. Б., а также Атмаджиди А.С., Олюниной Т. В. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований президиума РАН №39 «Фундаментальные основы и энергоэффективные, ресурсосберегающие, инновационные технологии переработки минерального сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов» (регистрационный номер НИОКТР АААА-А18-118032690052-5).

ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СВЕРХНИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ АВТОМОБИЛЬНОЙМАРКИ СТАЛИ

Горкуша Д.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, gorkushadmitry@gmail.com

Важным критерием качества автомобильных сталей является чистота по неметаллическим включениям. Для производства деталей кузова современного автомобиля, требуются стали для сверхглубокой вытяжки. Отечественные металлургические предприятия освоили технологии производства данных марок стали. Однако, зачастую автопроизводители при штамовке деталей из металла отечественного производства сталкиваются с большим количеством брака - разрывами металла и трещинами на поверхности штампованных деталей. Причиной данного дефекта является наличие крупных неметаллических включений в стали и их скоплений.

В работе исследованы процессы образования и модифицирования неметаллических включений при производстве сталей для холодной вытяжки. Образцы проб металла были отобраны по всей технологической цепочке производства на ПАО «ММК». В работе использованы методы оптической микроскопии, фракционного газового анализа, электрохимического растворения образцов с последующим анализом неметаллических включений на сканирующем электронном микроскопе для определения их состава, размеров и морфологии. В работе проведен статистический анализ массива паспортов плавок, внепечной обработки и разливки стали. Проведен расчет технологии выплавки и внепечной обработки стали, выполнен физико-химический расчет раскисления стали комплексными раскислителями.

В работе было установлено, что базовая схема производства IF стали применяемая на предприятии, не обеспечивает стабильного попадания в низкие содержания углерода и азота. Основными типами неметаллических включений являются алюминаты, которые негативно влияют на качество готовой продукции, а также способствуют зарастанию разливочной оснастки.

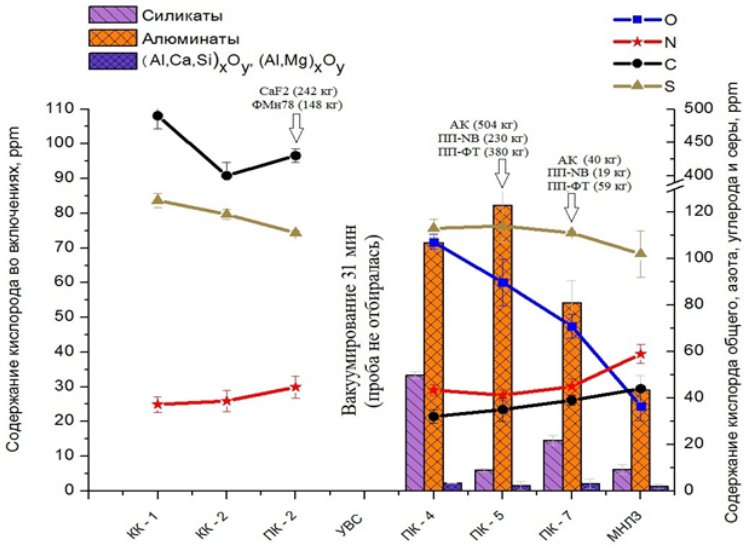


Рис. 1. Результаты ФГА проб металла, отобранных по всей технологической цепочке, при производстве IF - стали

Выявлено влияние различных технологических операций на образование, модифицирование и удаление различных типов неметаллических включений в сталях, раскисленных алюминием. Выявлены механизмы образования крупных кластеров неметаллических включений. Проведен анализ различных методов количественной оценки неметаллических включений в сталях, показаны их преимущества, особенности, достоинства и недостатки.

Работа выполнена под руководством чл.-корр. РАН Григоровича К. В. и к.т.н. Комоловой О.А., в рамках программы президиума РАН №55 «Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития» на 2018 год (номер государственного задания 007-00129-18-00).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕРРИТА ЦИНКА ПРИ ПРОКАЛКЕ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА СОВМЕСТНО С ИЗВЕСТЬЮ

Грудинский П.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, GruPaul@yandex.ru

Пыли электросталеплавильного производства имеют в своём составе до 30% цинка и могут быть сырьём для его производства. Из многообразия разработанных в мире технологий для переработки таких пылей наиболее эффективным процессом является вельцевание. По некоторым оценкам, в мировой производственной практике методом вельцевания перерабатывают около 85 % от всего объема вовлечённых в рециклинг пылей электросталеплавильного производства. Цинк в составе пылей ЭДП, в основном, представлен в виде трудноразлагаемого феррита, что значительно осложняет его прямое гидрометаллургическое извлечение. При переработке пыли ЭДП методом вельцевания разложение феррита цинка обеспечивается карботермическим восстановлением при температуре выше 1250°С с использованием до 200 кг/т кокса.

В настоящей работе для разложения феррита цинка и удаления свинца и галогенидов в газовую фазу был опробован метод прокалки пыли совместно с известью без ввода в шихту кокса в качестве восстановителя. Возможность такой пирометаллургической переработки была проверена путём термодинамических расчётов и экспериментов на лабораторной печи.

Анализ полученных расчётных данных показал, что для разложения более чем 90% $ZnFe_2O_4$ необходимо добавить к пыли не менее 46% CaO, а для разложения более чем 95% $ZnFe_2O_4$ – не менее 60% CaO. Результаты расчётов были проверены экспериментально на лабораторной печи. Эксперименты подтвердили, что процесс разложения феррита цинка оксидом кальция протекает с образованием оксида цинка и двухкальциевого феррита.

Процесс прокалки пыли с известью можно применять для перевода цинка из феррита в растворимую оксидную форму. В результате прокалки могут быть получены промежуточные

продукты для извлечения цинка и свинца. После выщелачивания цинка возможно получение железосодержащего продукта, который может быть использован в чёрной металлургии.

Работа выполнена по программе Президиума РАН №39 - №АААА-А18-118031490124-4

Выражаю благодарность зав. лаб. №3, к.т.н. Дюбанову В.Г. и зав. лаб. №5, к.т.н. Севостьянову М.А. за помощь при выполнении данной работы.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ ШЛАКА И МЕТАЛЛА

Комолова О.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, o.a.komolova@gmail.com

Современное металлургическое производство невозможно представить без активного использования автоматизированных систем управления. Корректная работа современных АСУ возможна только при наличии прогнозирующих математических моделей.

Сталеплавильный процесс, как объект математического моделирования, представляет собой сложную систему, в которой действуют процессы, подчиняющиеся законам термодинамики, физики, тепло- и массопереноса, кинетики и т. д.

Создание оригинальных физико-химических алгоритмов и математических моделей, основанных на применении положений термодинамики, законах тепло- и массообмена, процессах растворения вводимых раскислителей, модификаторов, шлакообразующих материалов и ферросплавов, позволяющих моделировать состояние системы в каждый момент времени с учетом протекания высокотемпературных окислительно-восстановительных реакций в системе шлак-металл, необходимо для разработки управляющих моделей. Модели данного класса не нуждаются в большом количестве настроечных коэффициентов. Они являются основой для создания динамических имитационных моделей и программного обеспечения. При разработке математических динамических моделей, проводится комплексный анализ всех возможных взаимодействий, происходящих в ванне, становится возможным определение ведущих факторов и зон риска, определение закономерностей, которые при однофакторном анализе не поддаются идентификации.

В современном металлургическом производстве с каждым годом наблюдается унификация металлургических агрегатов. Если выделить основные процессы, которые происходят во время выплавки или внепечной обработки стали, то становится понятным, что на каждом из агрегатов происходят схожие процессы. Разница заключается только в способе подвода энергии, физическом и химическом состоянии вводимых материалов, характеристики газовой фазы. Разработка математических моделей, основанных на законах термодинамики, гидро- и аэродинамики, тепло – и массопереноса и т.д., содержащих минимальное количество настроечных коэффициентов, позволит моделировать любой процесс, собирая его, как конструктор из деталей.

Интегрирующими, т.е. объединяющими все процессы, происходящие при выплавке и внепечной обработки стали, являются шлаковая и металлическая фазы. Химический состав и температура шлаковой и металлической фаз практически полностью определяют траекторию развития процесса.

Целью данной работы, было создание на базе положений термодинамики необратимых процессов легко трансформируемого физико-химического описания взаимодействия между компонентами шлаковой и металлической фаз, которое можно использовать при создании математических моделях выплавки полупродукта и внепечной обработки стали. Математические модели подобного класса используется при создании прогнозирующих программных комплексов выплавки и внепечной обработки стали, работающих в широком диапазоне изменения входных параметров и управляющих воздействий, с целью описания технологических характеристик расплава и оптимизации технологии.

Следующим этапов данной работы было проведение проверки работоспособности разработанного физико-химического описания взаимодействия между компонентами шлаковой и металлической фаз по опытно-промышленным плавкам для условий обработки металла на агрегате ковш-печь. Для этого было разработана математическая модель, алгоритмы и программное обеспечение –“АКП”, моделирующее процесс обработки металла на агрегате ковш-печь.

Работа выполнена под руководством чл.-корр. РАН Григоровича К. В. в рамках программы президиума РАН №55 «Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития» на 2018 год (номер государственного задания 007-00129-18-00).

ФОРМИРОВАНИЕ ВНЕОСЕВОЙ ЛИКВАЦИИ В КРУПНЫХ СТАЛЬНЫХ КУЗНЕЧНЫХ СЛИТКАХ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

Коновалов С.С.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, konovalov_ss1988@mail.ru

Энергетическая отрасль России, в том числе и атомная, в настоящее время остро нуждается в ответственных изделиях тяжелого машиностроения, большинство из которых являются уникальными и производятся в единичном экземпляре. В качестве примеров подобного оборудования можно привести валы турбогенераторных установок, обечайки атомных реакторов, сосуды высокого давления и т.д. Непрерывно возрастающие требования к качеству металлургической продукции обуславливают необходимость модернизации существующих или поиска новых способов производства крупных кованых изделий массой до 420 т, а в некоторых случаях и до 700 т.

Применение современных сталеплавильных технологий, внепечной и вакуумной обработки, переплавных процессов позволяет получать стали с низким содержанием вредных примесей и высокой чистотой по неметаллическим включениям. Однако, выше указанные качественные показатели могут быть частично или полностью нивелированы дефектами кристаллизационного происхождения, образующимися в процессе разливки и затвердевания стали. Основываясь на том, что крупные детали энергетического машиностроения могут быть получены только с помощью отливки слитков, значительную роль в повышении качества готовых изделий приобретает управление процессом затвердевания больших объемов металла. Совокупность теплообменных, фильтрационных, капиллярных и диффузионных явлений, протекающих при высоких температурах в течение длительного времени значительно осложняют процесс исследования затвердевания, остающегося до сих пор наименее изученным явлением в металлургии.

Дефекты ликвационного происхождения, образующиеся в результате избирательной кристаллизации и перераспределения ликвирующих примесей, приводят к образованию ярко выраженной анизотропии свойств стали. Наибольшую опасность для эксплуатации представляет внеосевая ликвация, приводящая к резкому снижению пластичности стали в зонах, обогащенных примесными элементами, располагающихся случайным образом по сечению слитка в зоне мелких разориентированных кристаллов. На макротемплетах слитков указанные участки можно увидеть, как зоны повышенной травимости с нарушением регулярности дендритного строения, иногда сопровождающиеся пористостью, называемые «шнурами» внеосевой ликвации.

На данный момент времени существует множество гипотез, касающихся механизма формирования шнуров внеосевой ликвационной неоднородности, разработанных различными научными школами, но ни одна из них не может полностью описать многообразие ее проявлений, что осложняет разработку доступного и эффективного метода борьбы с ликвационными дефектами. Общим недостатком указанным гипотез является отсутствие взгляда на начальный этап формирования шнуров – образование локализованных скоплений ликвирующих примесей вместо равномерного оттеснения слоя ликватов фронтом кристаллизации.

Целью данной работы является уточнение существующих гипотез механизма образования ликвационных шнуров в крупных стальных слитках на основе всестороннего анализа влияния различных технологий разливки на степень развития внеосевой ликвации. В качестве объектов исследования приняты промышленные слитки конструкционной хромоникельмолибденовой стали массой 22,5 – 24,2 т, отлитые в вакууме по общепринятой технологии, с использованием литейной оснастки измененной геометрии, а также с инокулированием струи. Из слитков вырезались продольные и поперечные темплеты, которые подвергались металлографическим исследованиям строения шнуров внеосевой ликвации, пористости и загрязненности неметаллическими включениями.

Проведенные многочисленные исследования и анализ имеющихся литературных данных (в том числе и зарубежных) позволили заключить, что ведущая роль на начальных этапах формирования внеосевой ликвационной неоднородности принадлежит свободной конвекции. Конвективные потоки, опускаясь вдоль фронта кристаллизации, проникают на определенную глубину в твердо-жидкую

двухфазную область, вымывая ликваты из междендритного пространства. Одновременно с этим происходит противоположный процесс всплывания обогащенного ликватами маточного раствора благодаря различию его плотности с плотностью необогащенного расплава. Оба процесса протекают в регулярном режиме при прочих равных условиях. Однако, в некоторых случаях возможно нарушение регулярности конвективных потоков за счет образования несплошностей в виде завихрений. В этом случае происходит скачкообразная инжекция ликватов из прилегающих областей и образование их локализованного скопления, имеющего меньшую температуру кристаллизации по сравнению с окружающим металлом. По мере продвижения фронта кристаллизации данный участок изолируется и фиксируются дендритными ветвями, что приводит к формированию «зародыша» будущего ликвационного шнура, рост которого происходит за счет фильтрационного массопереноса, перетакания и заполнения пустот ликватами, что удовлетворительно описывается уже существующими гипотезами.

С целью проверки выдвинутой гипотезы была произведена оценка возникновения нарушений регулярности потоков свободной конвекции в промышленном кузнечном слитке стали 38ХН3МФА массой 24,2 т типовой конфигурации. Известно, что изменение конвективного режима в случае свободной конвекции вдоль вертикальной стенки описывается критерием Рэлея, характеризующим соотношение влияния опускающегося потока жидкости и подъемной силы из-за разницы плотностей. Критерий Рэлея определяется как произведение чисел Грасгофа и Прандтля с внесением необходимой поправки, обусловленной пористостью среды, подчиняющейся закону Дарси. При его определении наибольшую сложность представляет расчет скорости продвижения двухфазной области в процессе кристаллизации слитка и параметров ее пористости. Для получения необходимых исходных данных, а именно расчетных температурных полей и толщины затвердевшего металла, была реализована математическая модель кристаллизации слитка в отечественном ПО LVMFlow по алгоритму, представленному на рисунке 1. Там же представлены результаты расчета потенциальных границ зоны внеосевой ликвации в исследуемом слитке (сплошная линия) и сравнение полученных результатов с фактическими данными (пунктирная линия).

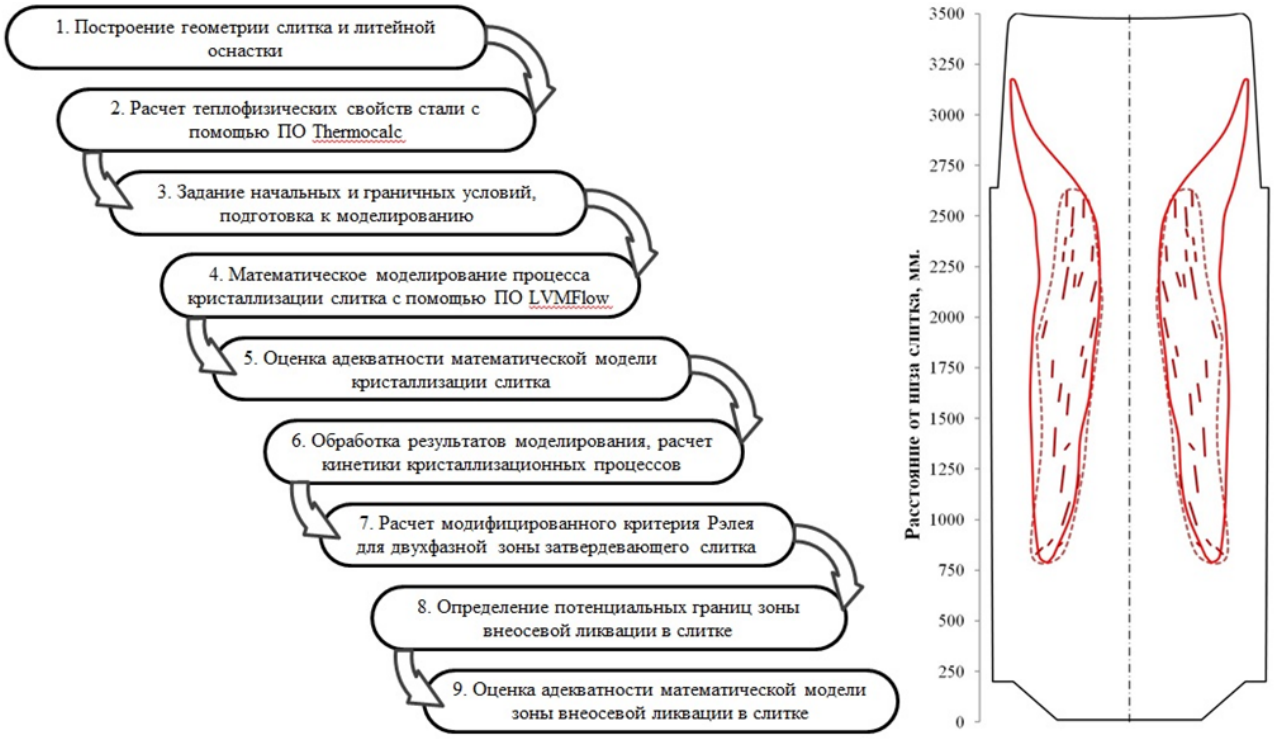


Рис. 1. Алгоритм математического моделирования внеосевой ликвации в крупном стальном слитке и результаты моделирования для слитка стали 38ХН3МФА массой 24,2 т

Таким образом, в результате проведенных многочисленных исследований внеосевой ликвационной неоднородности в крупных стальных слитках удалось уточнить механизм формирования шнуров внеосевой ликвации на ранней стадии их образования и построить

математическую модель, позволяющую с удовлетворительной точностью прогнозировать положение зоны наиболее вероятного появления ликвационных шнуров.

Автор работы выражает благодарность своему непосредственному научному руководителю, профессору Волгоградского государственного технического университета, доктору технических наук Зюбану Николаю Александровичу и научному консультанту кандидату технических наук Руцкому Дмитрию Владимировичу.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РУТИЛА В АНОСОВИТ И КВАРЦА В КРИСТОБАЛИТ

Копьёв Д.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, kopievd@yandex.ru

Наиболее востребованным продуктом титановой промышленности является диоксид титана. Он обладает уникальным сочетанием таких свойств как химическая стойкость, нетоксичность, хорошая разбеливающая способность и укрывистость. Поэтому он находит широкое применение в качестве белого пигмента в производстве красок, пластиков, бумаги, пищевой промышленности и пр.

В России диоксид титана производится сернокислотным способом в г. Армянск (АР Крым) на предприятии “Крымский титан” мощностью около 100 тыс. т. В 2020 г. планируется увеличить объем производства на 80 тыс. т [1]. При этом завод не имеет собственной сырьевой базы в России и обеспечивается сырьем за счет поставок из-за границы. В то же время Россия обладает собственными крупными запасами титанового сырья. Наиболее крупным титановым месторождением является Ярегское месторождение лейкоксеновых песчаников, в котором сосредоточено около 67 млн. т диоксида титана [2].

Руды Ярегского месторождения содержат 10-12% TiO_2. В результате флотации получают концентрат, имеющий следующий состав, %: 50 TiO_2, 40 SiO_2, 2,5 Fe_2O_3 и 3,5 Al_2O_3 [3]. Основным титансодержащим минералом является лейкоксен, представляющий собой сетчатую структуру, состоящую из рутила с тонкими вкраплениями кварца. Кроме того, кварц в концентрате присутствует в виде отдельных зерен и сростков. Дальнейшее обогащение концентрата физическими методами приводит к увеличению потерь титана с хвостами обогащения. Для повышения содержания TiO_2 в концентрате требуется применение химических способов обогащения.

Переработка данного лейкоксенового концентрата на пигментный TiO_2 сернокислотным способом без предварительной подготовки невозможна по двум причинам: 1-рутил трудно вскрывается серной кислотой, 2-наличие большого количества балласта – кварца. Поэтому для подготовки лейкоксенового концентрата к сернокислотной переработке нами проводятся исследования по его активирующему восстановительному обжигу.

Целью восстановительного обжига является получение легкорастворимой в серной кислоте титансодержащей фазы и кремнезема, растворимого в щелочных растворах. Это достигается за счет восстановления рутила (TiO_2) до аносовита (Ti_3O_5). Как известно, аносовит является основной фазой титановых шлаков, которые хорошо растворимы в серной кислоте и используются при получении диоксида титана. Увеличение растворимости кремнезема достигается за счет полиморфного превращения кварца в кристобалит. Кристобалит более активен по отношению растворам щелочи (NaOH) чем кварц, что позволит провести обескремнивание восстановленного аносовитового продукта с помощью щелочного выщелачивания.

В результате проведенных исследований было установлено влияние температуры обжига и количества восстановителя (углерода) на образование аносовита и кристобалита. Проведенный термодинамический анализ показал, что образование аносовита начинается при температуре 1200°C и в присутствии 2,5% углерода. Увеличение количества восстановителя приводит к увеличению количества аносовита. При добавке 3,1% C оксиды титана полностью переходят в аносовит. Повышение температуры выше 1360°C и добавление более 3,2% C приводит к восстановлению аносовита до карбида титана, а в присутствии 23,2% C при этой температуре аносовит полностью превращается в карбид титана.

В результате экспериментальных исследований было установлено, что образование аносовита начинается при 1250°C и добавке 2,5% C (продолжительность обжига 60 мин.). С увеличением

температуры и количества восстановителя количество аносовита растет и достигает максимума при 1400-1450°С в присутствии 7,5% С. Также в данных условиях отмечается появление небольшого количества оксикарбидов титана. При контрольном сернокислотном выщелачивании аносовитовых продуктов, полученных в оптимальных условиях, извлечение титана в раствор составило более 90% и даже достигало 99%. Стоит отметить, что в данных условиях восстановительного обжига оксиды железа, присутствующие в зернах лейкоксена, восстанавливаются до металла, что придает лейкоксену магнитные свойства и позволяет использовать магнитную сепарацию для отделения свободных зерен кремнезема.

Образование кристобалита начинается около 1200-1250°С и достигает максимума при 1400-1450°С. Несмотря на то, что стабильной полиморфной модификацией кремнезема в данном температурном интервале является тридимит, фактически его образования не происходит. Кристобалит при охлаждении сохраняется, что, вероятно, связано со стабилизацией его структуры примесными компонентами (оксидами щелочных металлов). Степень обескремнивания при выщелачивании растворами NaOH восстановленных образцов с наибольшим количеством кристобалита достигает 75%. Тонковкрапленный кремнезем в виде кристобалита полностью растворяется. Нерастворенными остаются крупные зерна кварца, которые не успели полностью превратиться в кристобалит. После их удаления магнитной сепарацией конечный аносовитовый продукт содержит около 90% TiO_2.

Использование аносовитового продукта для переработки сернокислотным способом позволит значительно снизить расход кислоты по сравнению с ильменитовыми концентратами.

Работа выполнялась по государственному заданию №007-00129-18-00. Автор выражает благодарность акад. Леонтьеву Л.И., д.т.н. Садыхову Г.Б. за руководство и помощь в проведении работы, а также коллективу лаборатории №1 ИМЕТ РАН.

Литературные источники:

1. ТАСС Информационное агентство России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://tass.ru/ekonomika/4805678, свободный – (12.12.2017).

2. Калинин Е.П. Уникальные ресурсы Яреги: прошлое, настоящее, будущее//Вестник Института геологии Коми научного центра УрО РАН, №7, 2012, с.22-24.

3. Игнатьев В.Д., Бурцев И.Н. Лейкоксен Тимана. СПб., Наука, 1997г.

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.

«ЗЕЛЁНЫЙ» ФОТОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКТОВ ЛИСТЬЕВ MURRAYA PANICULATA

Кошкина О.А.

Россия, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Olga_koshkina_94@mail.ru

Перспективным подходом для разработки материалов биомедицинского назначения следует считать разработку методов «зелёного» синтеза биосовместимых наночастиц (НЧ) металлов, использующих в качестве восстанавливающего агента экстракты различных растений, микроорганизмы и т.д. [1]. Цель настоящего исследования состояла в изучении реакции восстановления нитрата серебра в водно-спиртовом растворе экстракта листьев *Murraya Paniculata*.

Растение *Murraya Paniculata* или «оранжевый жасмин» произрастает в Индии и в Юго-Восточной Азии. Для получения водно-спиртовых экстрактов различной концентрации навески 0,5 – 2,5 г сушёных листьев *Murraya Paniculata*, собранных и высушенных в Республике Мьяма, добавляли к водному раствору 40% этанола и выдерживали в темноте на воздухе, при комнатной температуре, в течение недели. При этом раствор приобретал желтоватую окраску.

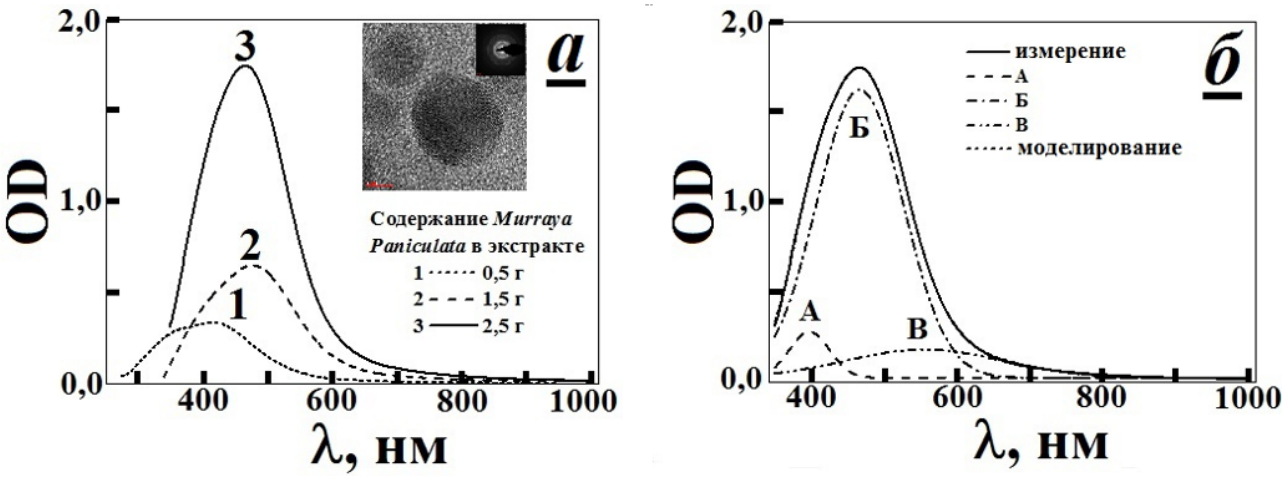


Рис. 1. а) Изменение спектральной формы полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц, образованных в результате выдержки на свету в течение двух дней водных растворов 40% этилового спирта и 2,5 г нитрата серебра, в зависимости от содержания сушёных листьев *Murraya Paniculata*. На вставке: Изображения наночастиц серебра, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии; б) Аппроксимация спектральной формы полосы поверхностного плазмонного резонанса в спектрах оптического поглощения раствора 2,5 г листьев *Murraya Paniculata* /40% EtOH /2,5 г нитрата серебра суммой трёх кривых Гаусса (А, Б, В)

Затем к 100 мл свежеприготовленного раствора добавляли 1,0 – 5,0 г $AgNO_3$ и перемешивали с помощью магнитной мешалки. После растворения нитрата серебра раствор делили на два равных объёма: одна часть раствора далее хранилась в темноте при комнатной температуре на воздухе в течение 16 суток, другую часть выдержали на свету двое суток в аналогичных условиях. После завершения реакции восстановления ионов серебра на свету раствор приобретал интенсивную зелёную окраску. При хранении в темноте также было зарегистрировано протекание реакции восстановления ионов серебра, однако скорость «темновой» реакции восстановления оказалась существенно более низкой.

Для доказательства образования НЧ серебра были зарегистрированы спектры оптического поглощения и проведены измерения методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 1 а, вставка). НЧ серебра имели сферическую, эллипсоидальную или неправильную форму. Функция распределения НЧ серебра по размерам была определена посредством обработки ПЭМ изображений с помощью программы ImageJ 1.49 [2]. Обнаружено, что размер частиц изменялся от 1 до 100 нм, а полученная гистограмма может быть аппроксимирована логнормальным распределением с максимумом при 1,86±0,18 нм (рисунок 1, а, вставка).

Образование НЧ серебра в водно-спиртовых растворах экстракта листьев *Murraya Paniculata* и нитрата серебра сопровождается появлением в спектрах оптического поглощения полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в области 400 – 600 нм (рисунок 1). Обнаружено, что изменение навески сушёных листьев *Murraya Paniculata* существенным образом влияет на спектральную форму ППР, и приводит к её длинноволновому сдвигу (рис. 1, а).

Таблица. Значения параметров функций Гаусса, использованных для аппроксимации спектральной формы полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра, образованных в результате восстановления ионов серебра в водно-спиртовых экстрактах листьев Murraya Paniculata различной концентрации

№ пика	Наименование параметра	Навеска сушёных листьев *Murraya Paniculata*, г		
		0,5	1,5	2,5
А	y_0, отн. ед.	$(45{,}2\pm0{,}4)\cdot10^{-4}$	$(1{,}43\pm0{,}01)\cdot10^{-2}$	$(2{,}21\pm0{,}02)\cdot10^{-2}$
	x_c, нм	385,8±0,1	393,7± 0,1	396,1±0,1
	w, нм	58,3±0,2	52,7±0,4	55,3±0,3
	A, отн. ед.	6,90±0,07	8,1±0,1	17,7±0,3
	σ, нм	29,1±0,1	26,3±0,2	27,7±0,2
	$\Delta H_{½}$, нм	68,6±0,3	62,0±0,4	65,1±0,4

	H, отн. ед.	$(94,3\pm0,7)\cdot10^{-3}$	0,128± 0,001	0,256±0,003
Б	y_0, отн. ед.	$(45,2\pm0,4)\cdot10^{-4}$	$(1,43\pm0,01)\cdot10^{-2}$	$(2,21\pm0,02)\cdot10^{-2}$
	x_c, нм	463,1±0,1	474,6±0,1	465,6±0,1
	w, нм	119,3±0,3	120,6±0,5	119,0±0,3
	A, отн. ед.	44,1±0,3	89,7±1,3	238,7±1,5
	σ, нм	59,6±0,1	60,3±0,3	59,5±0,1
	$\Delta H_{½}$, нм	140,4±0,3	142,0±0,6	140,0±0,3
	H, отн. ед.	0,295±0,001	0,59±0,01	1,601±0,007
В	y_0, отн. ед.	$(45,2\pm0,4)\cdot10^{-4}$	$(1,43\pm0,01)\cdot10^{-2}$	$(2,21\pm0,02)\cdot10^{-2}$
	x_c, нм	537,1±2,7	573,8±7,2	554,3±3,7
	w, нм	206,9±1,8	195,7±5,6	216,7±2,8
	A, отн. ед.	10,4±0,3	16,6±1,3	42,6±1,5
	σ, нм	103,4±0,9	97,8±2,8	108,3±1,4
	$\Delta H_{½}$, нм	243,6±2,1	230,4±6,6	255,1±3,3
	H, отн. ед.	$(4,03\pm0,09)\cdot10^{-2}$	0,070±0,003	0,157±0,004

Примечание: y_0, отн. ед. – «нулевая» линия, А, отн. ед. – площадь под кривой; $w = 2\sigma$, нм – дисперсия или среднеквадратичное отклонение; x_c, нм – среднее значение, или математическое ожидание (далее – положение максимума пиков А, Б, В); H, отн. ед. – амплитуда (высота) максимума; $\Delta H_{½}$, нм – полная ширина на уровне половинной амплитуды.

Установлено, что спектральная форма ППР во всех рассмотренных случаях может быть удовлетворительно аппроксимирована суммой трёх кривых Гаусса (таблица, рисунок 1, б). Как следует из таблицы, положения максимумов А, Б, В сдвигаются в сторону больших длин волн с увеличением содержания восстанавливающего агента.

Обнаружение составной природы ППР в спектрах оптического поглощения водно-спиртовых растворов экстракта сушёных листьев *Murraya Paniculata* с добавкой 0,5 – 2,5 г нитрата серебра позволяет сделать вывод об одновременном протекании трёх фотохимических реакций восстановления ионов серебра. Это может быть связано с тем, что полученный экстракт листьев *Murraya Paniculata* является смесью кумаринов и других органических соединений [3].

Выражение благодарности.

Автор доклада выражает благодарность научному руководителю Антроповой Ирине Геннадиевне – кандидату химических наук, доценту кафедры химии высоких энергий РХТУ им. Д.И. Менделеева и научному консультанту Смолянскому Александру Сергеевичу – кандидату химических наук, доценту, ведущему научному сотруднику лаборатории коррозии и электрохимии Филиала АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-07-00524 «Фрактальные характеристики, механизм и закономерности плазмон-фотонных взаимодействий в слоях наноструктур металлов»).

Список использованных источников:

1. Gautam M.K., Goel R.K. // Exploration of preliminary phytochemical studies of leaves of *Murraya paniculata (L.)* // International Journal of pharmacy & life sciences. – 2012. - V. 3, No. 8. – pp. 1871-1874

2. Ferreira T., Rasband W. // ImageJ User Guide/Ij 1.46r, доступно по интернет-адресу: http://rsb.info.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide

3. Aziz S.S.S.A., Sukari M.A., Rahmani M., Kitajima M., Aimi N., Ahpandi N.J. // Coumarins from *Murraya paniculata* (Rutaceae) // The Malaysian Journal of Analytical Sciences. – 2010. – V. 14, No. 1. – pp. 1 – 5

АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 08Х18Н10 ДЛЯ УСЛОВИЙ ПРЕДПРИЯТИЯ ПАО «РУСПОЛИМЕТ»

Лукин А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, andreey.lukin@yandex.ru

Появление на мировом рынке коррозионностойких марок сталей стало особой страницей в истории металлургии. Они сразу продемонстрировали своё высокое качество и

конкурентоспособность. Коррозионностойкими называют стали и сплавы, которые способны сопротивляться коррозионному воздействию внешней среды. К таким сталям относят стали, содержащие не менее 12% хрома, а также, другие элементы, обеспечивающие вместе с хромом необходимую стойкость против коррозии и нужный уровень механических свойств. По данным международной ассоциации «The International Stainless Steel Forum (ISSF)» [1] мировое производство коррозионностойкой стали в 2017 году достигло отметки в 48 млн. тонн в год. Продолжающийся рост мирового производства ожидается в 2018 году с новым пиковым объёмом в 49 млн. тонн.

Для того чтобы успешно конкурировать на мировом рынке, отечественный производитель должен в первую очередь улучшить качество своей стали по всем характеристикам. Помимо этого, согласно данным аналитического центра РФ [2] важным шагом к развитию рынка станет глубокая модернизация существующих производственных мощностей и минимизация затрат.

Одним из производителей коррозионностойких марок стали является предприятие ПАО «Русполимет», которое специализируется на выплавке сложных разновидностей сталей и сплавов, изготовлении высококачественных изделий, предназначенных для гражданского и военного авиастроения, а также космической промышленности.

Весь процесс производства коррозионностойкой стали в технологической цепочке «ДСП-АКП-ВКР» на ПАО «Русполимет» имеет ряд особенностей и трудностей, в сравнении с выплавкой рядовых марок стали. Всё это ярко выражено в отношении технологического процесса ведения плавки, энергетического режима, сложности физико-химических процессов, протекающих в металле, и многих других особенностей. Вследствие этого в данной научно-исследовательской работе была проанализирована существующая технологическая цепочка, действующая на ПАО «Русполимет» с возможностью усовершенствования данного способа выплавки, минимизации затрат на производство, снижения себестоимости металлозавалки, произведены физико-химические расчёты на этапах выплавки и обработки стали.

Одной из проблем при выплавке коррозионностойких марок сталей является повышенный угар хрома на этапе продувки кислородом в ДСП. Наиболее выраженно это проявляется в начальный этап плавки, в момент, когда температура ванны металла ещё не достигла достаточно высокой отметки. Результатом таких потерь является не только повышенные расходы на хромсодержащие материалы в металлозавалке, но и образование гетерогенных шлаков, содержащих оксиды (Cr_2O_3) и (Cr_3O_4), ухудшение условий для стабильного получения полупродукта.

Поэтому, в ходе данной работы с помощью программы Excel была построена расчётная модель для вычисления рациональной шихтовки плавок для выплавки полупродукта стали 08Х18Н10 с использованием в металлозавалке высокоуглеродистого феррохрома марок ФХ800-900А, ферросиликохрома ФХС45 и ферросилиция ФС45. Основной целью являлось снижение затрат на феррохром путём замещения в использовании марки ФХ800А на ФХ900А, а также ферросилиция ФС45 на ферросиликохром ФХС45, содержащий в своём составе кремний, экзотермическая реакция окисления которого способствует увеличению температуры металла и хром, который частично заменит дорогостоящие марки феррохрома. Всего было рассчитано 10 вариантов металлозавалки на 1210 кг с учётом угара элементов и различным соотношением друг к другу этих материалов.

Основными входными величинами являлись химические составы материалов в пересчёте на кг и цены на них в руб./т. Изначально был принят состав полупродукта (%), который необходимо было получить при использовании конкретных материалов. Исходя из этого, рассчитывались содержания каждого элемента в металлозавалке.

В качестве ячейки целевой функции являлся модуль отклонения расчётного количества химического элемента в металлозавалке (в кг) от фактически заданного. Это означает, что модель, с помощью функции «Поиск решений» (рисунок 1) способна вносить поправки по расходам материалов.

Материал	Расход, кг	% в завалке	C		Si		Mn		
			%	кг	%	кг	%	кг	
Б10	95,7	7,909	0,1	0,096	0,3	0,287	0,6	0,574	...
08Х18Н10	358,3	29,612	0,08	0,287	0,5	1,792	1,5	5,375	
Б26	374,4	30,938	0,1	0,374	0,5	1,872	1,5	5,615	
14Х17Н2	28,9	2,384	0,15	0,043	0,7	0,202	0,7	0,202	
ФХ800А	64,4	5,322	8	5,152	1,2	0,773	0	0,000	...
ЭИ437Б	66,1	5,466	0,06	0,040	0,5	0,331	0,3	0,198	
Сталь 3	203,5	16,817	0,16	0,326	0,2	0,407	0,4	0,814	
FeMn78A	5,2	0,427	6,5	0,335	6	0,310	78	4,026	
FeSi45	13,61	1,125	0,02	0,003	45	6,125	1	0,136	...
СУММА	**1210,0**			6,65501		12,0969		16,94	
Необходимо элемента, кг	1210,0	→		**6,655**		**12,1**		**16,94**	
Разница	**0,0809**	=		8,9E-06	+	0,00308	+	8,4E-06	+

Рис. 1. Фрагмент модели расчёта металлозавалки

Таким образом, расчётная модель, обладая высокой степенью гибкости, позволяет вносить изменения по расходу материалов, определять количественный состав металлозавалки. При этом её себестоимость будет минимальна с учётом внесенных условий (например, по ограничению содержания вредных примесей).

По результатам проведенных расчётов с использованием данной модели был получен экономический эффект при замене в металлозавалке феррохрома ФХ800А на ФХ900А на 483,4 руб/т жидкой стали и ферросилиция FeSi45 на ферросиликохром FeSiCr45 на 21,1 руб/т стали.

Данная работа была выполнена под руководством члена-корреспондента РАН Григоровича Константина Всеволодовича, к.т.н. Комоловой О.А.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН №55 «Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития» на 2018 год (номер государственного задания 007-00129-18-00).

1. http://www.worldstainless.org
2. http://ac.gov.ru/en/events/013055.html

СИНТЕЗ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ МАГНИЯ

Савченков С.А.

Россия, Санкт-Петербургский горный университет, savchenkov.tlc@bk.ru

Иттрий и цинк является наиболее часто используемыми легирующим добавками в производстве жаропрочных магниевых сплавов марок МЛ-10, МЛ-19, а также в системах: Mg-Y-Sm-Zn-Zr, Mg-Sn-Zn-Y, Mg-Gd-Y-Zn-Mn, Mg-Gd-Y-Zn, Mg-Y-Zn-Zr [1,2]. Добавки цинка измельчают зерно, и повышают прочность магния, при этом сплавы системы Mg-Zn упрочняются при последующей термической обработке. Иттрий увеличивает сопротивление ползучести магниевых сплавов при повышенных температурах вплоть до 250°С, добавка иттрия уменьшает микропористость, и компенсирует повышенную хрупкость, вызванную присутствием цинка в магниевом сплаве [3].

Целью исследования является изучение металлотермического процесса получения тройных лигатур Mg-Zn-Y.

В работе изучалось влияние таких переменных факторов, как количественное отношения магния к цинку в процессе восстановления иттрия, а также температура и время контакта между металлической и флюсовой фазами. Комплексный термический анализ проводился на установке STA 429 CD фирмы NETZSCH с использованием держателя тиглей типа «TG+DTA» в алундовых тиглях с крышками в потоке аргона при скоростях нагрева и охлаждения 10°С в минуту.

При экспериментальном исследовании получения лигатур на первом этапе подготавливали композицию из солевой смеси YF_3-NaF при их эвтектическом соотношении, и покровного флюса 55KCl-45NaCl, после чего перемешанную смесь загружали с чушковым магнием и гранулами цинка в стальной тигель, который устанавливали в шахтную электропечь. Тепловые режимы определялись в зависимости от температур плавления исходных компонентов – солевых плавов, магния (651°С) и цинка (420°С) и варьировались в интервале 660-800°С, при этом время выдержки изменяли в

интервале от 15 до 40 минут. Для увеличения скорости протекания полной обменной реакции расплавленных солей с магнием и цинком все плавки проводились при перемешивании расплава при помощи стального импеллера.

После окончания восстановительной реакции расплав отстаивали заданное время, в течение которого происходило расслоение продуктов реакции на два слоя: верхний – расплав хлоридов и фторидов; нижний – лигатура Mg-Zn-Y. Далее поверхностный расплав солей сливали в шлаковую изложницу, а полученную лигатуру разливали в чушки.

Элементный анализ образцов полученных лигатур проводили при помощи последовательного рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 японской фирмы «Shimadzu». Идентификация фаз производилась с применением рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-6000 фирмы «Shimadzu» снабженной высокотемпературной камерой HA1001.

Термический анализ показал, что начало плавления цинка (412°C), дающего эндотермический эффект с максимумом при 427°C, приводит к взаимодействию его со смесью солей и с магнием, это взаимодействие дает экзотермический эффект с максимумом при 431°C и 440°C, который прекращается при температуре 536°C. Начиная от этого значения температуры происходит поглощение тепла при плавлении солей с максимумом при 585°C, а при 623°C проявляется еще один пик, характеризующий плавление эвтектики KCl-NaCl в присутствие фторидов $NaF-YF_3$. Эндотермический эффект с максимумом при 656°C соответствует плавлению магния. Отмечено, что в интервале температур от 600°C до 710°C наблюдается три экзотермических пика с максимумами при 603°C, 634 °C и 700°C, по всей видимости экзотермический пик с максимумом при 634 °C соответствует процессу восстановления иттрия из соединения $NaYF_4$ магниево-цинковым расплавом.

Экспериментальные исследования показали, что процесс восстановления фторида иттрия сопровождается образованием однородной лигатуры магний-цинк-иттрий. Существенное влияние на степень перехода иттрия оказывает температура процесса, которая должна быть не менее 720°C. Согласно экспериментальным данным доказано, что с увеличением температуры с 670 до 720 °C повышается выход иттрия, что, по-видимому, связано с понижением вязкости солевого расплава, что согласуется с литературными данными. В ходе эксперимента установлено, что добавление цинка к шихте способствует повышению выхода иттрия в лигатуру, это явление может быть вызвано образованием в магнии соединений Mg-Zn-Y (Mg_3YZn_6) [4].

В результате опытов были получены лигатуры с содержанием иттрия от 10 до 25 мас.%. Необходимое содержание иттрия в лигатуре достигается непосредственно корректировкой содержания трифторида иттрия в технологической солевой смеси $NaF-YF_3$. Подобранные технологические условия обеспечивают качественный переход иттрия в лигатуру от 93 до 98 % от исходного содержания при загрузке. Полученные лигатуры однородны и жидкотекучи, хорошо разливаются по изложницам. Лигатуры с высоким содержанием цинка (более 40%) характеризуются повышенной хрупкостью. Рентгенофазовый анализ полученных лигатур, показал наличие тройной фазы состава Mg_3YZn_6, соответствующей тройному устойчивому интерметаллическому соединению.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору, декану факультета переработки минерального сырья Горного университета В.Ю. Бажину за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Работа поддержана Фондом содействия развитию малых форм и предприятий, договор № 10829ГУ/2016 от 29.12.16.

Литература:

1. Каблов Е. Н., Волкова Е. Ф., Филонова Е. В. Влияние РЗЭ на фазовый состав и свойства нового жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ // Металловедение и термическая обработка металлов. 2017. №. 7. С. 19-26.

2. Yu'an Chen, Yi Wang, Junjie Gao. Microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Sn-Zn-Y alloys. Journal of Alloys and Compounds. 2018 Vol. 740. P. 727-734.

3. Дриц М. Е., Абрикосов Н. Х. Магниевые сплавы с иттрием. М.: Наука, 1979. 210 с.

4. Савченков С.А., Бажин В.Ю. Синтез магниевых лигатур во фторидно-хлоридных расплавах // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. Т. 22. № 5. С. 130-139.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ

Самусев А.Л.

Россия, Институт проблем комплексного освоения недр РАН, Andrey63vzm@mail.ru

Главной особенностью современной золотодобывающей промышленности является вовлечение в переработку месторождений, характеризующихся низким содержанием ценных компонентов и наличием «упорного» сырья. Основной проблемой переработки упорных золотосодержащих продуктов является нахождение золота в тесной связи с сульфидами, что не позволяет достигнуть высокого уровня извлечения (более 50−60%) благородного металла традиционным гидрометаллургическим способом – цианированием. Для эффективной переработки такого золотосодержащего сырья перспективно использование новых растворителей и различных видов энергетических воздействий, приводящих к разупрочнению вмещающего минерала и раскрытию вкрапленного в него золота.

Одним из эффективных и альтернативных цианированию методов является выщелачивание водными растворами хлора (гидрохлорирование), характеризующимися высокой окислительной и растворяющей способностью по отношению к золоту. Использование в процессе выщелачивания золотосодержащих сульфидов хлорсодержащих растворов имеет следующие преимущества: большая концентрация окислителя (гипохлорит-ионов) в растворе обусловливает высокую скорость перехода золота в раствор в виде хлоридных комплексов; возможность получения солянокислых растворов, из которых удобно выделять золото электролизом, переработки ряда упорных для цианирования золотосодержащих материалов, в том числе углистых, мышьяковистых и других. Предлагаемый наиболее экологически чистый способ выщелачивания включает растворение золотосодержащих сульфидов водным раствором хлорида натрия с высокой концентрацией активного хлора, образующиеся в процессе электрохимической обработки раствора, при одновременной электрохимической поляризации сульфидов на электродах, изменяющей структуру, состояние и фазовый состав их поверхности.

Для исследования механизма взаимодействия растворов активного хлора с сульфидами и кинетики химико-электрохимического выщелачивания золота из упорного минерального сырья была создана лабораторная установка, включающая бездиафрагменный электролизер, встроенное в него перемешивающее устройство, источник постоянного тока и приборы контроля физико-химических параметров жидкой фазы. Исследование поверхности золотосодержащих продуктов выполнено с использованием растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, элементный и фазовый составы определялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, методом рентгеноспектрального анализа и рентгеновской дифрактометрией в «Центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр» ИПКОН РАН. Изучение электродного потенциала выполнено на минеральных электродах методом потенциометрии. Измерение концентрации сульфат-ионов выполнено турбидиметрическим методом.

В результате исследований установлен механизм взаимодействия модифицированных хлорсодержащих растворов с золотосодержащими сульфидами (пиритом и арсенопиритом), заключающийся в интенсивном растворении, структурных и фазовых изменениях поверхности сульфидов за счет образования активных форм хлора. Определены рациональные параметры электрохимической обработки: продолжительность до 20 часов, поверхностная плотность тока 150 А/м^2, объемная плотность тока 3.75 А/дм^3, напряжение 2.5 – 3.0 В, концентрация соли NaCl 250 г/дм^3. Определен основной, ограничивающий скорость растворения золота, фактор – высокая концентрация в растворе сульфат-ионов (SO_4^{2-}), образующиеся в результате окисления сульфидов. Для интенсификации процесса выщелачивания предложена периодическая очистка растворителя от сульфат-ионов, позволяющие повысить уровень извлечения золота из упорного сырья до 87 %.

Интенсификация процесса выщелачивания открывает широкие возможности создания современной, эффективной и экологичной технологии переработки упорных золотосодержащих руд и продуктов их обогащения.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ ФТОРИДА ДИСПРОЗИЯ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ ФТОРИРОВАНИИ

Силюк Н.П.

Россия, АО «ВНИИХТ» n.siliuk@yandex.ru

Одним из способов повышения эксплуатационных характеристик постоянных магнитов на основе сплавов системы неодим-железо-бор является замещение на стадии выплавки сплава части неодима на диспрозий или тербий, которые получаются методом кальциетермического восстановления фторидов.

Данная работа посвящена определению параметров процесса твердофазного фторирования оксида диспрозия.

Цель данной работы - исследование особенностей формирования порошков DyF_3 в результате твердофазных реакций и разработка экспресс – метода оценки качества получаемого продукта.

Для реализации масштабного синтеза порошка фторида диспрозия (~ 100…150 кг в месяц) в московском регионе наиболее подходящим методом является твердофазное фторирования в результате реакции фторирующего реагента в виде фтористых солей аммония (фторид аммония NH_4F или бифторид аммония $NH_4F \cdot HF$) с оксидом РЗМ.

В данной работе использовался сухой бифторид аммония (ГОСТ 9546-75) чистотой не менее 98,0 %, а также оксид диспрозия Dy_2O_3 марки не ниже ДиО-М (ТУ 48-4-524-90).

Фторирование с использованием солей аммония можно описать следующими суммарными реакциями:

$$R_2O_3+NH_4F=2DyF_3 + 6NH_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$R_2O_3+3NH_5F_2=2DyF_3 + 3NH_3 + 3H_2O \quad (2)$$

На основании анализа данных, следует, что проведение фторирования различного количества исходного оксида диспрозия при условии проведения эксперимента при оптимальных условиях (избыток фторирующей соли 15 % по массе и скорости нагрева шихты 100 °С/час) позволяет получать продукт с высокой степенью по фторированию величиной не менее 95 %.

В опытах были использованы партии оксида Dy_2O_3 со средним размером частиц 3,5 – 5,0 мкм. После проведения процесса фторирования был получен порошок, средний размер частиц которого менялся от 9,81 мкм и до 12,54 мкм. Методом рентгеноструктурного анализа продуктов реакции твердофазного фторирования было подтверждено, что в полученном фториде диспрозия основной фазой является фаза DyF_3. Примесных фаз в виде оксида Dy_2O_3 или оксифторида DyFO, а также NH_4DyF_7 обнаружено не было.

В процессе фторирования оксид распадается на ансамбль разных по форме частиц, от игольчатых до полиэдрических, и, частицы напоминающие чешуйки. Частицы фторида склонны к образованию конгломератов слипшихся частиц.

Было предложено оценивать качество продукта реакции фторирования по величине коэффициента фторирования F, определяемого величиной отношения массы получаемого продукта ($m_{прод.}$) в виде DyF_3 к массе взятого оксида диспрозия Dy_2O_3 (m_{Dy2O3}).

Установлено, что при величине коэффициента F>1,15 полученный фторид DyF_3 является пригодным для получения компактных слитков металла.

Автор выражает благодарность сотрудникам АО «ВНИИХТ» за оказание помощи в постановке данной работы: Ю.М. Трубакову, С.А. Мельникову, Р.Н. Мануйлову, А.А. Ржеуцкому.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ЗАРАСТАНИЯ ПОГРУЖНЫХ СТАКАНОВ ПРИ РАЗЛИВКЕ МАРОК СТАЛИ, РАСКИСЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ, ДЛЯ УСЛОВИЙ АО «ЕВРАЗ НТМК» И ОБОСНОВАНИЕ КОРРЕКТИРУЮЩИХ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ПОВЫШЕНИЮ РАЗЛИВАЕМОСТИ

Смирнов Л.П.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Smirnov_velo_93@mail.ru

Необходимым условием успешной разливки раскисленной Al стали на МНЛЗ является низкое содержание в металле продуктов раскисления и вторичного окисления, так как данные продукты откладываются в каналах разливочных стаканов и приводят к нарушению стабильности процесса.

Поиск решения проблемы для конкретного производства, является сложной комплексной задачей, которая требует учета значительного количества технологических, технических, физико-химических и логистических факторов, оказывающих влияние на процессы зарастания.

Задачами данного исследования являлось: анализ технологии выплавки стали 08Ю на АО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат», определение химического состава и состава неметаллических включений образцов стали отобранных на АО «ЕВРАЗ НТМК», составление рекомендаций по оптимизации выплавки и внепечной обработки.

В работе проведен комплексный анализ существующей технологии выплавки и внепечной обработки стали 08Ю в кислородно-конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК». Для этого были отобраны пробы металла по всей технологической цепочке (конвертер → АКОС → вакууматор → МНЛЗ) и составлен хронометраж плавки. Для сравнительного анализа был проведен отбор образцов металла с плавок, на которых были проблемы на разливке с затягиванием разливочных стаканов и труб, а также образцы металла от плавок, на которых проблем с зарастанием в процессе разливки не возникало.

Пробы металла были проанализированы на аналитическом оборудовании лаборатории Диагностики материалов ИМЕТ РАН - получены результаты по химическому составу, содержанию газов (N, O) и количеству неметаллических включений.

Термодинамические расчеты и экспериментальные исследования показали, что высокое содержание НВ в готовой стали связано с окислением поверхности струи внутри разливочных каналов, и, как следствие, образование оксидной неметаллической фазы на границе металл–стенка стакана.

Для определения состава наростов включений в погружном стакане, заросшем в процессе разливки с целью определения основного источника загрязнения стали, был отобран образец погружного стакана с фрагментом нароста и определен его состав.

Сделаны рекомендации по оптимизации процессов выплавки и внепечной обработки стали в ККЦ АО «ЕВРАЗ НТМК».

Данная работа была выполнена под руководством члена-корреспондента РАН Григоровича Константина Всеволодовича, к.т.н. Комоловой О.А.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН №55 «Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития» на 2018 год (номер государственного задания 007-00129-18-00).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ Fe ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

Соколов А.Ю.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН», sokolov@chemy.kolasc.net.ru

Сфера применения хлорного железа очень разнообразна. Широкое распространение хлорное железо получило в качестве коагулянта в процессе очистки промышленных и бытовых сточных вод. Также оно применяется как катализатор в процессах органического синтеза, при получении термостойких смол и окисления нефтяных битумов, при производстве высокочистого порошка железа, оксида железа, производстве сверхчистых сплавов для электронной промышленности, производстве ферритов и др. [1].

Источником для получения растворов хлорного железа могут служить не только железные концентраты, но и продукты гидрометаллургической переработки различных материалов. Например, солянокислые железосодержащие растворы образуются при травлении в сталелитейной промышленности. Железосодержащие растворы образуются и в цветной металлургии при гидрохлоридном выщелачивании разнообразных промпродуктов и отходов производства.

Довольно часто полученные растворы очищают путем гидролитического осаждения железа в виде гидроксида, однако при этом происходит соосаждение цветных металлов. При относительно небольшом содержании железа в растворе этот метод оказывается оправданным, но при высокой концентрации железа процент потерь цветных металлов с железистыми кеками резко увеличивается, а также возникает проблема утилизации самих кеков.

Альтернативным способом очистки высокожелезистых растворов является экстракция основной части железа с получением вместо отвального кека товарного раствора хлорного железа.

Сведения о поведении железа при экстракции из растворов HCl и других хлоридных растворов имеются для большого числа органических реагентов – простых и сложных эфиров, спиртов,

кетонов, различных фосфорорганических соединений и др. Железо экстрагируется в большинстве случаев достаточно хорошо, что и позволило использовать этот приём в аналитической и радиохимической практике [2]. Несмотря на то, что железо может экстрагироваться различными видами экстрагентов, его извлечение экстракционным способом в промышленности получило меньшее распространение [2-3].

Существует большое количество экстрагентов, которые можно использовать для извлечения Fe(III) из хлоридных растворов. На практике наиболее широкое применение нашел трибутилфосфат (ТБФ), хотя он и имеет ряд существенных недостатков. Также высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к железу обладают спирты, рекомендованные для извлечения железа(III) из растворов магнетита [4].

Известно также, что высокой экстракционной способностью по отношению к железу(III) обладает метилизобутилкетон (МИБК). В отличие от ТБФ он менее токсичен [5], не подвержен гидролизу и практически не экстрагирует кислоты [6]. Однако МИБК имеет очень низкую температуру вспышки и высокую растворимость и поэтому мало пригоден для технологического использования. В данной работе исследована экстракционная способность по отношению к железу(III) более высокомолекулярных кетонов и проведено сопоставление их экстракционной способности между собой и в сравнении с октиловым и дециловым спиртом.

В ходе работы изучалась экстракция железа(III) алифатическими кетонами из растворов различного состава. Жидкостную экстракцию проводили интенсивным встряхиванием смеси водной и органической фазы при их различных соотношениях в течение 5 минут при температуре 298 К. После расслоения фаз отделяли органическую фазу от водной, к органической приливали определённые объёмы дистиллированной воды и проводили реэкстракцию в течение 5 минут при температуре 298 К. После расслоения фаз отделяли органическую фазу от водной.

Была изучена экстракция и реэкстракция Fe(III) из хлороводородных модельных растворов различными алифатическими кетонами и спиртами. Из полученных данных (Рис. 1) видно, что степень извлечения железа(III) превышает 90 % при экстракции кетонами, но при экстракции многоатомными алифатическими спиртами Fe(III) переходит в органическую фазу менее чем на 60 %.

На основании экстракционных и физико-химических свойств кетонов, а также их стоимости установлено, что для экстракции железа(III) предпочтительнее использовать октанон-2. Определены оптимальные условия экстракционного извлечения железа(III) выбранным экстрагентом.

В ходе работы подтверждено, что кетоны практически не экстрагируют хлороводородную кислоту при её концентрации менее 6 М. Так, при экстракции соляной кислоты из раствора, содержащего 6 М HCl, коэффициент распределения кислоты для октанона-2 составил 0.011, в то время как при экстракции кислоты из раствора, содержащего 8.4 М HCl, коэффициент распределения увеличился в 20 раз и составил 0.22.

При дальнейшем изучении экстракции Fe(III) проводились исследования по извлечению железа из хлоридных никелевых растворов. Изучена зависимость экстракции железа от концентрации $NiCl_2$. Установлено, что никель, а также медь и кобальт не переходят в фазу экстрагента, в отличие от экстракции ТБФ и спиртами.

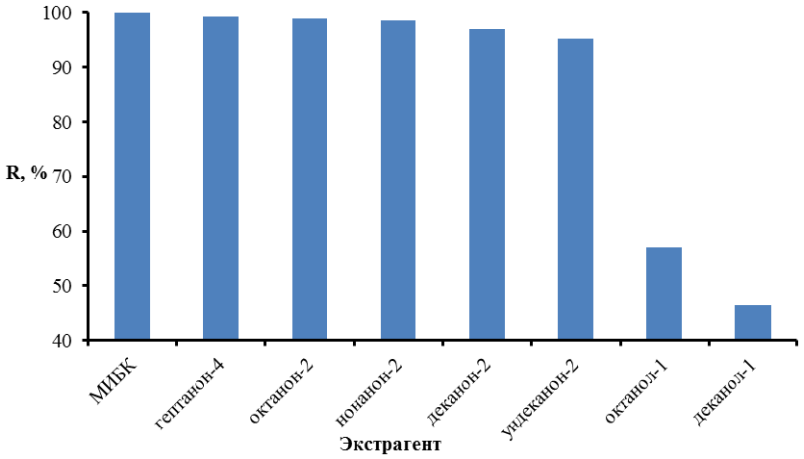


Рис. 1. Зависимость степени извлечения железа(III) от экстрагента. C(HCl) = 6 M, O:B=1:1, C($Fe_{исх.}$) = 10 г/л, t = 298 K, τ = 5 мин

2-октанон является эффективным и селективным экстрагентом для извлечения Fe(III) из хлоридных растворов. Степень извлечения железа(III) достигает 98.5 %, а присутствующие в растворе катионы металлов (Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cu^{+}) практически не экстрагируются.

Автор выражает благодарность научному руководителю, заведующему лабораторией № 34 ИХТРЭМС КНЦ РАН к.х.н. Касикову А.Г., а также ведущему инженеру Сербе Н.В.

Список используемой литературы:

1. З-ка WO9943408, МКИ[6] B01D 11/04, C01B 9/02, C01G 49/10. Solvent extraction of ferric chloride / Wadhawan Satish C.; - Wadhawan Satish C. - № PCT/US99/04141; заявл. 25.02.98; опубл. 02.09.99.

2. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалкин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов / М.: Наука, 1973. – 379 с.

3. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.

4. Копкова Е.К. Гидрохлоридная экстракционная технология высокочистого оксида железа из магнетитов. Авт. Канд. дисс. / Апатиты. 2003.- 27 с.

5. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны [гигиенические нормативы] / Минздрав России, Москва, 2003.

6. Справочник по экстракции в 3-х т. / под ред. А.М. Розена // Т. 1: Николотова Т.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями / М.: Атомиздат: 1976. – 600 с.

ОТРАБОТКА УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛИТКОВ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА N- И P- ТИПА ПРОВОДИМОСТИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

Устинова Ю.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ulia_01@mail.ru

Получение и превращение избыточного тепла в электричество – является одной из наиболее важных проблем в области термоэлектричества. Подобная конверсия происходит в термоэлектрических генераторах, эффективность которых существенно зависит от качества термоэлектрического материала. Создание термоэлектрических генераторов позволило бы утилизировать огромное количество энергии, которая в настоящее время бесполезно рассеивается в виде тепла, повышая температуру окружающей среды [1].

В настоящее время очень остро стоит вопрос, связанный с возобновлением потребляемой энергии. Одним из перспективных способов его решения является термоэлектрическое преобразование. Смысл данного процесса заключается в конвертации разности температур в разность потенциалов за счет свойств полупроводникового материала. К его преимуществам можно отнести экологическую чистоту процесса, а также прямой переход тепловой энергии в электрическую [2].

Исследование и получение новых материалов с большой термоэлектрической эффективностью ZT представляет основную проблему, так как величина материала ZT определяет функциональные возможности и оперативные характеристики разрабатываемых на его основе термоэлектрических преобразователей энергии. За последнее десятилетие основные достижения в улучшении термоэлектрической эффективности непременно связаны с уменьшением решеточной теплопроводности термоэлектрика [3].

Подходящие термоэлектрические материалы должны обладать высокой электропроводностью, большим коэффициентом Зеебека и низкой теплопроводностью. Возможность использования термоэлектрических генераторов в будущем зависит от характеристик материалов [4].

Создание термоэлектрических генераторов способствует утилизации большого количества энергии, которая в настоящее время бесполезно рассеивается в виде тепла, повышая температуру окружающей среды. В состав генератора входят ветви материала n- и - p типа, обладающие высокой электропроводностью.

В настоящей работе отработаны условия получения поликристаллических слитков PbTe n- и p-типа проводимости. Нелегированный теллурид свинца, синтезированный на химически чистых компонентах, обладает n-типом проводимости. Однако, с целью повышения электропроводности материала, требуется дополнительное легирование донорными примесями.

Было опробовано легирование PbTe йодом, сурьмой и индием. Показано, что наибольшая электропроводность кристаллов (порядка 2000 см·см) достигается при введении в расплав йода в количестве не более $5\cdot10^{18}см^{-3}$, при коэффициенте термоЭДС α=200 мкВ/к. Более высокие концентрации йода ($3\cdot10^{19}$-$1\cdot10^{21}см^{-3}$) приводят к снижению коэффициента термоЭДС до $\alpha = 90 - 40мкВ$/К, что приводит к снижению добротности материала.

Для получения кристаллов p-типа проводимости проводили легирование PbTe элементами первой группы: Na, Cu, Ag. Легирование PbTe натрием оказалось неприемлемым из-за взаимодействия материала с водой. Слиток рассыпался по границам зерен вследствие концентрирования в них растворимого в воде Na2Te. Легирование PbTe медью приводило к проводимости n- типа.

При легировании PbTe серебром проявилась интересная особенность. Введение в расплав серебра в количестве до 0,1 ат % приводило концентрирование его в тонком слое конца слитка, не смотря на высокие скорости кристаллизации при закалке слитка в воде. И лишь повышение концентрации вводимого в слиток PbTe серебра до 1 ат % привело к созданию p- типа проводимости по всему объему.

При этом в отличие от высоколегированного PbTe йодом, высоколегированный теллурид свинца серебром показал высокие значения коэффициентов термоЭДС как в начале α=300 мкВ/К, так и в конце слитка α=215 мкВ/К, при проводимости соответственно 200-600см·см.

В заключение отметим, что измеренные величины электропроводности и термоЭДС теллурида свинца сохранили исходные значения по прошествии нескольких месяцев, что указывает на хорошую стабильность во времени параметров материала.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. Ю.М. Иванову, чл.-корр. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову и М.А. Каплану.

Список литературы:

1. Шелехов И.Ю., Смирнов Е.И., Рупосов В.Л., Шишелова Т.И. Опыт использования термоэлектрических генераторов // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 11-5. – С. 919-923;

2. Song X., Finstad T.G. Review of Research on the Thermoelectric Material PbTe// Thermoelectrics for Power Generation - A Look at Trends in the Technology. – 2016. – P. 117-145

3. Попов В.М., Кондратенко И.Ю., Швырев А.Н., Ерин О.Л. Повышение эффективности работы современных термоэлектрических генераторов // МТО-15. - Т. 3., 2014. - С.288 - 290.

4. K. Valset, X. Song, G. Finstad, J. Appl. Phys. V.1117, 045709 (2015).

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Шурлова А.А.

Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; stasya_30.07@mail.ru

Спрос на редкоземельную продукцию растет с каждым годом. Одним из доступных и разрабатываемых источников редкоземельных металлов (РЗМ) являются апатиты. Содержание РЗМ в апатитовом концентрате составляет около 1%, но с учетом объемов переработки апатитов (8-9 млн тонн в год), становится понятно, почему это действительно важный источник сырья для получения РЗМ. Однако, ввиду их малого содержания, переработка апатитов только с целью получения РЗМ нерентабельна. Целесообразно получение экстракционной фосфорной кислоты с попутным извлечением РЗМ. Сорбционный метод извлечения РЗМ из фосфорной кислоты с использованием различных сорбентов является одним из перспективных и малоизученных, что обуславливает актуальность данного исследования.

В данной работе извлечение РЗМ изучали на примере лантана из модельного раствора фосфорной кислоты с концентрацией 26 мас.% по P_2O_5, характерной для неупаренной экстракционной кислоты, ионообменными смолами: микропористой (гелевой) КУ-2, макропористой сульфакатионной MTC1600, макропористой фосфоновой и сульфоновой MTS9570, макропористой

полиаминной MTS9850, макропористой иминодиуксусной MTS9300 в H^+,NH_4^+ и Na^+ формах. Помимо лантана в модельном растворе присутствовали трёхвалентные катионы железа и алюминия. Сорбцию проводили в статических условиях.

Исследования показали, что при одинаковом составе органической матрицы ионообменных смол (полистирол, связанный дивинилбензолом), но разных функциональных группах и величины сорбционной ёмкости, лучшими сорбционными свойствами по отношению к РЗМ обладает макропористый катионит МТС1600 по сравнению с остальными. Сорбция лантана из фосфорной кислоты на КУ-2 чувствительна к форме смолы, максимальная степень извлечения 70% была достигнута на аммониевой форме. Сорбция на других сорбентах не зависела от формы смолы и достигала примерно одинаковой степени извлечения на каждой из форм. Максимальный эффект был достигнут с помощью МТС1600 и составил 95% независимо от обменной формы смолы, что делает ее более перспективной для извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты и выбора реагента для десорбции РЗМ из фазы катионита.

Выражаю благодарность за помощь в проведении исследований кандидату технических наук, доценту кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Коньковой Татьяне Владимировне.

ВЛИЯНИЕ УПАКОВКИ КОМПОНЕНТОВ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКИ С ТЕРМИТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ НА СВОЙСТВА НАПЛАВОЧНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛА

Абашкин Е. Е.

Россия, ИМиМ ДВО РАН, abashkine@mail.ru

Получение качественного наплавочного слоя металла с высокими эксплуатационными характеристиками представляется интересным направлением в современной промышленности. Достижение высоких прочностных характеристик восстанавливаемых и упрочняемых элементов конструкций возможно в процессе электродугового наплава порошковой проволокой. Порошковые проволоки представляют собой непрерывный электрод в виде трубки, сердечник которой заполнен порошковой композицией, состоящей из минералов, химикатов, ферросплавов и т.д. Химический и гранулометрический составы материала сердечника зависят от назначения и требуемых свойств наплавляемой поверхности и призваны обеспечить высокое качество при снижении стоимости и трудоемкости процесса.

Поставленным требованиям отвечает электродная проволока с наполнителем на основе термитной композиции, имеющей в своем составе смесь отходов металлургического комплекса: оксида железа, алюминия и добавок. Такой химический состав сердечника обусловлен необходимостью сокращения энергозатрат за счет тепловыделения в результате взаимодействия железной окалины с материалом восстановителя в ходе экзотермической реакции. Оксиды железа восстанавливаются до железа с ферритной структурой. Шлак, образующийся в результате реакции, более чем на 70% состоит из Al_2O_3 и обладает большой теплоемкостью, защищая наплавочную поверхность и зону термического влияния от быстрого охлаждения, что приводит к улучшению физико-механических свойств наплавленного слоя метала.

На качество порошкового наполнителя влияют такие исходные параметры термитной композиции, как: химический состав компонентов, плотность упаковки наполнителя и равномерность распределения компонентов в объеме смеси, фракционный состав продукта.

Экспериментом установлено, что оптимальным диапазоном содержания восстановителя на основе алюминиевых сплавов в термитной смеси является 20 – 35 %. Содержание восстановителя менее 20 % возможно, но значительно (до 1,5 раз) сокращает массовый выход получаемого металла

Исследование фракционного состава показало, что для изготовления термитного наполнителя необходимо применять равные фракции алюминия и железной окалины. Придерживаться размеров фракционного состава смеси (*Al*; Fe_2O_3 – 0,315; 0,16 мм.). Это ведет к улучшению качества упаковки продукта и стабильности его горения, обеспечивает достаточный массовый выход восстановленного металла и хорошую воспламеняемость шихты. Требуется использование химически чистых составных компонентов термитной смеси, поскольку чистота *Al* (восстановителя) и железной окалины (окислителя) необходима для обеспечения более полной восстанавливающей и теплогенерирующей способности термитного наполнителя порошковой проволоки.

Для определения влияния плотности упаковки на физико-химические процессы протекание экзотермической реакции была проведена серия экспериментов. Было выявлено, что технологически обоснованным представляется применение процесса предварительной подготовки материалов наполнителя порошковой проволоки перед их упаковкой в сердечник, заключающийся в обработке термитной шихты в течение 30-40 минут в шаровой мельнице. Такая предварительная обработка позволяет повысить однородность фракционного и гранулометрического составов термитной шихты, что определяет увеличение интенсивности ее горения и достижение значения выхода металла более 50% от массы веществ, вступающих в реакцию. В ходе исследования плотность упаковки варьировалась от 2,4 до 4,5 г/см^3, наибольший выход металла (до 53 % от массы шихты) достигается при плотности упаковки смеси 3,25 г/см^3. Использование уплотненного наполнителя сердечника из предварительно обработанной в шаровой мельнице термитной шихты позволяет увеличить выход металла на 6% в сравнении с использованием неуплотненной термитной смеси и на 8-10% в сравнении с применением неподготовленной уплотненной термитной шихты.

Результаты проведенных исследований использованы при изготовлении образца порошковой проволоки с наполнителем из термитной шихты, предварительно обработанной в шаровой мельнице. Подготовка термитной смеси для производства порошковой проволоки технологически оправдана и позволяет увеличить массовый выход восстановленного металла, что оказывает влияние на увеличение наплавляемого металла и приводит к улучшению физико-механических свойств получаемого слоя за счет большой теплоемкости образующегося защитного шлака.

Автор выражает благодарность научному руководителю Жилину С. Г., к.т.н., доцент, а также коллективу лаборатории химических и фазовых превращений в материалах ИМиМ ДВО РАН

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 007-00285-18-00.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ Ni-Co, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН

Александров А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, a.a.aleksandrov@gmail.com

Жаропрочные сплавы на основе системы Ni-Co широко используют в современной технике. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород. При производстве жаропрочных никель-кобальтовых сплавов часто в качестве легирующего элемента используют титан [1, 2]. Представляет значительный интерес изучение влияния титана на растворимость кислорода в них. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле и кобальте [3, 4] позволяет оценить влияние титана на растворимость кислорода в расплавах системы Ni-Co. При раскислении расплавов Ni-Co титаном в зависимости от содержания титана в расплаве продуктом реакции могут быть оксиды: TiO_2, Ti_3O_5, Ti_2O_3. В общем виде реакцию взаимодействия титана и кислорода

$$Ti_mO_n(\text{тв}) = m[Ti]_{(Ni\text{-}Co)} + n[O]_{(Ni\text{-}Co)}, \qquad K_{(1)} = ([\%Ti]\cdot f_{Ti})^m\,([\%O]\cdot f_O)^n \big/ a_{Ti_mO_n}, \tag{1}$$

можно представить как сумму реакций

$$Ti_mO_n(\text{тв}) = mTi(\text{тв}) + {}^n\!/_2\, O_2(\text{г}) \tag{2}$$

$\Delta G^\circ_{(2)}$ (TiO_2) = 939 535 – 175,76T, Дж/моль [5]; $\Delta G^\circ_{(2)}$ (Ti_3O_5) = 2 427 004 – 414,41T, Дж/моль [5]; $\Delta G^\circ_{(2)}$ (Ti_2O_3) = 1 495 106 – 251,21T, Дж/моль [5];

$$mTi(\text{тв}) = m[Ti]_{1\%\,(Ni\text{-}Co)}, \qquad \Delta G^\circ_{(3)} = mRT\ln\left(\gamma^\circ_{Ti(Ni\text{-}Co)}\, M_{Ni\text{-}Co}/M_{Ti}\cdot 100\right); \tag{3}$$

$$^n\!/_2\, O_2(\text{г}) = n[O]_{1\%\,(Ni\text{-}Co)}, \qquad \Delta G^\circ_{(4)} = nRT\ln\left(\gamma^\circ_{O(Ni\text{-}Co)}\, M_{Ni\text{-}Co}/M_O\cdot 100\right). \tag{4}$$

Значения коэффициентов активности $\gamma^\circ_{Ti(Ni\text{-}Co)}$ и $\gamma^\circ_{O(Ni\text{-}Co)}$ рассчитывали по уравнению [6]

$$\ln\gamma^\circ_{i\,(Ni-Co)} = X_{Ni}\ln\gamma^\circ_{i\,(Ni)} + X_{Co}\ln\gamma^\circ_{i\,(Co)} + X_{Ni}X_{Co}\Big[X_{Co}\left(\ln\gamma^\circ_{i\,(Co)} - \ln\gamma^\circ_{i\,(Ni)} + \varepsilon^{Ni}_{i\,(Co)}\right) + X_{Ni}\left(\ln\gamma^\circ_{i\,(Ni)} - \ln\gamma^\circ_{i\,(Co)} + \varepsilon^{Co}_{i\,(Ni)}\right)\Big],$$

а молекулярную массу по формуле $M_{Ni\text{-}Co} = M_{Ni}X_{Ni} + M_{Co}X_{Co}$.

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1), коэффициентов активности $\gamma^{o}_{Ti(Ni\text{-}Co)}$ и $\gamma^{o}_{O(Ni\text{-}Co)}$ для сплавов системы Ni-Co при 1873 K приведены в таблице. В расчетах использовали параметры взаимодействия: $\varepsilon^{Co}_{Ti(Ni)} = 0{,}98$ [4]; $\varepsilon^{Co}_{O(Ni)} = -1{,}4$ [3]; $\varepsilon^{Ni}_{Ti(Co)} = -1{,}7$ [4]; $\varepsilon^{Ni}_{O(Co)} = -0{,}25$ [3].

Значения константы равновесия реакции (1), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Ni-Co-Ti-O при 1873 K

Параметр	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
$\lg K_{(1)}$ (TiO_2)	–7,581	–7,454	–7,391	–7,395	–7,472	–7,625
$\lg K_{(1)}$ (Ti_3O_5)	–19,621	–19,356	–19,262	–19,346	–19,614	–20,073
$\lg K_{(1)}$ (Ti_2O_3)	–11,597	–11,458	–11,427	–11,507	–11,699	–12,005
γ°_{Ti}	0,00019 [3]	0,00024	0,00032	0,00045	0,00064	0,00091 [3]
γ°_{O}	0,337 [3]	0,259	0,208	0,176	0,161	0,161 [3]
e^{Ti}_{Ti}	0,080 [7]	0,077	0,074	0,070	0,067	0,064 [5]
e^{Ti}_{O}	–0,510 [7]	–0,506	–0,503	–0,499	–0,495	–0,492 [4]
e^{O}_{Ti}	–1,535 [7]	–1,524	–1,513	–1,502	–1,490	–1,479 [4]
e^{O}_{O}	0 [3]	0	0	0	0	0 [3]
r^{Ti}_{O}	0,036 [7]	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036

Использованные в расчетах величины параметров взаимодействия e^{Ti}_{Ti}, e^{Ti}_{O}, e^{O}_{Ti} и e^{O}_{O} для расплавов различного состава (см. таблицу) рассчитаны по формуле $\varepsilon^{j}_{i(Ni\text{-}Co)} = \varepsilon^{j}_{i(Ni)} X_{Ni} + \varepsilon^{j}_{i(Co)} X_{Co}$.

Концентрацию кислорода в расплаве, равновесную с заданным содержанием титана, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\%O]_{Ni\text{-}Co} = {}^{1}\!/_{n} \lg K_{(1)} - {}^{m}\!/_{n} \lg[\%Ti] - ({}^{m}\!/_{n} e^{Ti}_{Ti} + e^{Ti}_{O})[\%Ti] - ({}^{m}\!/_{n} e^{O}_{Ti} + e^{O}_{O})(K_{(1)} / ([\%Ti]^{m} f_{Ti}{}^{m}))^{1/n} - - r^{Ti}_{O}[\%Ti]^{2}. \quad (5)$$

Содержания титана в точках равновесия между оксидными фазами $TiO_2 \leftrightarrow Ti_3O_5$ ([Ti]*) и $Ti_3O_5 \leftrightarrow Ti_2O_3$ ([Ti]**) определяли путем совместного решения уравнения (5) для смежных оксидов (пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений):

Co, %	0	20	40	60	80	100
[Ti]*, %	0,0458	0,0362	0,0270	0,0193	0,0135	0,0095
[Ti]**, %	7,563	5,984	4,452	3,181	2,231	1,570

Зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания в расплаве титана и кобальта при 1873 K показаны на рис. 1.

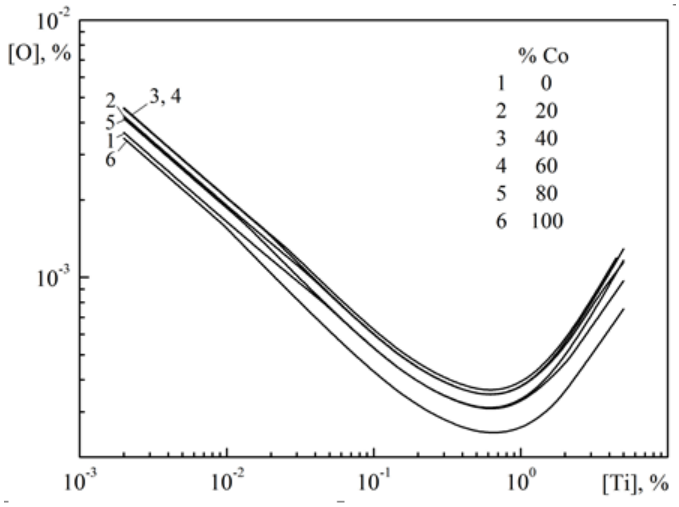


Рис. 1. Зависимости концентрации кислорода в расплавах Ni-Co от содержания титана

Как видно из представленных данных, раскислительная способность титана при увеличении содержания кобальта до 40% снижается, а затем возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В сплавах Ni-20% Co, Ni-40% Co и Ni-60% Co раскислительная способность титана практически одинаковая. Кривые растворимости кислорода в никель-кобальтовых расплавах проходят через минимум, который приходится на область существования оксида Ti_3O_5. Содержания титана, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению

$$[\%\mathrm{Ti}]' = -\frac{3}{2{,}3(3\cdot e_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{Ti}} + 5\cdot e_{\mathrm{O}}^{\mathrm{Ti}})}. \qquad (6)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (6) значения содержаний титана в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода:

Co, %	0	20	40	60	80	100
$[\%\mathrm{Ti}]'$	0,565	0,567	0,569	0,571	0,573	0,576
$[\%\mathrm{O}]_{мин}$	$2{,}98\cdot10^{-4}$	$3{,}36\cdot10^{-4}$	$3{,}50\cdot10^{-4}$	$3{,}36\cdot10^{-4}$	$2{,}96\cdot10^{-4}$	$2{,}39\cdot10^{-4}$

Таким образом, в расплавах Ni-Co титан обладает высокой раскислительной способностью. При увеличении содержания кобальта до 40% раскислительная способность титана снижается, а затем возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В сплавах Ni-20% Co, Ni-40% Co и Ni-60% Co раскислительная способность титана практически одинаковая. Кривые растворимости кислорода проходят через минимум, положение которого смещается в сторону чуть более высоких содержаний титана по мере увеличения содержания кобальта в расплаве.

Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Дашевскому В.Я. за полезные советы.

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. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. Cambridge: University Press. 2006. 372 p.

2. Логунов А.В., Шмотин Ю.А. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисковых газовых турбин. – М.: Наука и технологии. 2013. 264 с.

3. Miki T. Dilute Solutions // Treatise on Process Metallurgy: Process Fundamentals. S. Seetharaman (Ed.). 2014. Elsevier Ltd. P. 557–585.

4. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2009. № 4. С. 16–22.

5. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2017. № 3. С. 230–240.

6. Frohberg M.G., Wang M. // Z. Metallkd. 1990. V. 81. H. 7. S. 513–518.

7. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2016. № 7. С. 485–490.

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛУМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ КРЕМНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Кузьмин М.П.

Россия, ФГБОУ ВО “Иркутский национальный исследовательский технический университет”, mike12008@yandex.ru

Наиболее распространёнными литейными алюминиевыми сплавами являются силумины. Силумины могут быть получены электротермическим, металлотермическим, электролитическим способами, а также путём растворения кристаллического кремния в алюминиевом расплаве [1]. Первые три способа получения сплавов не нашли широкого промышленного применения в связи с высокими энергетическими затратами на их реализацию, а также сложностью получения сплавов заданного состава.

Сегодня на алюминиевых заводах основным способом получения силуминов в чушках является растворение кристаллического кремния в алюминиевом расплаве. Главным достоинством способа является его высокая производительность и возможность получения сплавов с заданным содержанием кремния. Однако, данный способ имеет и ряд существенных недостатков – большие безвозвратные потери металла за счёт угара, низкое усвоение кремния мелких фракций (менее 5–6 мм), высокие энергетические затраты.

Получение силуминов по существующей схеме предполагает наличие двух металлургических производств – первичного алюминия и кристаллического кремния, что влечёт за собой высокие экономические и энергетические затраты. В то же время, при производстве кремния образуются отходы, а именно пыль систем газоочистки электротермических печей, состоящая на 85–95 % (масс.) из микро- и наночастиц аморфного диоксида кремния. Выход пыли кремниевого производства колеблется от 300 до 1000 кг на 1 тонну товарного кремния.

В настоящее время большинство металлургических предприятий аккумулирует получаемый микрокремнезём на шламовых полях. В связи с этим возникают экономические потери, связанные с затратами на складирование и хранение отходов, а также с недополученной прибылью от их промышленного применения. Использование в качестве источника кремния пыли кремниевого производства может позволить повысить эффективность технологического процесса получения силуминов за счёт частичного исключения из него энергозатратной стадии производства металлургического кремния.

В ходе исследований была определена термодинамическая возможность восстановления алюминием кремния из аморфного кремнезёма ($4Al + 3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$) в интервале температур 298–1600 K. Установлено, что во всём исследуемом температурном диапазоне свободная энергия Гиббса имеет отрицательные значения. Это свидетельствует о возможности восстановления аморфного кремнезёма при температурах выше температуры плавления алюминия.

Для проведения лабораторных исследований по получению силуминов с использованием аморфного кремнезёма в качестве металла–основы использовался алюминий Иркутского алюминиевого завода со следующим содержанием основных примесей, % (масс.): Fe – 0,125, Si – 0,109. В тигель объёмом 900 мл, выполненный из борсилицированного графита, загружался алюминий массой 1000 г. Плавка проводилась в индукционной плавильной печи ИПП–5С. Металл нагревался до температуры 900 °С, расплавлялся, после чего в него совместно с потоком инертного газа вводился аморфный микрокремнезём (предварительно подвергнутый термической обработке при температуре 200–300 °С). В связи с низкой смачиваемостью частиц микрокремнезёма введение его в алюминиевый расплав осуществлялось с избытком. Так, для получения доэвтектического сплава 5–7 % в расплав вводилось 200 г SiO_2 (против необходимых 111–155 г). Средний размер частиц микрокремнезёма составлял 0,5 мкм (рис. 1).

Перемешивание частиц аморфного микрокремнезёма в расплаве осуществлялось в течение 10–15 мин со скоростью 120 об/мин с помощью лабораторной мешалки IKA EUROSTAR 200 Control P4. Использование интенсивного замешивания частиц аморфного микрокремнезёма в алюминиевый расплав обусловлено необходимостью обеспечения эффективного взаимодействия в системе Al(ж)–SiO_2 за счёт вовлечения частиц аморфного микрокремнезёма под “зеркало” расплавленного металла и недопущения их дальнейшего всплытия.

Для улучшения смачиваемости частиц микрокремнезёма и предотвращения образования агломератов, перед введением в алюминиевый расплав они подвергались ультразвуковой обработке в ацетоне, промывались дистиллированной водой, отфильтровывались, после чего проводилась их сушка и термическая обработка при температуре 200–300 °С. Также для улучшение взаимодействия в системе Al(ж)–SiO_2 осуществлялось легирование расплава магнием, который согласно [2] может выступать в роли поверхностно-активной добавки, позволяющей удалять кислород с поверхности дисперсных частиц, снижать поверхностное натяжение алюминиевого расплава, а также восстанавливать кремний из его оксида. Для удаления продуктов реакции восстановления кремния алюминием, а также его очистки неметаллических включений, газов и оксидных плён перед разливкой металла осуществлялась его обработка с помощью покровно-рафинирующего флюса (ФПР–23).

Содержание кремния в металле до и после экспериментов определялось с помощью оптического эмиссионного спектрометра с искровым источником возбуждения спектра – SPECTROLAB компании “SPECTRO Analytical Instruments”. Результаты исследований образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание примесей в исходном алюминии и полученном сплаве

Содержание примесей, % (масс.)									
	Fe	*Si*	*Mg*	*Mn*	*Zn*	*Cu*	*Ga*	*Ti*	*V*
Исходный алюминий	0,125	0,109	0,020	0,023	0,031	0,015	0,001	0,001	0,001
Полученный сплав	0,338	5,235	0,021	0,029	0,031	0,015	0,001	0,001	0,001

Исследование микроструктуры образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JIB–4500 Multibeam компании “JEOL”. Микроструктура полученного сплава состоит из дендритов твёрдого раствора кремния в алюминии (α–Al), а также эвтектики α–Al + Si, расположенной в междендритном пространстве (рис. 2, а). На рис. 2, б можно наблюдать поперечный разрез полученного слитка. Необходимо отметить, что микро- и макроструктура слитка характеризуется наличием рассеянной пористости, возникновение которой обусловлено присутствием в объёме кристаллизовавшегося металла частиц SiO_2, не вступивших во взаимодействие с алюминием.

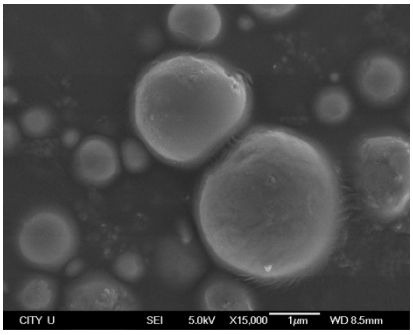
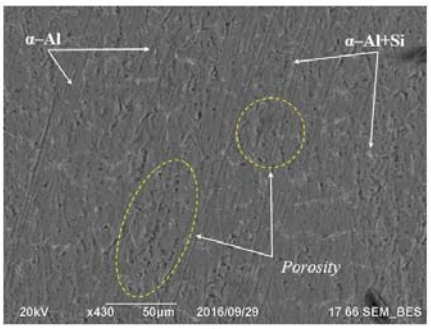


Рис. 1 – СЭМ-изображение частиц SiO_2, вводимых в алюминиевый расплав



а

б

Рис. 2 – Микро- (а) и макроструктура (б) полученного сплава

Однако, несмотря на развитие в отливке рассеянной пористости, проведённые исследования показали возможность и перспективность получения силуминов с использованием в качестве источника кремния аморфного кремнезёма.

Литература:

1. Кузьмин П.Б., Кузьмина М.Ю. О производстве чушек первичных силуминов, модифицированных стронцием // Литейное производство. – 2014. – № 8. – С. 2–5.

2. Pai B.C., Geetha Ramani, Pillai R.M., Satyanarayana KG. Role of magnesium in cast aluminium alloy matrix composites // Journal of Materials Science. – 1995. – Vol. 30. – P. 1903–1911.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ АЛЮМИНИЙ СОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Талыблы И.А.

Азербайджан, Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф.Нагиева НАНА, ira_talibli@mail.ru

Чистый оксид алюминия является одним из основных продуктов для получения алюминия, квасцов и коагулянтов для очистки питьевой воды. Чистый оксид алюминия применяется при изготовлении лекарственных препаратов, в бумажной промышленности и для окраски тканей. Процесс извлечения оксида алюминия из алюминий содержащих пород подразделяется на щелочные и кислотные. В кислотных методах возникают осложнения из-за наличия в породе оксидов железа. Очистка от железа кислых солей приводит к образованию не востребованных железосодержащих шламов.

В работе [1] авторы полагают, что при содержаниях железа в породе более 3% перерабатывать глиноземсодержащую породу нецелесообразно. При щелочных методах переработки возникают сложности из-за наличия щелочно-растворимого диоксида кремния SiO_2. При очистки от диоксида

кремния совместно осаждается и оксид алюминия в виде нормального пермутита $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Поэтому для щелочной переработки подбираются бокситы с ограниченным содержанием SiO_2.

Для предотвращения названных недостатков нами разработан способ [2] получения чистого оксида алюминия из сульфатных солей, включающий выщелачивание алюминий содержащих пород серной кислотой, обескремнивание, выделение, промывку сернокислых солей, дегидратацию и восстановительный обжиг с получением серы, диоксида серы и огарка, последующую переработку огарка водой и щелочью.

При восстановлении сульфатных солей алюминия и железа в твердой фазе применяли газообразный восстановитель-водород продолжительностью 45-60 минут, при этом сульфатная сера восстанавливается до серы и диоксида серы, железо-до двухвалентного с образованием сульфида железа, а оксид алюминия из огарка отделяют растворением его в щелочи, предотвращая потери в виде шлама. Оставшийся в осадке сульфид железа обжигали с получением диоксида серы и оксида железа.

При восстановлении очищенных от силикатов, безводных сернокислых солей алюминия и железа газообразными восстановителями, например водородом, при температурах 520-580^{0}С в газовую фазу выделяется сера и диоксид серы с получением в восстановленном продукте огарка сульфидов железа, оксидов железа и алюминия.

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot Fe_3(SO_4)_4 + 14H_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2\,FeS + FeO + 5SO_2\uparrow + 14H_2O$$

Восстановленный продукт выщелачивается щелочью, при этом оксид алюминия в виде алюмината натрия переходит в раствор, а оксиды и сульфиды железа остаются в осадке. Полученный осадок фильтруется и промывается, а оксид алюминия выделяется из раствора по методу Байера, при этом при очистке раствора от остаточной SiO_2, максимально уменьшаются потери щелочи и глинозема.

Процесс получения чистого оксида алюминия осуществлялся следующим образом:

Из 100 мл раствора сульфатных солей алюминия и железа осаждают выпариванием раствора при помешивании в фарфоровой чашке с последующим обезвоживанием сухих солей в муфельной печи при 400-450^{0}С.

Из полученных сухих сульфатных солей отбирается проба 0,5г, которую восстанавливают в фарфоровой лодочке в проточном кварцевом реакторе при температуре 520-580^{0}С. Температуру реакции измеряют милливольтметром, снабженной хромель- алюмелевой термопарой, помещенной в реакционной зоне. Кварцевый реактор обогревается в горизонтальной электропечи, температуру которой регулируют изменением подаваемого напряжения. После установления температуры реакции восстановление проводится водородом в течение 60 мин. После восстановления огарок переносится в стакан, добавляется 20 мл 10% раствора натриевой щелочи и выщелачивается при помешивании при температуре 90-95^{0}С. В полученном щелочном растворе определили количество извлеченного оксида алюминия и степень восстановления.

Таким образом, фактически осуществляется без шламовая переработка породы и экологии наносится минимальный вред.

Результаты исследований приводятся в таблице при времени восстановлении 60 минут.

Таблица

Температура восстановления	Степень восстановления	Выход глинозема, %
540	88-90	98-100
560	89-94	97-98
580	90-96	90-95

Автор выражает благодарность кандидату химических наук, доценту, ведущему научному сотруднику Академии Наук Азербайджана Самед-заде К. за руководство при проведении работы и помощь в обсуждении результатов исследования.

Литература:

1. Аббасова С.Д., Ахмедов М.М., Велиев Б.С. Изучение процесса получения глинозема обезжелезиванием растворов сульфатов кислотным методом // Аз. хим. журн. 2002. № 3. С. 130-134

2. Патент Азербайджана № I 2014 0063, бюлл. №12.

ПРОМЫВКА КЕКА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СКАНДИЯ ИЗ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

Тарганов И.Е.

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, targanov.igor@yandex.ru

При выщелачивании минерального сырья, одного из основных гидрометаллургических процессов, целевой компонент переходит не только в продуктивный раствор, но и после разделения фаз – в твердый остаток (кек), имеющий, как правило, достаточно развитую поверхность. Для снижения потерь целевого металла проводится промывка кека водными растворами.

Цель работы – определение условий промывки кека сернокислотного выщелачивания скандия из железорудного сырья.

Перед промывкой пульпу разделяли фильтрованием под вакуумом с использованием водоструйного насоса. В качестве фильтра применяли фильтровальную бумагу «синяя лента». Время фильтрации составляло, как правило, 12-24 ч.

Для промывки в условиях репульпации при перемешивании лопастной мешалкой использовали раствор разбавленной серной кислоты (pH 2). Соотношение фаз кек: раствор составляло 1:1 (по объему) (450 мл кека: 450 мл промывного раствора), температура – комнатная, время – 0,5 ч. При незначительном изменении объема кека корректировали объем промывного раствора для сохранения соотношения фаз. После каждого контакта промывки раствор анализировали на содержание скандия.

Степень отмывки скандия рассчитывали, как отношение массы отмытого элемента к массе элемента, содержащегося в захваченном кеком продуктивном растворе, умноженное на 100.

Предварительно была определена влажность кека, поступающего на промывку, которая составила 39,4%.

Для уменьшения потерь целевого компонента с захваченным продуктивным раствором была проведена многоступенчатая промывка кека, которая позволяет возвратить с промывным раствором целевой компонент, а промытый кек в зависимости от состава использовать для получения других продуктов комплексной переработки, либо отправить после нейтрализации на хвостохранилище.

Результаты по изменению степени отмывки скандия от количества контактов промывки представлены на рисунке.

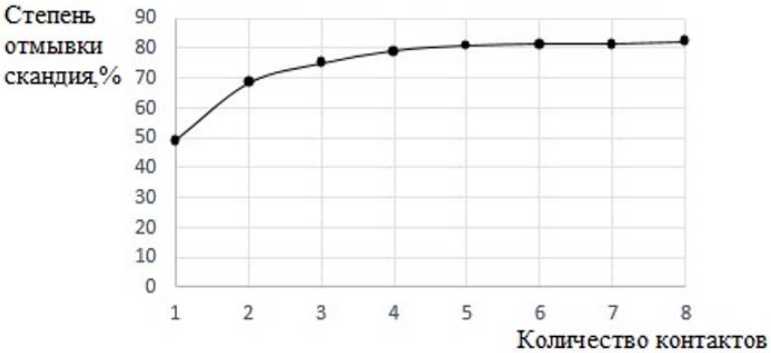


Рис. Изменение степени отмывки скандия при многоступенчатой промывке кека

Данные рисунка показывают, что проведение 5 контактов промывки кека железорудного сырья достаточно, так как на последующих контактах степень отмывки скандия не превышает 2%.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Трошкиной Ирине Дмитриевне.

ИЗУЧЕНИЕ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СВЕТОПОЛГЛОЩАЮЩЕГО СЛОЯ $CH_3NH_3PbI_3$ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРИВОДЯЩЕЙ К УЛУЧШЕНИЮ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Финкельберг Я.М.

Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, yasha.finkelberg@gmail.com

Среди различных путей получения перовскитных солнечных ячеек одним из самых новых является использование реакционного полииодидного расплава (РПР) CH_3NH_3I-xI_2, который при взаимодействии с металлическим свинцом образует гибридное органо-неорганическое соединение $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPI), обладающее перовскитоподобной структурой. Было обнаружено, что наличие РПР на поверхности MAPI приводит к рекристаллизации последнего. Таким образом контролируемые образование РПР на поверхности MAPI и его удаление позволяет оказывать существенное влияние на морфологию пленок светопоглощающего материала.

Целью настоящей работы является разработка подходов к формированию РПР на поверхности MAPI, для его рекристаллизации и улучшения функциональных свойств.

На данном этапе было показано, что рекристаллизация MAPI, нанесенного на химически инертную подложку из стекла, под действием РПР, приводит к увеличению размера зерен MAPI, при этом избыточное время контакта пленки перовскита с РПР приводит к нарушению сплошности пленки. Подбор условий (время выдерживания пленки MAPI в контакте с РПР и кол-во последнего) позволяют добиться увеличения размера зерен без нарушения сплошности пленки, что является залогом хороших эксплуатационных свойств.

Для изучения функциональных свойств полученного рекристаллизацией MAPI были применены методы время-разрешенной и стационарной люминесцентной спектроскопии, которые свидетельствуют о том, что при циклической обработке РПР пленки перовскита происходит полное восстановление интенсивности фотолюминесценции после удаления РПР с образца, что говорит о том, что дефектная структура материала не претерпевает существенных изменений.

Важным практическим результатом, полученным в настоящей работе, является демонстрация принципиальной возможности рекристаллизации пленок MAPI, приводящей к увеличению размера зерен, которая протекает при комнатной температуре, следовательно, позволяет избежать нежелательной с технологической точки зрения стадии отжига, являющегося неотъемлемой частью широко известных методов получения пленок данного материала.

Выражение благодарности: благодарю зав. лаб., к.х.н. Алексея Борисовича Тарасова

STRUCTURAL AND MECHANICAL BEHAVIOR OF A TINI SHAPE MEMORY ALLOY, RICH IN TI, ANNEALED AT TEMPERATURES BETWEEN 350–650 ºC AND QUENCHED IN WATER

Andrey Escala Alves

Brazil, State University of Northern Rio de Janeiro (UENF) / Advanced Materials Laboratory (LAMAV), alves@pq.uenf.br

I. Introduction

TiNi alloys are well-known among the ones that exhibit non-elastic effects (NEE). This is due to their high values of reversible deformation and return stress. NEE are result of reversible martensitic transformation (RMT). In near-equiatomic TiNi alloys, the phases involved in RMT are: a high temperature B2 phase (parent phase) with an ordered CsCl type crystal lattice, a low temperature martensitic phase with monoclinic B19' structure; and intermediate R phase with a trigonal structure. The RMT may develop in one step (B2 ↔ B19') or in two steps (B2 ↔ R ↔ B19). These transformations are either induced by heating/cooling or mechanical stress. Stress-induced RMT causes an accumulation of residual strain that may return completely upon removing stress (Superelasticity) or after heating (Shape Memory Effect) [1-3].

Heat treatment (HT) can affect the critical temperatures and the final phase composition, consequently, the alloy's properties. While Ni-rich near-equiatomic TiNi alloys have been reported to be strongly sensitive to HT, Ti-rich ones are not considered to be sensitive, because Ti has low solubility into the TiNi phase, which means that there is no change in the Ni/Ti ration [1]. On the other hand, recent studies have detected that annealing, at a range of 350-550ºC, followed by cooling in air can actually affect phase transformation and its fractions within the alloy, thus leading to property change [4].

Therefore, this work presents the effects of HT on a Ti-rich near-equiatomic TiNi alloys, including annealing in the interval 350-650 ºC and quenching in iced-water, well as, their structural and mechanical behavior after HT and applying compressive stress.

II. Methodology

A wire of Ti–48.4 at% Ni alloy with a diameter of 5.2 mm was provided by the Bayknov Metallurgy and Materials Institute (IMET, Russia). The wire was annealed in a copper tube for 30 minutes at 500 ºC to eliminate curved regions. The initial structure of the alloy consisted of the Ti_2Ni stable phase, the

B19'martensitic phase and the R phase. Four samples were cut from the wire using a diamond disc rotating in low speed. All samples were nearly 10mm long and had their cross-section planes grinded and polished in order to make them flat and parallel to each other. Each sample was annealed at a distinct temperature of 350, 450, 550 e 650 ºC for 1h, and then, they were quenched in iced-water at around 8 ºC.

After quenching, the samples have gone through structural and mechanical examination to evaluate the effect of HT. Firstly, the quenched samples had their structure analyzed by X-ray diffraction, which was carried out using a Cu-Kα (λ = 0.154178 nm) radiation, with 2θ angle varying from 36 to 48º at a pace of 0.01° for 3s. The phase identification was conducted by comparing the sample peaks to the patterns found in the JCPDS-2006 database. The samples were submitted to compressive stress up to 10 % of deformation followed by controlled unloading. At this stage, the deformed samples were sent to structural analysis once again, following the same parameters mentioned above. Finally, the samples were submitted to compressive stress up to fracture. The fracture surfaces were analyzed by scanning electron microscopy (SEM).

III. Results and Discussion

The initial structural results obtained after annealing at 350 and 450 ºC and quenching in iced-water show that the samples remained consisted of B19', R and Ti_2Ni phases; however, the sample annealed at 450 ºC showed the greatest R phase participation in the structure. It was identified an intense and narrow peak appeared next to 42º, overlapping with a peak from the R phase in the sample annealed at 550 ºC. This indicates that the B2 structure is starting to stabilize. With the increase of annealing temperature to 650 ºC, the B2 structure was fully stabilized, which was indicated by an intense and narrow peak near 42º, and there was no sign of peaks related to the R phase in the sample at this temperature. Thus, the final structures for the samples annealed at 550 and 650 ºC were, respectively, consisted of B19'+R/B2+Ti_2Ni and B19'+B2+Ti_2Ni.

The stress-strain curves (Fig.1) showed five deformation stages: 1. primary elastic deformation of the initial structure; 2. the pseudo-yielding plateau, where occurs the RMT and reorientation of the phases; 3. elastic deformation of the structure formed; 4. hardening during reload; 5. plastic deformation until fracture. At the plateau, several RMTs occurred, depending on the annealing temperature and the initial structure: R→B19' (350 and 450 °C); B2+R→B19' (550 °C); B2→R+B19' (650 °C). The residual deformation varied from 5.77 % (350 ºC) to 6.07 % (550 ºC) and the plateau stress varied from 210.69 (650 ºC) to 237.15 (350 ºC) MPa. The Young's moduli, determined before and after the plateau, show a tendency of decreasing for all samples. The sample annealed at 550ºC showed the best relationship between residual deformation (6.07%) and lowest Young's modulus (before plateau). The sample also showed a low plateau stress value (213.6 MPa), a compression resistance of 2845.4 MPa and the highest Young's modulus, during the hardening step.

The samples presented a ductile-brittle fracture type. River marks and slipping lines were observed as a result of RMT and reorientation of the phases involved during load. The dispersed particles of Ti_2Ni revealed brittle appearance and little adhesion to the matrix, releasing and forming porous regions. The fracture surface of the sample annealed at 650 ° C revealed distinct deformation lines in shape of "arrows" in the same direction as the slipping lines. This can be related to the transformation of B2→R.

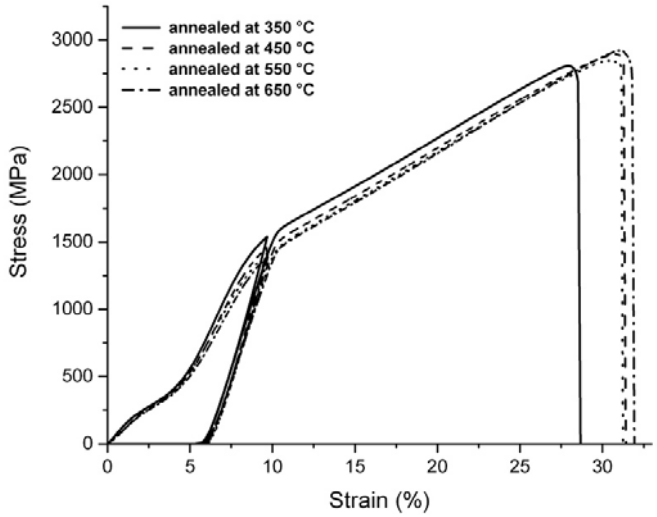


Fig. 1. Stress-strain curves of the samples annealed at different temperatures and then quenched in water

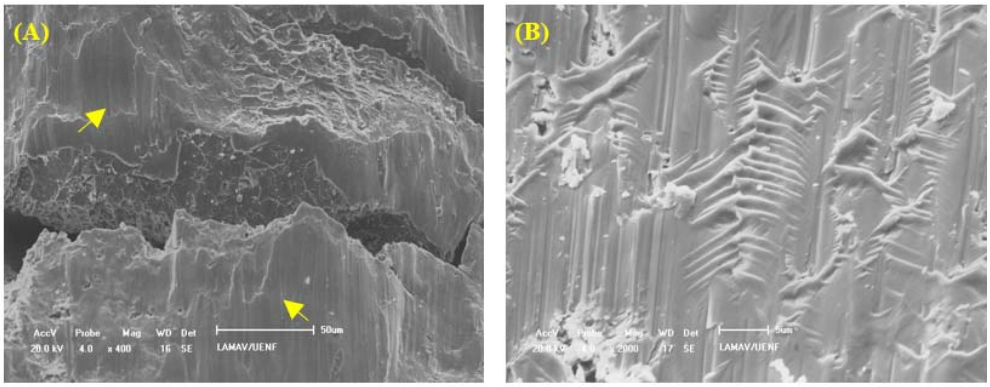


Fig. 2. Fracture surface of the samples annealed at 350 ºC (A) and 650 ºC (B). The arrows in (A) indicate the slipping lines generated during RMT.

IV. Conclusion

The results of the TiNi alloy rich in titanium studied in this work reveals that the alloy's structural and mechanical properties were sensitive to water quenching after being annealing at different temperatures.

V. The expression of gratitude for

Prof. D.Sc. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova, for her orientations during this work.

VI. References

1. Otsuka, K., Ren, X., "Physical Metallurgy of Ti-Ni-based Shape Memory Alloys", In: *Progress in Materials Science*, 2005.

2. Kovneristy Yu.K., Fedotov S.G., Matlakhova L.A., "The influence of plastic deformation on the structure, shape memory effect and other properties of TiNi alloy." In: *Shape Memory Alloy 86 - Proceeding of the International Symposium CN Shape Memory Alloys*. (Ed. by T.Y. Hsu and T.Ko Chu Youyi) sept. 6-9, Guilin, China. China Academic Publishers, p. 175-180, 1986.

3. Fedotov, S.G., Kovneristy, Yu.K., Matlakhova, L.A., Zhebynieva N.F., "Structural changes in alloy TiNi with the shape memory effect during deformation." *Physics of Metals and Metallography (Fiz. Metal. Metalloved)*, *65*, 564-569, 1988.

4. Matlakhova, L. A., Pessanha, E. M. R., Carvalho, E. A., Mechanical Behavior and Structural Analysis of a TiNi Alloy Annealled in the 300 to 500ºC Range and Air Cooled", In: *Materials Science Forum*, 2016.

СЕКЦИЯ 8 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ И ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ Ta-Si-C-(N) МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Антонюк М.Н.

Россия, "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"",
7961459093@yandex.ru

Проблема повышения надежности и долговечности технического оборудования и деталей пар трения непосредственно связанна с развитием фундаментальных и прикладных исследований в области трибологии. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к вопросам, связанным с разработкой новых материалов, ориентированных на повышение энергоэффективности производства, а также обеспечении экологической безопасности. Актуальным для многих отраслей, таких как авиастроение, машиностроение, легкая промышленность, энергетика, является повышение трибологических и механических свойств деталей пар трения при повышенных температурах, при которых интенсивность износа значительно возрастает из-за окислительных процессов и недостаточной жаропрочности материалов. Высокотехнологичные методы модификации поверхности находят все большее применение для решения проблем трибологии. Осаждение твердых нанокомпозиционных трибологических покрытий на детали и механизмы, подвергающиеся интенсивному износу в условиях высоких температур, позволяет решать различные задачи по снижению трения и износа, а также по повышению эффективности работы пар трения.

Методом магнетронного распыления в различных газовых средах (Ar, Ar+15%N_2 и N_2) были получены наноструктурные покрытия системы Ta-Si-C-(N) с различным химическим и фазовым составом. В качестве подложек, для осаждения покрытия, были использованы: жаропрочный сплав ХН62ВМЮТ (ЭП - 708), твердый сплав (ВК6) и кремниевая подложки. Покрытия были получены распылением многокомпонентных мишеней дискообразной формы, полученных из СВС порошков, методом горячего прессования: $TaSi_2$-30%SiC и $TaSi_2$-10%SiC и элементных мишеней Ta и SiC, полученных методом литья и горячего прессования.

Покрытия Ta-Si-C-(N) были исследованы следующими методами: методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа, определяли структуру и элементный состав. Определение фазового состава и стойкости покрытий к окислению, было проведено методом рентгеноструктурного анализа с одновременным ступенчатым нагревом от 25 до 800 °C в окислительной атмосфере. Трибологические испытания по определению коэффициента трения (μ) проводились на трибометре по схеме "шарик-диск" при комнатной температуре и температуре T = 600 °C. Для определения твердости (H) и модуля упругости (E) использовали метод наноиндентирования.

В ходе проведенной работы было выявлено, что увеличение концентрации азота в составе газа, приводит к увеличению содержания азота в составе покрытия. С увеличением N^- в составе покрытия происходит значительное снижение твердости и модуля упругости. Для покрытий Ta-Si-C-(N), полученных распылением мишеней $TaSi_2$-30%SiC и $TaSi_2$-10%SiC в Ar и газовой смеси, значения твердости практически не отличались, и они составили H = 25 ГПа. Покрытия Ta-Si-C-N полученные в чистом азоте и содержащие более 25%ат. N_2, показали значения твердости в 2 раза меньше (H = 10 ГПа), нежели покрытия полученные в инертном газе и газовой смеси. Максимальные значения твердости и модуля упругости были получены покрытиями Ta-Si-C-N, в результате одновременного распыления элементных мишеней Ta+SiC в газовой смеси, H = 39,3ГПа, E = 390,7 ГПа. В результате рентгеноструктурного анализа было обнаружено, что покрытие при температуре 800 °C полностью окисляется, что вероятно связано с незначительным содержанием Si 2 ат. %.

На дифрактограммах покрытий Ta-Si-C-(N), полученных в результате распыления мишени $TaSi_2$-30%SiC в Ar и N_2, обнаружены сильно уширенные пики кубического карбида тантала (c-TaC). При ступенчатом нагреве исследуемых покрытий (до 800 °C), фазовый состав оставался неизменным, это свидетельствует о высокой жаростойкости данных покрытий. На рентгенограмме исходного покрытия Ta-Si-C-N, полученного распылением мишеней Ta+SiC в газовой смеси, были обнаружены пики от c-TaC и h-Ta_2C. В результате нагрева до 600 – 700 °C происходила рекристаллизация покрытий и формирование кристаллической текстуры. При температуре 800°C покрытие полностью окислялось и происходило формирование оксида тантала (Ta_2O_5).

По результатам трибологических испытаний установлено, что для всех исследуемых покрытий был характерен абразивный вид износа. Минимальные значения износа, из всей серии исследуемых покрытий, при комнатной температуре, были получены в результате распыления многокомпонентной

мишени $TaSi_2$-30%SiC в N_2 (WR= $5{,}73\cdot10^{-6}$ мм/Н·м) и его коэффициент трения составил μ= 0,6. При T = 600 °C, максимальной износостойкостью обладали образцы, полученные в результате распыления той же мишени в Ar и Ar+15%N_2: WR= $3{,}68\cdot10^{-6}$ мм/Н·м, μ= 0,4; WR= $6{,}97\cdot10^{-6}$ мм/Н·м, μ= 0,5, соответственно.

Таким образом, установлено влияния химического состава покрытий на их механические свойства, жаропрочность и трибологические свойства.

Работа была выполнена под руководством к.т.н. А.В. Бондарева и д.ф.-м.н. Д.В. Штанского в рамках проекта РФФИ № 16-29-05328 "Изучение процессов температурной самоадаптации многокомпонентных покрытий триботехнического назначения с нанокомпозиционной структурой".

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИГЛИКОЛИДЛАКТИДА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Баикин А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, baikinas@mail.ru

Введение

Полимерные биодеградируемые материалы находят широкое применение в области медицины. Они применяются при изготовлении хирургических нитей, имплантатов различного назначения, в регенеративной медицине для восстановления дефектов костной и хрящевой ткани. Перспективным направлением является создание на основе полимерных биодеградируемых материалов систем контролируемой доставки лекарственных форм. За счет локального высвобождения лекарственных препаратов можно избежать проблем, возникающих при иных способах доставки, а также улучшить эффективность терапии в целом. Систем контролируемой доставки лекарственных форм могут использоваться для покрытия имплантатов, в частности стентов и КАВА-фильтров. Применение биодеградируемых полимерных покрытий с возможностью контролируемого высвобождения лекарственного препарата способно снизить или полностью устранить ряд послеоперационных осложнений в зоне имплантации: образование повторного сужения-рестеноза, возникновение воспалительной реакции, тромбоза и др. Эти осложнения приводят к повторному хирургическому вмешательству и замене имплантата, что опасно для пациента [1-3].

Системы контролируемой доставки лекарственных форм должны обладать комплексом требуемых свойств: атравматичность, биосовместимость, заданная скорость и время биодеградации, иметь целый ряд необходимых физико-химических и механических свойств. Одним из возможных полимерных материалов для создания таких систем является сополимер из сложных эфиров гликолевой кислоты (гликолида) и молочной кислоты (D,L-лактида) – полигликолидлактид. В данной работе рассмотрено влияние молекулярной массы на механические свойства пленок полигликолидлактида [4-6].

Материалы и методики

Для изготовления использовали поли(гликолид-D,L-лактид) (ООО “МЕДИН-Н, Россия) стехиометрическое соотношение 30/70, молекулярная масса полимеров около 45, 90 или 180 кДа. Навески полимера растворяли в хлороформе при температуре 80^0 С до конечных концентраций 1, 3 или 5 %. Полученные растворы, не меняя температуры в течение 1 часа, перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки до полного растворения и разливали по стеклянным формам-поддонам. Сушка осуществлялась в течение 48 часов при температуре 37^0 С. Модельные полимерные пленки снимали с форм-поддонов.

Исследование механических свойств проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью 10 мм/мин. Испытания полимерных пленок с определением относительного удлинения, предела текучести и прочности при растяжении проводились согласно ГОСТ 14236-81. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводилась с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0. Погрешность измерений испытательной машины составляет 0,5 %.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову и чл.-корр. РАН Колмакову А.Г.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы

1. 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

2. Колмаков А.Г., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Леонова Ю.О., Сергиенко К.В., Заболотный В.Т. Материалы для медицинских изделий, обеспечивающих восстановление работы органов // Проблемы создания в России биосенсорных систем, используемых для лечения и непрерывной диагностики социально-значимых заболеваний / Агафонова Л.Е. [и др.]; под ред. Балякина А.А. – М., Два капитана. 2014. – 123 стр. с илл. – С. 31-35

3. E. O. Nasakina, A. S. Baikin, M. A. Sevost'yanov, A. G. Kolmakov, V. T. Zabolotnyi, K. A. Solntsev. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - Volume 48, Issue 4. – P. 477-486

4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. 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

5. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it// Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.

6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОМЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА $TiNb_{20}Ta_{10}Zr_5$

Беспамятнова А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, arina.bespamiatnova@gmail.com

Введение. В последние десятилетия интенсивно развивается малоинвазивная имплантационная хирургия. Применение имплантатов из материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) дает возможность как снизить травматичность операции за счет уменьшения размера катетера, так и облегчить постоперационное восстановление пациента. Широко используемый сплав никелид титана, обладая оптимальным комплексом физико-механических свойств, имеет явный недостаток в виде высокого содержания потенциально токсичного и аллергенного металла – никеля. Проводятся поисковые работы по исследованиям других сплавов с ЭПФ с целью замены никелида титана. Актуальным направлением являются безникелевые титановые сплавы.

Материалы и методики. В данной работе проводились исследования по влиянию термической обработки на механические свойства $TiNb_{20}Ta_{10}Zr_5$. Объектом исследования была проволока диаметром 280 мкм. Исследуемые образцы подвергали 3 типам термической обработки (ТО): 1) нагрев на воздухе, выдержка 15 минут, охлаждение на воздухе при комнатной температуре; 2) нагрев на воздухе, выдержка 15 минут, охлаждение в воде при комнатной температуре; 3) нагрев в вакууме, выдержка 15 минут, охлаждение в вакууме. ТО проводилась при температурах 600 °С и 800 °С. Далее проводились механические испытания на машине Instron 3382. Скорость статического растяжения 1 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов.

Результаты. В результате проведения испытаний, заключающихся в различных типах термической обработки, были установлены отличные друг от друга физико-механические свойства сплава. Так при обработке по типу 1 и 2 образцы становились хрупкими, особенно при закалке в воду, а ТО в вакууме повышала комплекс механических свойств. Из таблицы 1 следует, что ТО на воздухе негативно влияет на данный сплав.

	Отн. удл.	Предел текучести (MPa)	Предел прочности (MPa)	Примечание
1	0,81	455	583	Тип ТО №2, 600 °С
2	0,33	602	752	Тип ТО №2, 800 °С
3	1,11	464	633	Тип ТО №1, 600 °С
4	0,04	374	487	Тип ТО №1, 800 °С
5	1,07	741	904	Тип ТО №3, 800 °С

Табл. 1. Механические свойства $TiNb_{20}Ta_{10}Zr_5$ после термической обработки образцов.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов чл.-корр. А.Г. Колмакову и к.т.н. Севостьянову М.А.

Работа выполнена при поддержке при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы:

1. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it// Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.

2. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.

3. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биодеградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 43-46.

4. Mechanical properties of nanostructured nitinol/chitosan composite material Sevost'Yanov M.A., Fedotov A.Y., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Barinov S.M., Goncharenko B.A., Komlev V.S., Baikin A.S., Sergienko K.V., Teterina A.Y., Nasakina E.O., Leonova Y.O., Leonov A.V. Inorganic Materials: Applied Research. 2014. Т. 5. № 4. С. 344-346.

5. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами Федотов А.Ю., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Цванг Ф.М., Егоров А.А., Комлев В.С., Колмаков А.Г., Баринов С.М. Материаловедение. 2014. № 2. С. 15-18.

ТЕРМОСТОЙКИЕ УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОГО ВЛАЖНОГО КЛИМАТА

Валевин Е.О.

Россия, ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, valevin_evgeniy@mail.ru

На сегодняшний день исследования влияния влажности окружающей среды в совокупности с повышенной температурой наиболее полно проводились на ПКМ на основе эпоксидных матриц, которые нашли широкое применение в различных отраслях машиностроения.

Теплый влажный климат характеризуется высокой относительной влажностью в течение длительного периода времени, обильным количеством осадков в совокупности с высокими температурами воздуха, в том числе с учетом нагрева от солнечного излучения. Изучение влияния условий повышенной влажности на термостойкие матрицы и ПКМ на их основе является весьма актуальной задачей из-за расширения области применения подобных материалов [1]. Среди термостойких полимерных связующих для получения ПКМ с повышенными рабочими температурами широкое применение получили полиимидные матрицы (бисмалеинимиды,

термопластичные полиимиды, полимидные связующие на основе смесей имидообразующих олигомеров и др.).

Влагопоглощение бисмалеинимидных (БМИ) связующих первого поколения (отвердители амины, аминогидразиды) и эпоксидных связующих имеют близкие значения. Средние значения влагопоглощения для БМИ типа К601, Н795 составляют 4,5% масс, эпоксидных связующих 5208, МУ720, ВС-2526 - до 5-6,5% масс. (влагопоглощение 9,5% масс. после 100 часов выдержки в воде при 100 °С). Для ПКМ на основе эпоксидных матриц с температурой отверждения 120-170°С температура длительной работоспособности во влажной среде снижается до 80-120°С, а на основе БМИ до 150-160 °С. Для БМИ, отвержденных аллильными соединениями, которые относят к 2-му поколению, водопоглощение составляет до 2,5-3% масс. Для 3-го поколения БМИ, эластифицированных теплостойкими термопластами, влагопоглощение снижается при оптимизации межфазной границы гетерофазной матричной структуры отвержденного БМИ и составляет 0,8-1,2% масс. Температура стеклования во влажной среде таких БМИ снижается не более чем на 20-40°С. Общее количество летучих при получении матриц на основе имидообразующих мономеров марок PMR-15, АПИ в 2 раза меньше, чем при отверждении СП-97 и Skybond, удаление летучих продуктов дает возможность получать пластики с пористостью не более 1–2 % об., что сказывается на влагопоглощении и изменении рабочих температур данных материалов во влажной среде. Длительная экспозиция в условиях повышенной влажности может вызывать необратимые изменения в материале, такие как гидролиз и микрорастрескивание. Эффект микрорастрескивания наблюдался, например, при погружении в воду образцов имидных углепластиков марки Avimid K3B/IM7 и PETI-5/IM7 (при 60 °С и 43 °С) и при выдержке в тепловлажностных условиях (при 80 °С и относительной влажности 75%, 50% и 25%) [2].

Фталонитрильные связующие представляют собой новый перспективный класс термостойких связующих (температура стеклования до 450 °С), используемых для создания ПКМ конструкционного назначения [3]. В работе представлены результаты исследований воздействия повышенной температуры и влажности на свойства отвержденного фталонитрильного связующего марки ВСН-31 (разработка ФГУП «ВИАМ», ТУ 1-595-12-1376-2013, патент РФ) и термостойких конструкционных углепластиков на его основе марок ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН с рабочей температурой 300 °С [4-6].

При исследовании воздействия повышенной влажности на свойства отвержденного фталонитрильного связующего построены кинетические сорбционные кривые при различных тепловлажностных режимах экспозиции, определены значения равновесного влагопоглощения, а также рассчитаны коэффициенты диффузии.

Значения равновесного влагопоглощения составляют от 0,3 до 0,8 масс%, что меньше чем для отвержденных связующих другой химической природы применяемых для изготовления конструкционных ПКМ, в том числе с высокими рабочими температурами.

Исследования методом ИК-Фурье спектроскопии свидетельствуют об отсутствии химического взаимодействия сорбированной воды с отвержденным фталонитрильным связующим, что является одним из главных требованием для конструкционных материалов эксплуатаирующихся в условиях повышенной влажности.

Для исследования влияния сорбированной влаги на температурную область эксплуатации отвержденного фталонитрильного связующего были проведены исследования релаксационного поведения. Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о термоокислительной стойкости данных образцов после длительного воздействия повышенной влажности.

Влагопоглощение углепластиков на основе фталонитрильной матрицы составляет от 0,6 до 1,1 масс%. Проведенные исследования влияния тепловлажностного воздействия на изменение прочностных свойств углепластиков показали, что после тепловлажностного воздействия до состояния равновесного влагопоглощения независимо от условий экспозиции наиболее чувствительной характеристикой является предел прочности при статическом изгибе.

Длительное воздействие повышенной влажности и температуры на углепластики ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН приводит к снижению механических характеристик при температуре испытаний 300 °С на величину не более 38%.

Полученные результаты механических испытаний углепластиков после тепловлажностного воздействия на различных стационарных режимах свидетельствуют о незначительном изменении прочностных свойств.

Проведенные исследования механических свойств углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН после тепловлажностного воздействия показали их незначительные изменения. В совокупности с низкими значениями влагопоглощения и данными теплофизических исследований, полученные в данной работе результаты свидетельствуют о стойкости данных материалов к длительному воздействию основных внешних воздействующих факторов окружающей среды (тепло, вода, влага).

Литература:

1. Валевин Е.О., Шведкова А.К., Бухаров С.В. Роль тепловлажностных испытаний при разработке новых полимерных композиционных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2016, Т. 82, №2 с. 28–32.

2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 624с. ил.

3. McConnel V.P. Resinsforthehotzone. Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles (http://www.compositesworld.com).

4. Валевин Е.О., Зеленина И.В., Мараховский П.С., Гуляев А.И., Бухаров С.В. Исследование влияния тепловлажностного воздействия на фталонитрильную матрицу // Материаловедение 2015, №9. С. 15–20.

5. Гуляев И.Н., Зеленина И.В., Валевин Е.О., Шведкова А.К. Исследование влияния повышенной температуры и влажности на свойства термостойких углепластиков // Конструкции из композиционных материалов 2015, №3(139). С. 55–61.

6. Валевин Е.О., Зеленина И.В., Бухаров С.В. Воздействие повышенной влажности на свойства термостойких углепластиков на основе фталонитрильной матрицы // Гагаринские чтения – 2017: XLIII Международная молодежная научная конференция: Сборник тезисов докладов: М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2017. С.377-378.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ 180 КДА

Данилова Е.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, lenochka1020@mail.ru

Введение

Для лечения сужения полых протоков в организме человека применяют медицинские изделия типа «стент». Их изготавливают из различных материалов: титан, сплавы кобальта, нержавеющая сталь медицинского назначения, тантал, сплавы магния, полимерные материалы и др.. Одним из лучших материалов для их изготовления считается никелид титана за счет уникального комплекса физико-химических свойств. Он обладает эффектом памяти формы, сверхэластичностью и высокими показателями механических свойств. Однако ни один материал не может полностью решить возможные послеоперационные осложнения. Образование повторного сужения-рестеноза, воспалительная реакция могут привести к необходимости повторного хирургического вмешательства и замене имплантата. Поэтому до сих пор продолжается поиск и создание новых материалов, устранивших недостатки современных медицинских изделий [1-3].

Возможным путем решения существующих проблем является создание биодеградируемого полимерного покрытия, которое являлось бы носителем лекарственного препарата, оказывающего воздействие непосредственно в зоне имплантации [4-6].

В ИМЕТ РАН разрабатывается композиционный материал «наноструктурный никелид титана – полилактид с молекулярной массой 180 кДа» с целью улучшения эксплуатационных характеристик конечного изделия. Биосовместимый биоразлагаемый медицинский полимер полилактид может выступить в роли матрицы для введения в него лекарственного препарата для обеспечения локального контролируемого воздействия. При этом механические свойства полимерного покрытия должны соответствовать свойствам материала основы. Поэтому целью данной работы является изучение влияния концентрации раствора на прочностные свойства получаемых пленок полилактида молекулярной массы 180 кДа.

Материалы и методики

Изготовление полимерных пленок. Для изготовления использовали Поли–D,L–лактид (ООО “МЕДИН-Н, Россия) с молекулярной массой полимера 180 кДа. Полилактид растворяли в хлороформе до конечных концентраций 1, 3 или 5 %. Полученные растворы нагревали до 80^0 С и, не меняя температуры, в течение 1 часа интенсивно перемешивали. Полученный раствор разливался по формам-поддонам. Разлитый по формам-поддонам полимер сушили в течение 48 часов при температуре 37^0 С. По окончанию сушки, полученные полимерные пленки снимали с форм-поддонов.

Исследование механических свойств проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью 10 мм/мин. Испытания полимерных пленок с определением относительного удлинения, предела текучести и прочности при растяжении проводились согласно ГОСТ 14236-81. Погрешность измерений испытательной машины составляет 0,5 %.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову и Баикину А.С.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы:

1. 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

2. Колмаков А.Г., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Леонова Ю.О., Сергиенко К.В., Заболотный В.Т. Материалы для медицинских изделий, обеспечивающих восстановление работы органов // Проблемы создания в России биосенсорных систем, используемых для лечения и непрерывной диагностики социально-значимых заболеваний / Агафонова Л.Е. [и др.]; под ред. Балякина А.А. – М., Два капитана. 2014. – 123 стр. с илл. – С. 31-35

3. E. O. Nasakina, A. S. Baikin, M. A. Sevost’yanov, A. G. Kolmakov, V. T. Zabolotnyi, K. A. Solntsev. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - Volume 48, Issue 4. – P. 477-486

4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. 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

5. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost’yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it// Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.

6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖАРОСТОЙКИХ РЕАКЦИОННООТВЕРЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Денисова В.С.

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

Жаростойкие покрытия на основе силикатных стёкол и модифицирующих наполнителей получили широкое внедрение и применяются в настоящее время в конструкции практически всех газотурбинных двигателей. Покрытия данного класса предназначены для защиты жаропрочных никелевых сплавов и коррозионностойких сталей от высокотемпературной газовой коррозии при 1100-1150°С в окислительной среде, содержащей продукты сгорания топлива.

Актуальным направлением исследований в области высокотемпературной защиты сплавов является создание жаростойких покрытий, работоспособных при повышенных температурах. Для новых высокожаропрочных свариваемых сплавов типа ВЖ171 требуется разработка покрытий с рабочей температурой вплоть до 1250°С.

Традиционные жаростойкие эмалевые покрытия получают по несложной шликерно-обжиговой технологии. Температура формирования обычно превышает рабочую на 200-300°С, что затрудняет

решение задачи по разработке жаростойких покрытий на рабочие температуры до 1250°С. Обжиг при 1450-1500°С недопустим для тонкостенных ответственных теплонагруженных изделий авиационной техники, так как приводит к разупрочнению, короблению, потере механических свойств и потере формы изделием.

Решение проблемы возможно благодаря имеющемуся опыту по созданию эрозионностойких покрытий для плиточной теплозащиты орбитального корабля «Буран», особенностью которых является длительная работоспособность при температуре 1250°С и возможность формирования при 1270°С. Данное явление обусловлено реализацией эффекта реакционного отверждения, возможного благодаря введению добавок боридов, силицидов, окисляющихся при обжиге покрытий с образованием стеклообразующих оксидов. Основой реакционного отверждения является комплекс физико-химических превращений, результат которых заключается в снижении температуры формирования покрытия с одновременным повышением его температуроустойчивости. Механизм реакционного отверждения до настоящего времени изучен недостаточно.

Целью проводимых работ является исследование структуры жаростойких покрытий на основе высокотемпературных стёкол системы BaO-Al_2O_3-SiO_2 и содержащих добавки тетраборида кремния. В качестве подложки выбран современный жаропрочный никелевый сплав ВЖ171.

С помощью лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 определены оптимальные параметры порошков шликеров покрытий, используемых для нанесения путём распыления водной суспензии. Во избежание дефектов в виде сколов, разнотолщинности или значительной матовости размер частиц шликеров не должен превышать 0,063 мм. Выявлено, что с увеличением содержания тетраборида кремния в составе покрытия температура формирования снижается параболически.

Одно из основных эксплуатационных свойств – жаростойкость покрытия при температуре 1250°С. Результаты испытаний образцов сплава ВЖ171 с реакционноотверждаемыми покрытиями на жаростойкость представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний на жаростойкость

Покрытие	Режим испытаний	Привес, г/м^2·ч	Внешний вид после испытаний
Сплав ВЖ 171			
Серийная жаростойкая эмаль ЭВК-103	1250°С – 100 ч	Покрытие неработоспособно; 1,5 без покрытия	Покрытие полностью скололось через 45 часов испытаний
Реакционноотверждаемые покрытия		0,09 с покрытием; 1,5 без покрытия	Цвет – тёмно-серый, присутствует незначительная матовость, сколов и трещин нет

Установлено, что разработанные реакционноотверждаемые покрытия превосходят по уровню жаростойкости образцы серийной жаростойкой эмали. Исследованные жаростойкие покрытия могут быть использованы для защиты никелевых сплавов в конструкции двигателей при температурах до 1250°С.

Автор благодарит своего наставника, научного руководителя д.т.н., проф. Солнцева С.С. и членов научного коллектива С.Л. Лонского, Е.В. Куршева, Р.М. Дворецкова, к.х.н. Г.А. Малинину.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00207 «Исследование физико-химических процессов формирования структуры высокотемпературных жаростойких стеклокерамических покрытий, содержащих добавки боридов и формируемых при температурах, близких к рабочим».

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕКСТУРА ПЛЕНОК $LiNbO_3$, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ВЧМР И ТО

Дыбов В.А.

Россия, Воронежский государственный технический университет, dybovvlad@gmail.com

В работе методом рентгеновской дифрактометрии (Bruker D2 Phaser) исследован фазовый состав пленок толщиной около 0,3 мкм, полученных на поверхности (001) Si (при температуре 550°C), в процессе высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) (удельная мощность магнетрона 10 Вт/см$^{-2}$, дистанция от подложки до мишени 5 см) монокристаллической мишени $LiNbO_3$ в среде Ar и Ar + O_2 и изменение фазового состава в процессе термической обработки (исследование проводили in situ в камере рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA, печь Anton Paar 1200N, в воздушной среде) пленок толщиной около 1 мкм, полученных на не подогреваемой поверхности (001) Si, в процессе ВЧМР.

Установлено влияние состава рабочего газа в процессе ВЧМР в условии повышенного воздействия плазмы ВЧ разряда (дистанция от подложки до мишени 5 см над зоной эрозии) на фазовый состав и текстуру пленок на основе $LiNbO_3$. Наблюдается, что в среде Ar формируются двухфазные пленки с фазой $LiNbO_3$ (LN) с сильно выраженной текстурой <0001> и небольшим содержанием фазы $LiNb_3O_8$ (LTN). При добавлении O_2 в состав рабочего газа формируются однофазные пленки (LN) и наблюдается уменьшение текстуры в направлении <0001>. При дальнейшем повышении доли O_2 в составе рабочего газа наблюдается дальнейшее ослабевание текстуры (см. Рис. 1).

По результатам исследования изменения фазового состава в процессе термической обработки установлено, что исходные пленки, полученные на не подогреваемой подложке, имеют аморфную структуру. Начало кристаллизации в процессе ТО наблюдается при температуре 500°C, при этом происходит формирование двухфазной пленки (LN и LTN), при температуре 550°C наблюдается вторичная рекристаллизация. В процессе кристаллизации и рекристаллизации формирование метастабильных фаз не наблюдается (см. Рис. 2).

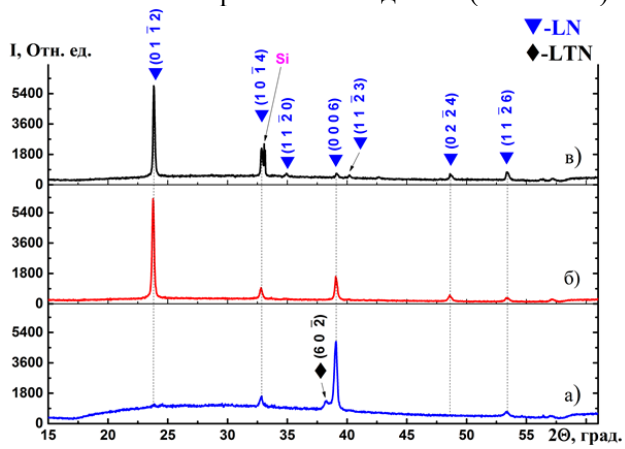


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок, полученных в процессе ВЧМР монокристаллической мишени LiNbO3 в среде Ar (а), Ar(80%) + O2(20%) (б), Ar(70%) + O2(30%) (в).

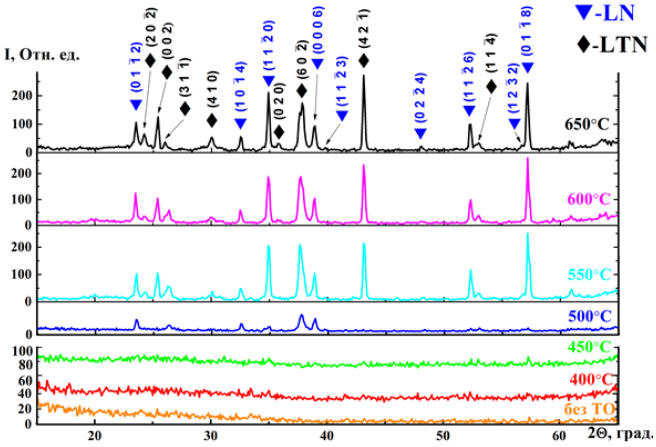


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленки на основе LN, в процессе термической обработки in situ в рентгеновском дифрактометре.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00836 «Исследование роста, структуры и свойств пленок состава $LiNbO_3$, полученных в процессе высокочастотного магнетронного распыления и последующих обработок».

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА-ЛИТИЯ $LiFePO_4$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Капарова Б.Т.

Казахстан, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, balkenkaparova@mail.ru

Литиевые аккумуляторы в настоящее время являются одними из широко используемых типов химических источников тока. Их повсеместное использование включает не только применение в портативных устройствах (ноутбуки, мобильные телефоны), но также и в электромобилях. Так, удельная энергия практически полученных батарей достигает 240-250 Вт·ч/кг при удельной мощности 200-500 Вт/кг. Это, безусловно, высокие удельные характеристики по сравнению с

аналогичными показателями традиционных аккумуляторов, таких как свинцовые и никель-кадмиевые аккумуляторы. Однако, до сих пор у литиевых аккумуляторов существуют некоторые ограничения для достижения максимальной эффективности. Так, снижение удельной энергоемкости при цикличности и при больших токах из-за кинетических ограничений положительного электрода, омические потери, чувствительность к низким температурам и т.д. Решением многих из этих проблем является не только правильное соотношение выбранных компонентов в электродах, но и оптимизация микроструктуры электрода. Поэтому, в последнее время большое внимание уделяется совершенствованию микроструктуры электрода, так как правильно скоординированное расположение компонентов электрода (активный материал, проводящая добавка и полимер-связующее вещество) позволяет улучшить электрохимические показатели ячейки. Одной из попыток изменения микроструктуры электрода является применение метода электростатического спреевого осаждения.

Метод электростатического спреевого осаждения позволяет создавать тонкие слои на подложке при помощи контролируемого по скорости распыления жидкого вещества под действием электростатических сил. Данный метод может быть использован для создания нановолокон, тонких слоев на подложке, покрытия частиц, микроструктурирования поверхности и т.д. Напыление происходит под действие электрического поля высокого напряжения (порядка от 10 до 30 кВольт), создаваемого между двумя электродами - кончика иглы и подложки. Другими немаловажными варьируемыми параметрами являются скорость подачи суспензии, расстояние между электродами, температура подложки и влажность окружающей среды.

В данной работе было выполнено получение положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) методом электростатического распыления с помощью системы спреевого осаждения «ESPRAYER ES-2000S2A»

В качестве активного материала был взят фосфат железа-лития $LiFePO_4$, а полимер связующим веществом – поливинилденфторид Solef 5130. Обязательным компонентом в структуре электрода также является проводящая добавка, выполняющая функцию электронного проводника. Для получения проводящей добавки использовался отжиг пленок. Поэтому пленки, полученные методом электростатического спреевого осаждения, подвергаются процессу отжига в атмосфере аргона для того чтобы определенное количество поливинилденфторид Solef 5130 перевести в углерод. Таким образом, имеется возможность менять процентное содержание активного материала за счет отсутствия проводящих добавок в процессе электронапыления, но последующей термообработкой поливинилденфторида Solef5130 получить углерод, который покрывает частицы фосфат железа лития $LiFePO_4$.

Температурный режим термообработки полученных образцов выполнялся на основе данных метода термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) полимерной пленки (полимер Solef 5130 PVDF, растворенный в N, N - диметилформамиде (ДМФА)) (Рисунок 1).

Синхронный ТГ/ДСК анализ позволяет измерять изменение теплового потока и массы образца как функцию от температуры и времени. Анализ экспериментальных данных, полученных синхронным способом, позволил нам выяснить, что фазовый переход поливинилденфторид Solef 5130 в сажу начинается с 300°C и завершается выше 500°C. Поэтому, отжиг напыленных образцов, проводимый в высокотемпературной трубчатой печи модели STF CARBOLITE, выполнялся в диапазоне температур от 300 до 500°C на основе данных термограммы. Также благодаря варьированию температуры и времени отжига необходимо было сохранить основную функцию полимер-связующего вещества – адгезия активной пленки электрода к коллектору

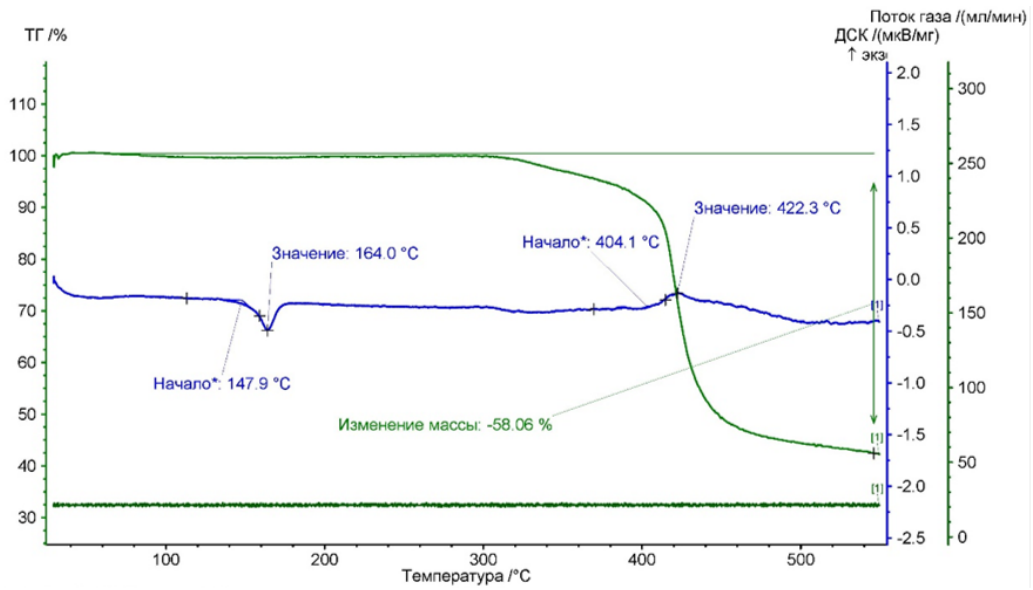


Рис.1. Термограмма полимерной пленки Solef 5130 PVDF

Условия эксперимента ТГ/ДСК анализа: диапазон температур - 22-550°C, скорость нагрева – 5°C/мин, атмосфера аргона.

Напыленные катодные пленки были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии для выяснения их микроструктуры. Анализ данных показал, что фосфат железа-лития окружен частицами сажи, которые получились в процессе термообработки полимера. Также пористость полученных катодов сравнительно выше катодов, получаемых традиционным способом нанесения (Doctor-blade). Адгезия активной пленки к коллектору сохранилась. Для анализа электрохимических характеристик полученные электроды тестировали в двухэлектродных электрохимических ячейках с литиевым вспомогательным электродом.

Благодарность.

Выражаю глубокую признательность за полное содействие и ценные советы при выполнении данной работы преподавателям: Д. Иткис[1], А. Ташенов[2], Ф. Напольский[1], В. Кривченко[1], Н. Омарова[2]

[1]Государственный университет «Дубна»/Россия

[2]Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева/ Казахстан.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 316L ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Каплан М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mishakaplan@yandex.ru

В данной работе на установке газовой атомизации VIGA (Vacuum Induction Melt Inert Gas Atomization) с использованием VIM-атомайзеров были получены порошки коррозионностойкой стали 316L. Размер частиц порошков был определен методом лазерной дифрактометрии с помощью анализатора частиц Mastersizer 2000 фирмы «Malvern Instruments Ltd». Структура порошков была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy.

Исследуемые порошки предназначены для создания изделий методом селективного лазерного плавления (Selective Laser Melting, SLM). Метод SLM — это перспективная технология для изготовления изделий сложной формы из различных металлов, которые либо очень сложно, либо вообще невозможно получить традиционными методами. Метод SLM использует лазер как источник энергии и порошок как начальное сырье. Изделие изготавливается слой за слоем путем плавления порошка [1].

Процесс создания изделия начинается с нанесения тонкого слоя металлического порошка на платформу в камере, а слияние частиц осуществляется мощным лазерным лучом, который направлен

в X и Y направлениях. После завершения сплавления во всем слое происходит понижение уровня платформы. Процесс повторяется до тех пор, пока изделие не будет построено. Все параметры, такие как мощность лазера, скорость сканирования, направление, интервал и толщина слоя могут влиять на микроструктуру готового изделия [2, 3]. Метод SLM обладает значительными преимуществами, в том числе сокращает число необходимых постобработочных этапов, обладает контролем пространственного распределения состава и микроструктуры путем печати с оптимизированными параметрами, а также проектированием сложных конструктивных элементов в сочетании с компьютерной системой [4].

Свойства изделий, полученных SLM методом, были предметом огромного количества работ в течение последних нескольких лет, и было показано, что они могут проявлять необходимые свойства для работы в различных конструкциях и не уступают кованым или литым деталям [5]. Но для получения качественных изделий необходим высококачественный сферический порошок, обладающий однородностью гранулометрического состава. Сферическая форма порошка обеспечивает компактную укладку частиц в объеме и текучесть, которая необходима для подачи порошка [6].

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову, к.ф.-м.н. А.А. Кирсанкину и А.С. Баикину.

Список литературы:

1. Ravi K. Enneti, Rick Morgan, Sundar V. Atre Effect of process parameters on the Selective Laser Melting (SLM) of tungsten // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 71, February 2018, Pages 315-319

2. C.Y. Yap, C.K. Chua, Z.L. Dong, Z.H. Liu, D.Q. Zhang, L.E. Loh, S.L. Sing Review of selective laser melting: Materials and applications // Appl. Phys. Rev., 2 (4) (2015), Article 041101

3. M.A. Smirnov, M.A. Kaplan and M.A. Sevostyanov. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 347 (2018) 012033 doi:10.1088/1757-899X/347/1/012033

4. Decheng Kong, Xiaoqing Ni, Chaofang Dong, Xiaowei Lei, Liang Zhang, Cheng Man, Jizheng Yao, Xuequn Chen, Xiaogang Li Bio-functional and anti-corrosive 3D printing 316L stainless steel fabricated by selective laser melting // Materials & Design, Available online 24 April 2018

5. Imade Koutiri, Etienne Pessard, Patrice Peyre, Ouafae Amlou, Thibaut De Terris Influence of SLM process parameters on the surface finish, porosity rate and fatigue behavior of as-built Inconel 625 parts // Journal of Materials Processing Technology, Volume 255, May 2018, Pages 536-546

6. Wohlers T. Wohlers Report 2014: Additive Manufacturing and 3D Printing State ofthe Industry. Annual Worldwide Progress Report. Wohlers AssociatesInc. 2014. 275 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ 45 КДА

Колмакова А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, fairy.anastasiya@mail.ru

Введение

В процессе лечения тяжелых заболеваний, связанных с сужением участков систем организма человека, применяют различные медицинские устройства, которые имплантируются в человеческий организм для устранения непроходимости и восстановления нормальной циркуляции физиологических потоков [1].

Одним из лучших, в качестве материала для целого ряда имплантатов на сегодня является никелид титана. Он обладает такими свойствами, как эффект памяти формы и сверхэластичность, что существенно упрощает имплантацию изделия [2].

Однако никелид титана не обладает достаточной коррозионной стойкостью и возможен небольшой выход концерогенных ионов никеля [3-6], что может приводить к послеоперационным осложнениям.

В ИМЕТ РАН разрабатывается композиционный материал «наноструктурный никелид титана – полилактид с молекулярной массой 45 кДА» с целью улучшения эксплуатационных характеристик

конечного изделия, предотвращения и лечения повреждения, вызывающего утолщение интимального слоя [7-8]. Было предложено покрыть никелид титана слоем биосовместимого медицинского полимера поли-D,L-лактида, который может выступать в качестве носителя лекарственного агента для контролируемой локальной доставки к зоне имплантации. Крайне важно изучение механических свойств полимерного материала, которые должны соответствовать предъявляемым к ним требованиям.

Целью данной работы являлось исследование влияния концентрации полимера в растворе хлороформа на механические свойства получаемых пленок полилактида молекулярной массы 45 кДа.

Методики исследований

Отмеряли и взвешивали необходимое количество полимера поли-D,L-лактида с выбранной молекулярной массой на электронных весах A&D Company Limiled DX-300, затем полимер растворяли в хлороформе, поддерживая температуру 80 ºС на LABTEX MSH-1 LT. После полного растворения наносили полимер на стеклянную подложку. Сушка осуществлялась в течение 2-х суток на воздухе при 37^0С в термостате. По окончанию сушки полученные модельные пленки снимались.

Исследования прочности при растяжениях полимерных пленок из полилактида проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью нагружения 10 мм/мин. Образцы полимерных пленок на основе полилактида были изготовлены согласно ГОСТ 14236-81, в форме двойной лопатки. Образец закрепляли в захватах испытательной машины, которые затягивают равномерно для обеспечения отсутствия проскальзывания образца при испытании. Испытания полимерных пленок с определением предела текучести σ_T, предела прочности $\sigma_в$ и относительного удлинения δ проводились согласно ГОСТ 14236-81. На одну экспериментальную точку испытывали по 5 образцов. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводилась с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0. Погрешность измерений испытательной машины составляет 0,5%.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову и Баикину А.С.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Литература:

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.

2. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37

3. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.

4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.

5. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.

6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. 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

7. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it// Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.

8. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «КАРБИД КРЕМНИЯ-НИТРИД ТИТАНА»

Леонов А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, a_leonov.imet@list.ru

Карбид кремния является материалом с относительно низкой плотностью, высокой стойкостью к радиоактивности, высокой твердостью, повышенной термостабильностью и высокотемпературной прочностью [1, 2]. Из-за этих свойств материалы SiC широко используются в качестве абразивов и огнеупоров, также является одним из ведущих материалов для газовых турбин и камер внутреннего сгорания термоядерных реакторов [3]. Однако, достичь теоретическую плотность чистой керамики SiC без добавления добавок невозможно, что связано с сильной ковалентно-ионной связью [4]. В последнее время особенно актуально стало использовать в качестве добавки в карбид кремния нитрид титана для повышения механических характеристик [5,6].

В настоящей работе керамика на основе карбида кремния и нитрида титана была получена методом горячего прессования в среде азота. В качестве исходных компонентов использовали: порошок карбида кремния (Saint-Gobain, Sika Densitec-L, размер гранул: 100-250 мкм) в количестве 80-95 масс. % и порошки титана в количестве 5-20 масс. %. В данном исследовании использовались две марки титана: порошок титана, полученный в ИМЕТ РАН и порошок титана производства компании «Полема» (ПТС, размер гранул: ≥ 25).

Горячее прессование проводили в атмосфере азота с изотермической выдержкой при температуре 1850 °С в течение 60 минут при давлении 30 МПа. В результате происходило совмещение процессов азотирования титана и спекания композиционного материала. Первым является процесс азотирования исходного титана до нитрида титана, проходящий при температурах 1600-1850 °С. Далее при изотермической выдержке при температуре 1850 °С происходит жидкофазное спекание за счет наличия в составе спекающей добавки.

В данной работе были изучены механические свойства композиционного материала с различным содержанием и типом исходного титана. Наиболее высокие значения прочности при изгибе показали составы с содержанием исходного титана – 5 масс. % (производства фирмы «Полема»), при этом максимальная микротвердость наблюдается у составов с 10 масс. % исходного титана (производства фирмы «Полема»).

Дальнейшие работы будут направлены на изучение процессов получения композиционного материала, с целью его улучшения, а также создания научного задела для применения подобной технологии в разработке других композиционных материалов.

Выражаю благодарность Колмакову А.Г., Севостьянову М.А., Лысенкову А.С., Иванникову А.Ю., Перевислову С.Н.

Список литературы:

1. Robert P.Jensen, William E.Luecke, Nitin P.Padture, Sheldon M.Wiederhorn High-temperature properties of liquid-phase-sintered α-SiC, Materials Science and Engineering: Volume 282, Issues 1–2, 30 April 2000, Pages 109-114

2. Sang-KeeLee, WataruIshida, Seung-YunLee, Ki-WooNam, KotojiAndo, Crack-healing behavior and resultant strength properties of silicon carbide ceramic, Journal of the European Ceramic Society, Volume 25, Issue 5, February 2005, Pages 569-576

3. MSingh, J.ASalem, Mechanical properties and microstructure of biomorphic silicon carbide ceramics fabricated from wood precursors, Journal of the European Ceramic Society, Volume 22, Issues 14–15, 2002, Pages 2709-2717

4. Лысенков, А. С. Перевислов, С. Н. Титов, Д. Д. Томкович, М. В., Горячепрессованные керамические материалы системы SiC-YAG, Неорганические материалы, Т. 53, № 2. - С. 206-211

5. Xingzhong Guo, Hui Yang, Lingjie Zhang, Xiaoyi Zhu, Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics containing different nano-TiN additive, Ceramics International, Volume 36, Issue 1, January 2010, Pages 161-165

6. A.V. Leonov, M.A. Sevostyanov, A.S. Lysenkov, A.S. Baikin, M.G. Frolova, A.M. Tsareva, Preparation and mechanical properties of SiC-TiN composite, Published under licence by IOP Publishing Ltd, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 347, conference 1.

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СИЛИКАТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ДЕРЕВА

Мальцева Е.М.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, emm10@tpu.ru

Пожары представляют огромную опасность для человека и окружающей среды. Кроме прямого ущерба в результате действия дыма, огня и взрывов, люди страдают от косвенных последствий пожара. При горении синтетических материалов, которые используются в интерьере жилища, выделяются токсичные и канцерогенные вещества (оксиды углерода, азота, серы, диоксинов, бензола, соединения тяжелых металлов и полиароматических углеводородов). В связи с этим вопросы огнезащиты сооружений, конструкций и материалов различной природы, включая дерево, являются особенно актуальными. Одним из наиболее перспективных способов огнезащиты являются огнезащитные краски на основе жидкого стекла. Эффективность использования жидкого стекла обусловлена его доступностью, безопасностью и негорючестью. Силикатные покрытия обладают рядом преимуществ, таких как долговечность, экологичность, высокая паропроницаемость, устойчивость к действию ультрафиолетовых лучей, отсутствие запаха, препятствие к развитию микроорганизмов.

Жидкое стекло обладает способностью к вспучиванию при нагреве, что предопределяет его как потенциально эффективный пленкообразующий компонент огнезащитного покрытия. При температурах свыше 200ºС жидкое стекло образует твердую пену, которая является барьером для распространения огня и защитой поверхности материала. Однако, входящие в состав краски минеральные пигменты и наполнители, содержание которых достигает 30-40 %, снижают вспенивающую способность композиции. Поэтому ряд исследователей работает над корректировкой состава путем введения компонентов, увеличивающих вспенивающую способность композиции. Введение в состав жидкостекольной композиции дополнительных компонентов, выполняющих функцию антипирена, позволяет улучшить огнезащитные свойства краски. Одним из наиболее эффективных антипиренов является терморасширяющийся графит. Его уникальным свойством является способность к вспучиванию (терморасширение) уже при температурах 140-145 °С в результате которого он увеличивает собственный объем в сотни раз и образует вспененный графит.

Цель работы – установить влияние терморасширяющегося графита на огнезащитные свойства силикатной композиционной краски.

В качестве объекта исследования выбрана композиционная силикатная краска, полученная на основе калиевого жидкого стекла (силикатный модуль 3), со стирол-акриловой дисперсией и глицерином в количестве не более 5 %. Количество терморасширяющегося графита изменяли от 0,01 до 1,5 мас.%. Экспериментальным путем установлено, что при содержании графита свыше 0,2 % живучесть жидкостекольной композиции снижается. Поэтому для исследований выбран состав, содержащий 0,1 % графита.

Огнезащитную эффективность покрытия определяли с использованием установки «керамическая труба» на образцах древесины прямоугольной формы 30×60×150 мм. Согласно ГОСТ Р 53292-2009 «Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Методы испытаний» образец держали в пламени горелки в течение 2 мин, после чего подачу газа в горелку прекращали и определяли потери массы.

По результатам исследования установлено, что покрытие с терморасширяющимся графитом обеспечивает первую группу огнезащитной эффективности применительно к деревянным поверхностям. Низкие потери массы образца (менее 5 %), обусловленные тем, что при воздействии высокой температуры окисленный графит, в составе покрытия, вспучивается с образованием плотного слоя пены, который предотвращает распространение огня и обеспечивает защиту дерева от разрушения.

Результаты проведенных исследований имеют практическое значение, покрытия с терморасширяющимся графитом обеспечивают прочное химическое сцепление с деревянным основанием и обладают рядом преимуществ, наряду с пожаробезопасностью данный вид покрытий

обладает устойчивостью к действию ультрафиолетовых лучей, отсутствием запаха и фунгицидными свойствами.

Выражаю благодарность научному руководителю проф. Казьминой О.В.

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЭЛЕКТРОЭРОЗИОНОСТОЙКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ SnO2-Ag

Московский С. В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, psk-svm@yandex.ru

По данным Международной Ассоциации «Интерэлектромаш» доля отказов в работе электрооборудования по причине выхода из строя контактного аппарата занимает первое место среди прочих неисправностей и составляет 26 %. Для восстановления работы контакт заменяют на новый. Для материалов электрических контактов характерно сочетание разнообразных и одновременно несовместимых требований. Для них, например, необходимы высокие твердость, температура плавления, электро- и теплопроводность, электроэрозионная и коррозионная стойкость, сочетающиеся с отсутствием сваривания и мостикообразования. Реализовать в одном материале многообразный и противоречивый комплекс свойств, которыми должен обладать электроконтактный материал позволяет использование методов порошковой металлургии. В настоящее время, разработано большое количество электроконтактных материалов для их применения в разнообразных условиях эксплуатации.

Объектом исследований являлись медные контакты контактора КПВ-605, на контактных поверхностях которых электровзрывным методом было сформировано покрытие системы SnO_2-Ag. В качестве взрываемого токопроводящего материала была использована фольга серебра массой 250 мг, на поверхность которой в область взрыва помещалась навеска порошка SnO_2 массой 50 мг. Время воздействия плазмы на поверхность образца ~100 мкс, поглощаемая плотность мощности на оси струи ~5,5 ГВт/м^2, давление в ударно-сжатом слое вблизи облучаемой поверхности ~12,5 МПа.

Слой меди, прилегающий к покрытию, имеет фрагментированную структуру, что может свидетельствовать о высоком уровне деформации поверхности образца при формировании покрытия. Формирующееся покрытие имеет нанокристаллическую структуру с размером кристаллитов, изменяющихся в пределах (20-40) нм. В результате выполненных таким образом исследований установлено, что анализируемое покрытие является многоэлементным материалом, основными металлическими элементами которого являются медь, серебро и олово. Следовательно, при электровзрывном формировании покрытия наблюдается перемешивание элементов подложки и покрытия.

В системе Ag-Sn-Cu могут быть сформированы соединения на основе Ag-Sn и Sn-Cu; так же возможно присутствие твердых растворов на основе серебра, олова и меди. Не следует исключать присутствие в покрытии и окисных фаз указанных элементов. Микроэлектронограмма имеет кольцевое строение, что однозначно свидетельствует о принадлежности покрытия к классу нанокристаллических материалов. Учитывая неравновесные условия превращений, имеющих место при электровзрывном формировании покрытия, и возможное присутствие одновременно нескольких фаз на исследуемом участке фольги, индицирование микроэлектронограмм осуществляли путем определения фазовой принадлежности по отдельности каждого из пяти ближайших дифракционных колец. Индицирование микроэлектронограммы выявило рефлексы следующих фаз: SnO_2, Ag_3Sn, $Cu_{10}Sn_3$, Cu_3Sn, Cu_6Sn_5, Ag_4Sn и CuO. Частицы оксида олова SnO_2 имеют округлую форму; размер частиц изменяются в пределах от 15 нм до 40 нм. Частицы соединений Ag_3Sn, Ag_4Sn и Cu_6Sn_5 являются сравнительно более крупными (20-50 нм) и часто формируют области размерами (80-120) нм. Методами электронной дифракционной микроскопии проведены исследования элементного и фазового состава, дефектной субструктуры и морфологии фаз покрытия, сформированного на поверхности образцов меди электровзрывным методом. Выявлено образование многоэлементного многофазного покрытия, имеющего нанокристаллическую структуру. Путем индицирования микроэлектронограмм установлено, что основными фазами покрытия являются SnO_2, Ag_3Sn, $Cu_{10}Sn_3$, Cu_3Sn, Cu_6Sn_5, Ag_4Sn и CuO.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60032 мол_а_дк «Физико-технические основы формирования структурно-фазовых состояний и свойств беспористых многофункциональных покрытий с низким коэффициентом трения методами

электровзрывного напыления и последующей электронно-пучковой обработки» и при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-1118.2017.2.

Выражение благодарности. Автор тезисов благодарит научного руководителя кандидата технических наук, доцента Романова Дениса Анатольевича.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НИОБИЯ ДЛЯ РОТОРА КРИОГЕННОГО ГИРОСКОПА

Окунев М.А.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, okunev@chemy.kolasc.net.ru

Сверхпроводящий гироскоп позволяет существенно повысить точность систем навигации, поскольку он функционирует при низких температурах, при которых коэффициенты расширения материалов близки к нулю, а химическая активность материалов незначительна [1].

Главным рабочим органом криогенного гироскопа является сферическое инерционное тело – ротор, покрытое особо чистым ниобием, поверхность которого должна соответствовать 11-12 классам обработки [2, 3].

Возможными материалами подложек ротора являются керамика, бериллий, углеситалл (УС). В нашей предыдущей работе [4] было установлено, что наиболее перспективной подложкой для ротора криогенного гироскопа является углеситалл. Для использования вышеуказанного материала в качестве ротора криогенного гироскопа на него необходимо нанести сверхпроводящее покрытие из ниобия. Ниобий в виде тонких пленок и покрытий применяют в высокотехнологичных криогенных устройствах, использующих явление сверхпроводимости [5]. Это обусловлено несколькими причинами. Он имеет наибольшую область идеального диамагнетизма и высокую по сравнению с другими элементами критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Кроме того, ниобий – технологичный материал, легко поддающийся обработке механическими, химическими и электрохимическими методами. Существует ряд методов для нанесения ниобиевого покрытия: термическое испарение в вакууме, химическое и физическое осаждение из газовой фазы, плазмохимическое осаждение. Одним из перспективных является электролитический метод вследствие простоты управления составом и структурой получаемых катодных осадков.

Электроосаждение покрытий ниобия на сферические образцы диаметром 10 мм, изготовленные из углеситалла, проводилось в солевом расплаве NaCl-KCl-NaF(10 масс.%)-K_2NbF_7(8 масс.%) при температуре 750 °С. Металлический ниобий использовался в качестве анода. Начальная катодная плотность тока при электролизе варьировалась от $0{,}5\cdot10^{-2}$ до $2{,}0\cdot10^{-2}$ А·см$^{-2}$, скорость вращения мешалки во всех экспериментах составляла 35 оборотов в минуту. Нанесение покрытий проводилось в два этапа: первый электролиз – 12 часов, второй – 8 часов, что предотвращало появление дендритов.

При работе со сферическими подложками использовали катод, выполненный в виде двух горизонтально и параллельно расположенных дисков. Нижний диск имел бортик для предотвращения падения сферы и был укреплен на вертикальном вращающемся валу верхнеприводной мешалки. Электрический контакт осуществлялся в любой точке сферы за счет перекатывания между дисками. Неупорядоченная траектория каждой точки поверхности сферы позволяла получать равномерные по толщине покрытия.

На первом этапе были использованы сферические подложки из углеситалла [6]. На рис. 1 представлен внешний вид ротора до и после нанесения покрытия.

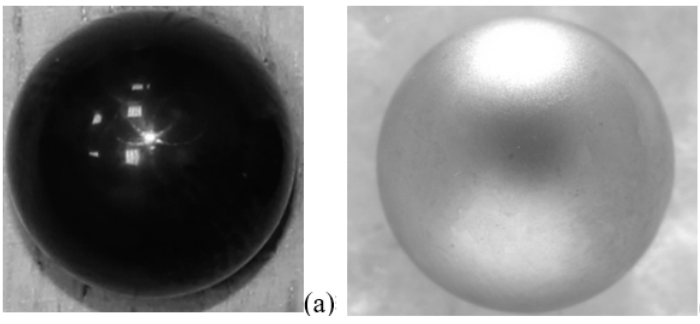


Рис. 1 Внешний вид сферического ротора до (а) и после (б) нанесения покрытия.

Идеальная сфера обладает бесконечным множеством одинаковых осевых моментов инерции, и поэтому вращение относительно любой из них будет равнозначным. На практике это приводит к тому, что сфера вращается хаотично в гироскопе, что делает невозможным регистрацию точного положения в пространстве.

Для решения этой проблемы было решено утяжелить ротор по экватору путем среза части материала подложки с последующим нанесением ниобиевого покрытия (создание «пояска» по диаметру). Поясок необходим для создания предпочтительной оси вращения ротора. Формируемый поясок из ниобия утяжеляет экватор, благодаря чему формируется ось максимального момента инерции, совпадающая с линией "зенит-надир". Поясок оказывается на экваторе вращения, и, т.к. вращение вокруг других осей с меньшими моментами инерции становится неустойчивым, то при раскручивании в магнитном поле сфера приходит во вращение вокруг этой единственной устойчивой оси вращения, с максимальным моментом инерции.

На рис. 2 представлен внешний вид ротора с пояском до и после нанесения покрытия.

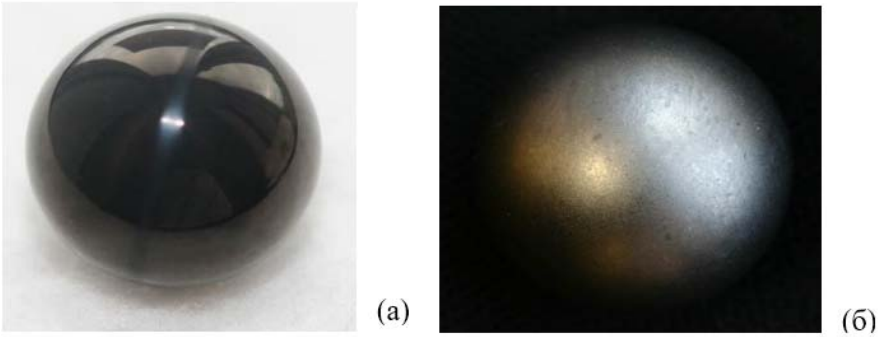


Рис. 2 Внешний вид сферического ротора с пояском до (а) и после (б) нанесения покрытия

Важным фактором применения ротора является степень шероховатости поверхности покрытия. Поскольку после электролитического нанесения ниобиевого покрытия его шероховатость соответствует 8-9 классу чистоты обработки поверхности, необходима дополнительная механическая и электрохимическая доводка. Механическую обработку проводили алмазными пастами с размером частиц от 1 до 0,3 мкм. Электрохимическую полировку осуществляли в растворе серной и плавиковой кислот. Такая двухстадийная обработка позволяла достичь 11-12 класса чистоты.

Были измерены сверхпроводящие свойства ротора с электролитическим покрытием ниобия на углеситалле и ротора из цельнометаллического ниобия – критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние и критические поля перехода при разных температурах. Испытания полученных образцов углеситалла с электролитическими ниобиевыми покрытиями на сверхпроводящие свойства показали те же результаты, что и образцы из высокочистого цельнометаллического ниобия.

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении данной работы к.т.н. А.Р. Дубровскому, к.т.н. О.В. Макаровой, д.х.н. С.А. Кузнецову.

Литература:

1. Колосов В.Н., Шевырев А.А. Нанесение сверхпроводящих покрытий Nb_3Sn и высокочистого Nb на ротор криогенного гироскопа // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 2. С. 176–181.

2. Левин Л.А., Жидков А.А., Малтинский М.И. Физические основы, элементы и устройство криогенного гироскопа. Л.: ЦНИИ «Румб», 1979. 180 с.

3. Ковалев Ф.В., Тюрин В.С., Карцев В.Е. Получение плотных ниобиевых покрытий электролизом с растворимым анодом в расплавленных средах кислот // Цветные металлы. 1996. №1. С. 44–49.

4. Выбор материала подложки для нанесения сверхпроводящего покрытия / А.Р. Дубровский и др. // ЖПХ. 2016. Т. 89, № 5. С. 612–618.

5. Lam S.K.H., Clem. J.R., Yang W. A nanoscale SQUID operating at high magnetic fields systems // Nanotechnology. 2011. V. 22. № 45. P. 455501–455505.

6. Corrosion resistance of the substrates for the cryogenic gyroscope and electrodeposition of the superconductive niobium coatings / Dubrovskiy A.R. et al. // Journal of Physics: Conf. Series. 2017. Vol. 875. P. 012008.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДИОКСИД ЦИРКОНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ С ДОБАВЛЕНИЕМ СУБМИКРОННОГО ПОРОШКА ОКСИДА ИТТРИЯ

Панасова Г.В.

Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Московский авиационный институт, galinapanasova1@gmail.com

Микродуговое оксидирование (МДО) является перспективным методом получения керамических покрытий из диоксида циркония. Проводят исследования МДО циркониевых сплавов для получения биосовместимых покрытий имплантов, для защиты от коррозии ТВЭЛов ядерных энергетических реакторов, для получения теплозащитных покрытий [1]. Для МДО-покрытий характерна слоистая структура, содержащая тонкий барьерный слой, основной оксидный слой и верхний слой, который также содержит элементы компонентов электролита [2]. Такая структура способствует низкой теплопроводности покрытия. Она может достигать 0,2 Вт/м*К для МДО-покрытий из диоксида циркония, что делает их перспективными для использования в качестве теплозащитных слоев [1, 3]. Стабилизация тетрагональной фазы в МДО покрытии позволяет улучшить его функциональные свойства. Было показано, что МДО в электролите-суспензии с добавками нанопорошка оксида иттрия позволяет получать диоксид циркониевые покрытия тетрагональной модификации [4].

Однако применение нанопорошков достаточно дорого и требует дополнительных операций для приготовления электролита с целью предотвращения слипания наночастиц в конгломераты. Субмикронные порошки дешевле и менее склонны к конгломерации.

В этой работе исследована структура диоксид циркониевых покрытий, получаемых микродуговым оксидированием с добавлением в электролит субмикронного порошка оксида иттрия.

МДО-покрытия формировали на сегментах сплава Э110 (Zr – 99%, Nb – 1%) в водном растворе гипофосфита натрия (5 г/л) и жидкого стекла (9 г/л) с добавкой субмикронного порошка оксида иттрия в количестве 6 г/л. Процесс проводили в анодно-катодном режиме с соотношением токов 1:1 и средних плотностях тока 20, 30 и 40 А/дм^2.

Размер частиц порошка в электролите контролировали с использованием метода динамического рассеяния света. Толщины покрытий оценивали с помощью вихретокового толщиномера и на поперечном шлифе. Морфологию и состав поверхностного слоя покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 600 с системой рентгеновского микроанализа TRIDENT XM 4. Рентгеноструктурный анализ покрытий проводили в медном $\lambda_{K\alpha1,2}$ излучении на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical. Фазы идентифицировали по базе данных ICDDPDF-2. Площадь поверхности порошка оксида иттрия измеряли с помощью многоточечного метода БЭТ на быстродействующем анализаторе газов Quantachrome NOVA.

В результате исследования толщина покрытий составляет ~ 40 мкм для покрытия №1 (20 А/дм^2), ~ 113 мкм для покрытия №2 (30 А/дм^2) и ~ 170 мкм для покрытия №3 (40 А/дм^2). Все покрытия характеризуются типичной для диоксид циркониевых покрытий структурой из двух типов областей: кратерной и глобулярной. Рентгеноструктурный анализ показал, что с увеличением плотности тока возрастает и содержание тетрагональной фазы диоксида циркония. Так в покрытии №1 66% тетрагональной фазы (рисунок 1), а в покрытии №2 уже 97% (рисунок 2).

Показано, что субмикронные порошковые добавки в электролите также приводят к стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония. Увеличение плотности тока приводит к

преимущественному содержанию тетрагональной фазы диоксида циркония в покрытиях МДО. Шероховатость покрытий МДО, полученных в электролите-суспензии с добавками субмикронного порошка оксида иттрия ниже, чем для электролита с добавками наночастиц.

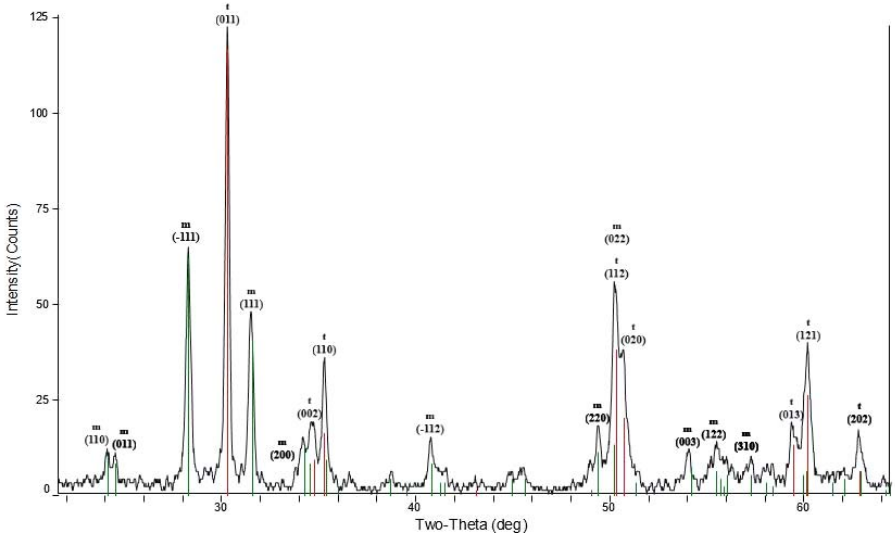


Рис. 1. Дифрактограмма покрытия №1

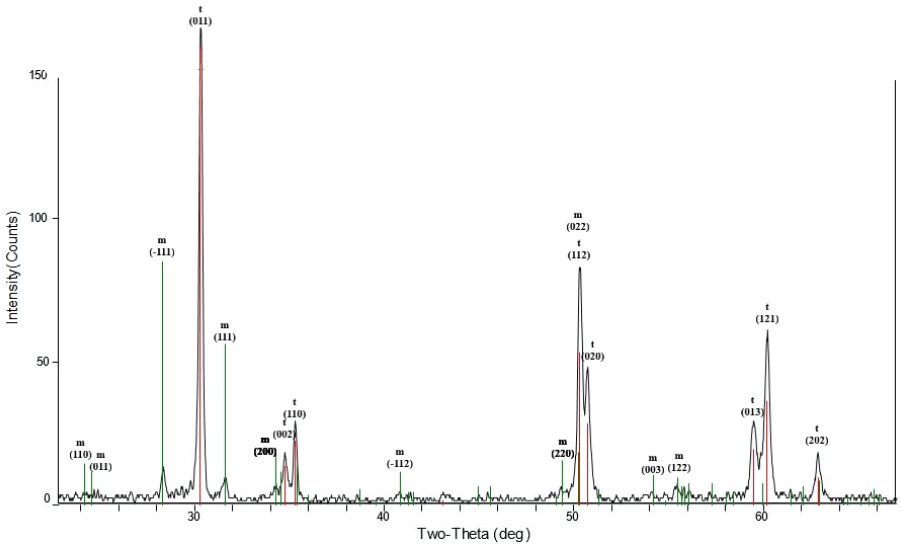


Рис. 2. Дифрактограмма покрытия №2

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность за помощь в выполнении работы и консультации к.т.н. Савушкиной С.В., Кондрацкому И.О.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК 524.2017.8.

Список использованных источников:

1. Apelfeld A.V., Borisov A.M., Krit B.L., Ludin V.B., Polyansky M.N., Romanovsky E.A., Savushkina S.V., Suminov I.V., Tkachenko N.V., Vinogradov A.V., Vostrikov V.G.// Surf. Coat. Technol. V. 269. 2015. P. 279–285

2. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т. II. М.: Техносфера, 2011. 512 с.

3. Савушкина С.В. //Приборы. №12 (210). 2017. С. 56-63

4. A.V. Apelfeld, A.A. Ashmarin, A.M. Borisov, A.V. Vinogradov, S.V. Savushkina, E.A. Shmytkova, Surf. Coat. Technol. 328 (2017) 513–517.

3-D УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С ПИРЕНОВЫМИ И КУМАРИНОВЫМИ ЛИНКЕРАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

Поляков М.С.

Россия, Новосибирск, ИНХ СО РАН, maxpol@niic.nsc.ru

Создание трёхмерных углеродных структур с контролируемой плотностью и архитектурой является одной из основных фундаментальных задач нанотехнологии, а также является важным шагом для создания функциональных углеродных материалов нового поколения на основе углерода.

Мы предполагаем, что ковалентная сшивка углеродных нанотрубок с помощью полиароматических молекул-линкеров приведёт к получению 3D-наноуглеродных материалов, что окажет существенное влияние на их свойства: растворимость, электропроводность, площадь удельной поверхности, пористость, адсорбционно-резистивные сенсорные свойства.

В качестве молекул-линкеров были использованы производные пирена и кумарина. Выбор линкеров обусловлен их ароматической природой, что обеспечивает «жёсткость» молекулы, различным размером их остова, что позволит получить материал с различной пористостью, и хорошей растворимостью в органических растворителях.

На основе одностенных углеродных нанотрубок были получены 3D-структуры с пиреном и кумарином. К УНТ, модифицированных азидными группами, путём пришивки молекул-линкеров. Ковалентное присоединение молекул-линкеров осуществлялось по реакции click-chemistry между ацетиленидной группой пирена или кумарина и азидными группами УНТ.

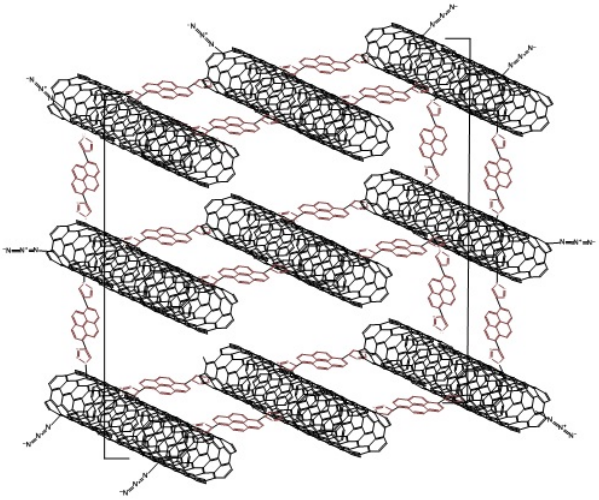


Рис. 1. Схема 3D-структуры на основе УНТ и молекул кумарина.

Для сравнения свойств дополнительно были получены гибридные материалы с помощью нековалентной функционализации поверхности углеродных нанотрубок молекулами пирена и кумарина. Методика получения заключается в добавлении раствора пирена или кумарина к суспензии углеродных нанотрубок (1 мг УНТ в 1 мл ДМФА) при постоянном перемешивании.

Была изучена пористость, площадь удельной поверхности, адсорбция CO_2 полученных материалов, их электропроводность и адсорбционно-резистивные сенсорные свойства на NH_3 концентрацией 10-50 ppm.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №18-33-00029 «Структурные и функциональные свойства 3D-материалов на основе углеродных нанотрубок» и частичной финансовой поддержке ФАНО России. Автор благодарит научного руководителя д.х.н. Т.В. Басову и м.н.с. Д.Д. Клямер.

ПОЛУЧЕНИЕ МАКРОСЛОЙНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗЫ СОСТАВА TI-AL-C НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

Прокопец А.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», frau.london2013@yandex.ru

К новому перспективному классу конструкционных материалов относятся металло-интерметаллидные слоистые композиционные материалы, представляющие собой многослойную композицию с чередующимися слоями металла, интерметаллида или керамики [1,2]. Специфические свойства этого класса композиционных материалов делают их привлекательными для применения во многих областях, а методы создания данных материалов позволяют использовать новые технологии, расширяя функциональные возможности слоистых композиционных материалов (СКМ) и область их применения. Структура СКМ состоит из набора чередующихся двумерных армирующих компонентов – слоев, металла и интерметаллида или керамики, жестко связанных между собой по всей поверхности. Такие композиты являются однонаправленными, т. е. свойства отличаются в зависимости от направления приложения нагрузки.

К перспективным методам получения СКМ относится метод свободного СВС-сжатия, сущность которого заключается в высокотемпературном сдвиговом деформировании синтезированных материалов под действием постоянного невысокого давления (10-50 МПа) в условиях одноосного сжатия. Используя особенности процесса СВС и последующего пластического деформирования, становится возможным эффективно управлять структурой и составом синтезируемых материалов [3,4].

В настоящей работе для получения СКМ на титановом сплаве были использованы материалы на основе MAX-фазы состава Ti-Al-C. Подобно металлам эти материалы, показывают высокую тепловую и электрическую проводимость, а также достаточно высокую стойкость к тепловым ударам. Подобно керамики они обладают высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и превосходной жаростойкостью [5]. На основе проведенных экспериментальных исследований установлены наиболее благоприятные условия протекания процесса горения и последующего высокотемпературного деформирования, получены слоистые композиционные материалы на титановой подложке, изучены особенности их строения, установлены размеры диффузионных зон в зависимости от технологических параметров процесса свободного СВС-сжатия.

Автор выражает огромную благодарность к.т.н. Бажину П.М. (ИСМАН) за помощь в проведении работы.

Работа выполнена по гранту РФФИ №17-48-500553 р_а.

Список литературы:

1. Зелепугин С. А. Синтез металло-интерметаллидного слоистого композиционного материала системы Ti-$TiAl_3$ различными методами. М.: ВИАМ, 2016. 9 с.

2. Насакина Е.О., Баикин А.С., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Федюк И.М., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Клименко С.А. Получение слоистых композиционных материалов с эпф медицинского назначения. В сборнике: Металлургия: технологии, инновации, качество труды XX Международной научно-практической конференции: в 2 частях. 2017. С. 293-295.

3. Stolin A. M., Vrel D., Galyshev S. N., Hendaoui A., Bazhin P. M. and Sytschev A. E. Hot Forging of MAX Compounds SHS-Produced in the Ti-Al-C System. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol. 18, No. 3, 2009, pp. 194-199.

4. Галышев С.Н., Бажин П.М., Столин А.М., Сычев А.Е. Синтез металлокерамики на основе Ti-Al-C в условиях свободного СВС-сжатия // Перспективные материалы - 2010.- №2.- С. 81-86.

5. Barsoum M.W. The MAX Phases and Their Properties, in Ceramics Science and Technology. Wiley-VCH, 2010. V. 2. P. 299–345.

СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА

Радюк А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, vkalita@imet.ac.ru

Введение.

Система имплантат - костная ткань, сложный вариант композиционного материала, граница раздела в котором формируется при врастании новой костной ткани в поверхность имплантата. Поверхность имплантата формируют с одновременным учетом многих факторов в области механики нагружения, плазменного напыления и медицины. Имплантаты чаще формируют из титана (Ti), он биоинертен, имеет небольшой удельный вес. Проблемы использования Ti связаны с десятикратной разницей модуля упругости Ti и костной ткани и отсутствием между ними прочной химической связи. Пористые плазменные покрытия имеют промежуточный модуль упругости от ¼ до 1/25 от модуля упругости Ti и развитую поверхность. Такое покрытие формируют из Ti или ГА, или Ti и ГА. Требования к структуре ГА покрытия не определены окончательно, несмотря на 30 летние исследования. ГА покрытие должно быть плотным и прочным и одновременно иметь пористость в поверхностном слое. Вопрос с формированием пористости в покрытии не решен и механическая нагрузка передается через ГА покрытие. Авторы предложили ТКП Ti покрытия в виде гребней и впадин. Напыление ГА покрытия на ТКП Ti покрытие позволяет получать композиционное биоактивное ТКП Ti - ГА покрытие. Проблема стабильности ГА покрытия в живом организме существует, и она очень важна. Неравновесные ТКФ, ТТКФ и аморфная фазы в покрытии имеют высокие скорости растворения в живом организме, что снижает прочность соединения имплантата с костной тканью. Цель настоящего исследования заключается в установлении структуры и фазового состава ГА покрытия при напылении на Ti подложки с начальной температурой 20°С и 550°С.

Материалы и методика эксперимента

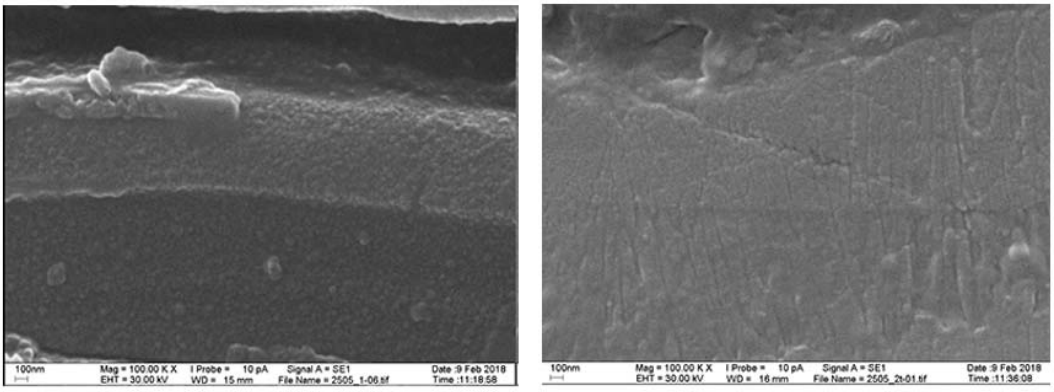
Для напыления покрытий использовали ГА порошок с размером частиц 25-63мкм собственного лабораторного изготовления. Покрытия формировали на универсальной плазменной установке УПУ-3д с двумя плазмотронами РП-6 и ПП-25. Покрытия формировали на подложках: 4×30×120мм из Ti, 8×100×100 мм из Al и 1×120×120 мм из стали.

Дистанции напыления были: 95, 118 и 150 мм. Часть подложек перед напылением подогревали до 550°С в муфельной печи. Шлифы поперечных сечений покрытий изготовляли по традиционной технологии. Для рентгеновского исследования и ДСК покрытия измельчали.

Результаты.

КИМ в процессе напыления изменялся в пределах от 65% до 85%. Макроструктура покрытий была плотная, состоящая преимущественно из дискообразных частиц толщиной до 6 мкм.

Напылённые частицы покрытия имели «белую» и «серую» окраску. Средняя толщина серых частиц при напылении без подогрева подложки равна 2,5 мкм, а белых 4,3 мкм. Можно предположить, что серые и белые частицы это две части одной частицы. В этом случае средняя суммарная толщина частиц равна 6,8 мкм. При напылении на подогретую до 550°С подложку толщина серых частиц равна 2,2 мкм, белых 4,1 мкм. Их средняя суммарная толщина равна 6,3 мкм.



Подложка 20°С **Подложка 550°С**

Рис.1. Микроструктура ГА покрытий напылённых на подложки с температурой, 20 °С и 550 °С.

Содержание серых частиц, при напылении на подложку без предварительного подогрева равна 64%, а для образца с исходной температурой подложки 550°С равна 36%. Детали микро- и субструктуры ГА покрытий анализировали SEM. В структуре покрытия напыленного на подложку с начальной температурой 20°С обнаружили округлые объекты с размером менее 100 нм (Рис.1). В структуре покрытия напыленного на подложку с начальной температурой 550°С обнаружили

дендриты с шириной 100 нм с ориентаций перпендикулярно поверхности теплоотвода (Рис.1). Последующие напыленные частицы в покрытии наследовали дендриты нижележащей частицы.

Содержание ГА в покрытии уменьшается с увеличением дистанции напыления с 95 до 150 мм в связи с частичным разложением ГА фазы на α-ТКФ, ТТКФ, оксид кальция и потерей гидроксильной группы при напылении на не подогретые подложки. Содержание ГА фазы при напылении на дистанции 118 мм было средним между содержанием ГА фазы на дистанции 95 и 150 мм. Соотношение содержания между α-ТКФ и ТТКФ фазами зависит от дистанции напыления и начальной температуры подложки. Максимальная дистанция напыления в 150 мм, и не подогретая подложка видимо определяют формирование неравновесного состояния частиц в покрытии, содержание этих фаз равно 30,1%α–ТКФ и 5,5%ТТКФ. При уменьшении дистанции до 95мм содержание высокотемпературной α–ТКФ фазы снижается в 2 раза, ТТКФ фазы увеличивается в 2 раза. Фазовый состав покрытия стремиться к равновесному состоянию под действием тепловых потоков от плазмы, подложки и напыляемых частиц. При напылении на предварительно подогретую до 550ºС подложку формируется более равновесное состояние ГА покрытия. α-ТКФ фаза не фиксируется, содержание ТТКФ фазы повышается в 1,5 раза.

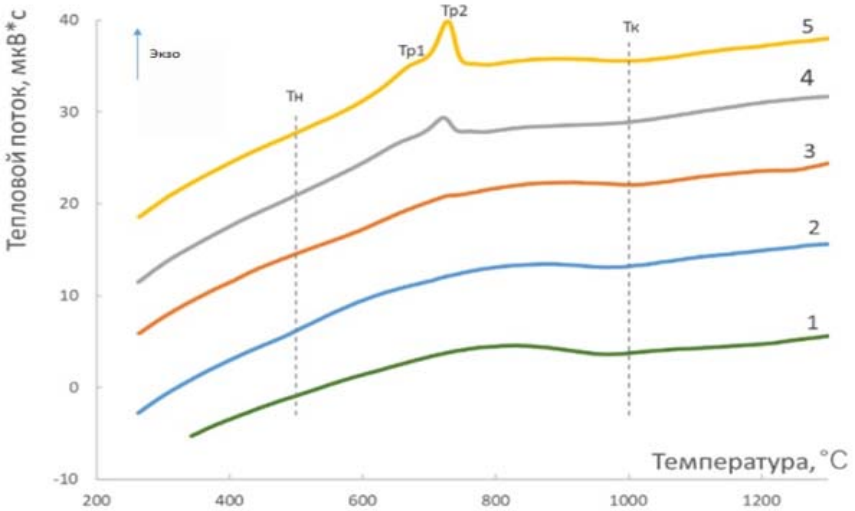


Рис.2. DTA диаграммы ГА покрытий и порошков: 1- порошок, 2- порошок для напыления, 3- покрытие, дистанция напыления 95 мм, исходная температура подложки 550ºС, 4- покрытие, дистанция напыления 95 мм, исходная температура подложки 20ºС, 5- покрытие, дистанция напыления 150мм, исходная температура подложки 20ºС.

Порошок, полученный при синтезе ГА, после термической обработки 400ºС, образец №1, и порошок для напыления, образец №2, имеют небольшой тепловой эффект в температурном интервале 500-1000ºС на DTA кривых (Рис.1 кривые 1 и 2). Аналогичный тепловой эффект для покрытия есть у образца №3, напылённого на подложку с исходной температурой 550ºС, но этот образец имеет дополнительно отметку от пика выделения тепла при температуре 723ºС. Для образцов 4 и 5 напыленных на подложки без предварительного подогрева наблюдали два пика от выделения тепла. Первый пик при 679 и 690°С и второй пик при 720 и 727°С. Величина теплового эффекта повышается с увеличением дистанции напыления с 95 мм до 150 мм видимо из-за уменьшения теплового воздействия плазмы на покрытие. Температуры начала перехода неравновесной фазы в равновесное состояние, T_x, для этих двух образцов равны 615 и 618°С. Эта температура T_x для 3 образца имеет более высокое значение, T_x= 685°С.

Заключение.

1. Неравновесность фазового состава ГА покрытия при исходной температуре подложки 20ºС повышается при увеличении дистанции напыления с 95 до 150 мм, размер кристаллитов уменьшается с 21 до 12 нм. Содержание гидроксиапатита уменьшается с 72 до 61%, ТТКФ с 10 до 5%, увеличивается содержание α–ТКФ с 17 до 30%. α –ТКФ фаза не фиксируется при напылении покрытия на подложку с исходной температурой 550ºС при дистанции напыления 95 мм, содержание ТТКФ увеличивается в 2 раза, размер кристаллитов достигает 36 нм при их размере в напыляемом порошке 66 нм.

2. Покрытие при исходной температуре подложки 20ºС имеет неравновесное нано структурное состояние, которое переходит в более равновесное состояние с выделением тепла при температурах 615-727ºС в исследованиях DTA. Покрытие напыленное на подогретую до 550ºС подложку имеет дендритную микроструктуру, не имеющую теплового эффекта при нагреве в исследованиях DTA.

3.Систематизированы известные литературные данные по удельной энтальпии плазменного потока при напылении покрытий гидроксиапатита. Отношение удельной энтальпии к среднему линейному размеру напыляемой частицы, определяет возможность ее нагрева в плазменном потоке до определенной температуры.

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.

Работа выполнена за счёт финансирования проекта № 18-29-11009 мк.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ШТАМПОВЫХ СТАЛЕЙ ГОРЯЧЕГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ Х12МФ И 5ХНМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ МЕТОДОМ

Романов Д. А.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, romanov_da@physics.sibsiu.ru

Электровзрывным методом на инструментальной штамповой стали Х12МФ и 5ХНМ сформирован модифицированный слой. Выполнены физико-механические (определены твердость и модуль Юнга) испытания. Выявлено увеличение микротвердости модифицированного слоя стали 5ХНМ более чем в 2 раза и стали Х12МФ в ≈4 раза по отношению к стали в исходном состоянии. Показано, что основными физическими причинами повышения механических свойств материала являются: в стали 5ХНМ формирование закалочной структуры, упрочненной частицами карбида железа и карбида титана; в стали Х12МФ – наличие частиц второй фазы, вносимых в материал при электровзрывном легировании.

Результаты исследования твердости и модуля Юнга модифицированного слоя стали 5ХНМ и Х12МФ. Исследование твердости модифицированного слоя стали осуществляли вдоль прямых, проведенных параллельно поверхности модифицирования и границы раздела «модифицированный слой / зона термического влияния», и расположенных на расстоянии 14 мкм от них. Анализируя результаты можно отметить, во-первых, кратное (в 2 и 4 раза) превышение твердости модифицированного слоя над твердостью стали 5ХНМ и Х12МФ в исходном состоянии, и, во-вторых, высокий уровень неоднородности модифицированного слоя по твердости, что особенно характерно для слоя, расположенного вблизи поверхности модифицирования.

Модифицирование стали 5ХНМ способствует снижению в ≈1,2 раза коэффициента износа (увеличение износостойкости) и увеличению (в ≈1,25 раза) коэффициента трения. В стали Х12МФ выявляется снижение в ≈50 раз коэффициента износа (увеличение износостойкости) и в ≈1,1 раза коэффициента трения. Выполненные испытания стали 5ХНМ и Х12МФ, модифицированных электровзрывным методом, выявили повышение микротвердости и износостойкости материала, что обусловлены, очевидно, изменением структуры и фазового состава модифицированного слоя стали.

Исследования модифицированного слоя стали 5ХНМ, выполненные методами дифракционной электронной микроскопии, выявили закалочную структуру, представленную пластинчатым (двойниковым) и пакетным (реечным) мартенситом. В объеме кристаллов мартенсита обнаруживается дислокационная субструктура в виде многослойных сеток. Скалярная плотность дислокаций превышает значение 10^{10} см$^{-2}$, что характерно для закаленной стали. Исследование фазового состава модифицированного слоя стали выявили присутствие в кристаллах мартенсита частиц пластинчатой (игольчатой) формы, которые являются, очевидно, частицами карбида железа (цементит). Можно предположить, что частицы цементита сформировались в результате «самоотпуска» стали, т.е. отпуска, протекающего в процессе охлаждения стали ниже температуры начала мартенситного превращения. Наряду с частицами цементита в структуре модифицированного слоя стали 5ХНМ обнаружены частицы, имеющие округлую форму и располагающиеся в структуре хаотически, либо формирующие небольшие (по 3-5 частиц) скопления. Размеры таких частиц изменяются в пределах от 25 нм до 40 нм. Можно предположить, что данные частицы были внесены в поверхностный слой стали при электровзрывном модифицировании и, следовательно, являются частицами карбида титана. Таким образом, модифицирование стали 5ХНМ электровзрывным методом сопровождается формированием мартенситной структуры пакетной и пластинчатой

морфологии. Упрочняющей фазой модифицированного слоя являются наноразмерные частицы карбидов железа и титана. Исследования модифицированного слоя стали Х12МФ, выполненные методами дифракционной электронной микроскопии, выявили структуру перлита преимущественно пластинчатой морфологии. В ферритной составляющей колоний перлита обнаруживается дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций или дислокационных сеток. Скалярная плотность дислокаций модифицированного слоя составляет $3{,}6 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60032 мол_а_дк «Физико-технические основы формирования структурно-фазовых состояний и свойств беспористых многофункциональных покрытий с низким коэффициентом трения методами электровзрывного напыления и последующей электронно-пучковой обработки» и при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-1118.2017.2.

Выражение благодарности. Автор тезисов благодарит научного консультанта доктора технических наук, доцента Будовских Евгения Александровича.

УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА С ПОМОЩЬЮ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Ромашевский С.А.

Россия, ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, sa.romashevskiy@gmail.com

Создание многофункциональных поверхностей с заданными свойствами актуально для будущего развития ведущих мировых отраслей, включая энергетический сектор, полупроводниковую промышленность и биомедицинские технологии. В частности, большой интерес представляют функциональные поверхности с улучшенными прочностными характеристиками.

Среди различных способов модификации поверхностей в последнее время большое распространение получил способ фемтосекундной лазерной обработки, эффективность практического использования которого обусловлена исключительно короткой длительностью импульса (~100 фс, 1 фс = 10^{-15} с) и высокой интенсивностью лазерного излучения (10^{12}—10^{17} Вт/см^2) при его фокусировке. За последние несколько лет фемтосекундная лазерная поверхностная обработка твердотельных материалов зарекомендовала себя как эффективная, прецизионная и высокопроизводительная технология (до 500 м/с) создания огромного разнообразия модифицированных поверхностей, не требующая специальных масок и особых помещений («чистых комнат»). Кроме того, данная технология практически индифферентна к типу обрабатываемого материала – обрабатывать можно практические любые материалы, включая металлы, полупроводники, диэлектрики и различные их сплавы, в числе которых как массивные материалы, так и многослойные тонкопленочные структуры (толщина слоев 5–100 нм).

В настоящее время технология упрочнения поверхностных слоев материалов с помощью нано- и фемтосекундных лазерных импульсов активно развивается. Однако подавляющее число работ направлено на упрочнение различных металлов, полупроводников и технологических сплавов. Что касается аллотропных форм углерода, например, графита, то здесь представлено большое количество экспериментальных результатов по синтезу алмазоподобных пленок, однако практически отсутствуют работы по измерению механических свойств данных материалов.

Алмазоподобные углеродные пленки, благодаря своей высокой механической прочности, химической инертности и прозрачности в оптическом диапазоне, могут быть использованы в качестве защитных покрытий оптических элементов и стекол, магнитных запоминающих устройств, автомобильных запчастей и биомедицинских устройств [1, 2]. Покрытие имплантов и протезов (коленные и тазобедренный суставы) защитной биосовместимой алмазоподобной углеродной пленкой могло бы существенно снизить износ подвижных частей, решить проблему коррозии и биологического отторжения инородного объекта, и таким образом, продлить срок их службы [3].

В данной работе представлены экспериментальные результаты об упрочнении поверхностного слоя поликристаллического графита методом фемтосекундной лазерной обработки. Функциональные поверхности графита были изготовлены при облучении фемтосекундными лазерными импульсами с интенсивностью ~10^{17} Вт/см^2 исходной поверхности поликристаллического графита в вакууме. Данные о морфологии модифицированной и исходной поверхностей, а также их фазовом составе и значении микротвердости были получены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ),

комбинационного рамановского рассеяния (КРС) и наноиндентирования, соответственно. На спектрах КРС, измеренных на длине волны 257 нм, присутствуют линии, указывающие на наличие в модифицированном лазерным излучением слое фазы аморфного углерода, содержащей атомы углерода с sp^3-гибридизацией, а также островковой нанокристаллической алмазной пленки. Согласно данным наноиндентирования, микротвердость модифицированной функциональной поверхности увеличивается в среднем в 16 раз по сравнению с исходной поверхностью поликристаллического графита, а модуль упругости возрастает примерно в 3.4 раза [4].

Автор выражает благодарность сотрудникам ОИВТ РАН Пронкину А.А., Ашиткову С.И. и Агранату М.Б.

1. Robertson, J., Mater. Sci. Eng., R, 2002, vol. 37, p. 129.

2. Yasumaru, N., Miyazaki, K., Kiuchi, J., and Sentoku, E., Diamond Relat. Mater., 2011, vol. 20, no. 4, p. 542.

3. Loir, A.-S., Garrelie, F., Donnet, C., Subtil, J.-L., Belin, M., Forest, B., Rogemond, F., and Laporte, P., Appl. Surf. Sci., 2005, vol. 247, no. 1–4, p. 225.

4. Romashevskiy S.A., Pronkin A.A., Ashitkov S.I., and Agranat M.B., High Temperature, 2018, DOI: 10.1134/S0018151X18040235.

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Семилетов А.М.

Россия, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН, semal1990@mail.ru

Явление супергидрофобности (СГФ), известное как «эффект лотоса», широко распространено в живой природе. Этот эффект заключается в том, что при контакте с СГФ поверхностью капля воды принимает шарообразную форму, и при небольшом наклоне поверхности капля воды скатывается, захватывая при движении загрязнения. Получение СГФ покрытий важно для практического применения, поскольку позволяет создавать защитные покрытия с антикоррозионными свойствами. Получение СГФ поверхностей включает две стадии: формирование поверхности с микроструктурной шероховатостью, а затем модифицирование этой поверхности с использованием гидрофобизирующих агентов.

В настоящей работе предложен простой и доступный способ получения СГФ покрытий на поверхности Al с использованием стеариновой кислоты и триалкоксисиланов. Установлена способность винилтриметоксисилана и октилтриметоксисилана стабилизировать ГФ состояние поверхности Al сплава. Показана принципиальная возможность его защиты от атмосферной коррозии модифицированием его поверхности СГФ покрытиями. Коррозионные испытания в условиях солевого тумана показали, что СГФ пленки обладают высокой защитной способностью, а время до появления первого коррозионного поражения $\tau_{кор}$ на Al возрастает с 2 до 80 ч. Методами РФЭС и эллипсометрии проведена оценка толщин слоев получаемых СГФ покрытий.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецову.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ *IN VITRO* СПЛАВА $TiNb_{20}Ta_{10}Zr_5$

Сергиенко К.В.

Росссия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shulf@yandex.ru

Введение. На сегодняшний день известно множество биосовместимых металлических, керамических и композиционных материалов, однако поиск более функциональных и безопасных материалов продолжается, что постепенно открывает новые возможности лечения и следственно улучшения качества жизни пациентов. Современной группой материалов для сосудистых имплантатов является сплавы с ЭПФ и сверхэластичности. Основным её представителем можно назвать никелид титана. Однако данный сплав имеет явный недостаток в виде высокого содержания потенциально токсичного и аллергенного металла – никеля. В качестве альтернативного материала, создан безникелевый титановый сплав. Несмотря на достойные механические свойства,

биосовместимость данного сплава с клетками и тканями человека не изучалась. Целью работы является исследование биосовместимости сплава $TiNb_{20}Ta_{10}Zr_5$ с помощью клеточных культур.

Материалы и методики. Объектом исследования были пластинки из Ti, NiTi и $TiNb_{20}Ta_{10}Zr_5$ размерами 20 х 20 х 1 мм. Для исследования in vitro в качестве клеточных моделей использовали культуру клеток человеческой нейробластомы SH-SY5Y. На поверхность образцов помещали клетки в концентрации 104 кл/см2, в объеме 3 мл на чашку. Культивирование клеток на образцах проводили в течение 3 суток. Для определения количества живых/не живых клеток использовали окраснуклеток флуоресцентными красителями Hoechst 33342 (Sigma, USA) – 2 мкг/мл и йодидом пропидия (Sigma, USA) – 2 мкг/мл. Первый краситель окрашивает все клетки, для их идентификации. Второй – только мертвые, так как его скорость окраски значительно ниже при целой плазматической мембране. После проводили микроскопический анализ образцов с использованием имидж-системы на базе Leica DMI6000 (Leica, Germany). Для анализа подсчитывали не менее 500 клеток на поверхности образца.

Результаты. Число нежизнеспособных клеток для Ti, NiTi, $TiNb_{20}Ta_{10}Zr_5$ составляло 3,9%, 5,5% и 1,9%, соответственно. Таким образом, при культивировании клеток на сплаве TiNbTaZr наблюдается наименьшее количество нежизнеспособных клеток, при чем разница с NiTi составляет почти три раза.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов чл.-корр. А.Г. Колмакову и к.т.н. Севостьянову М.А.

Работа выполнена при поддержке при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы:

1. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. 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

2. Mechanical properties of nanostructured nitinol/chitosan composite material Sevost'Yanov M.A., Fedotov A.Y., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Barinov S.M., Goncharenko B.A., Komlev V.S., Baikin A.S., Sergienko K.V., Teterina A.Y., Nasakina E.O., Leonova Y.O., Leonov A.V. Inorganic Materials: Applied Research. 2014. Т. 5. № 4. С. 344-346.

3. Corrosion resistance of a nanostructural nitinol Nasakina E.O., Sevostyanov M.A., Leonov A.V., Baikin A.S., Sergienko K.V., Kolmakov A.G. В сборнике: Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума “Новые материалы и технологии” Под общей редакцией К.А. Солнцева. 2015. С. 477-481.

4. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биодеградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 43-46.

5. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Смирнов М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mexfexpex@gmail.com

В настоящее время идет активное развитие рынка аддитивных технологий (АТ), так как они являются перспективными и эффективными методами получения изделий из различных материалов без последующей механической обработки. Наибольший интерес с точки зрения прямого получения конечного изделия из металлического порошка на данный момент представляет технология селективного лазерного плавления SLM (Selective Laser Melting) [1]. Основным принципом является послойное сплавление металлического порошка при помощи лазерного луча, согласно заранее разработанной трехмерной модели. Данный метод обладает такими важными преимуществами как

получение функциональных частей и инструментов со сложной (уникальной) геометрической формой из металлических или керамических порошков без промежуточных этапов, а также возможность изготавливать беспористые детали (до 100% плотности), которые не могут быть получены традиционными методами [2,3].

На сегодняшний день большинство деталей, работающих в условиях высоких напряжений и температур, например, для лопаток соплового аппарата авиационных газовых турбин и других деталей с рабочей температурой до 1100°С, изготавливаются из жаропрочных сплавов на основе никеля (литые, деформируемые), а для менее высоких температур из жаропрочные аустенитных сталей. Сокращение области твердых растворов при понижении температуры и образование из них химических соединений при соответствующей термической обработке позволяет получать кобальтовые сплавы с высокодисперсной гетерогенной структурой [4]. Использование технологии SLM позволит значительно сократить производственный цикл, тем самым уменьшив конечную стоимость изготавливаемого изделия.

Целью данной работы являлось исследование исходных жаропрочных порошков и подбор оптимальных технологических параметров для получения жаропрочных образцов методом селективного лазерного плавления для последующего изучения их механических свойств и производства жаропрочных изделий.

Основными требованиями к исходному жаропрочному порошку являются его сферичность и отсутствие примесей. Варьируемыми технологическими параметрами процесса являются стратегия и скорость сканирования, мощность лазера и расстояние между треками. По результатам проведенных исследований были выбраны оптимальные технологические параметры процесса СЛП, обеспечивающие удовлетворительный уровень механических свойств полученных образцов.

Автор выражает благодарность научному руководителю, чл.-корр. РАН Колмакову А.Г., а также к.т.н. Севостьянову М.А.

1. M. Michalak et.al. Manufacturing of powders by the method of metal spraying from the liquid phase. Interdisciplinary Journal of Engineering Sciences, Vol.IV, No.1 (2016)

2. E.Yasa и J.Kruth, «Application of laser re-melting on selective laser melting parts,» Advances in Production Engineering & Management, т. 4, № 6, pp. 259-270, 2011.

3. T. Kurzynowski, E. Chlebusa и etc., «Parameters in Selective Laser Melting for processing metallic powders,» San Francisco, California, USA, January 21, 2012.

4. M.A Smirnov, M.A Kaplan, M.A Sevostyanov. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 347 (2018).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОЙ СИСТЕМЫ НАПЫЛЕНИЯ И ИХ ОПТИМИЗАЦИЯ НА ПРИМЕРЕ НАНЕСЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ИЗ ТИТАНА

Сударчикова М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, bloodymaria@list.ru

На сегодняшний день в медицине применяется множество сплавов и металлов в качестве имплантируемых материалов. Однако одним из самых выдающихся является сплав из никелида титана. Нитинольные сплавы обладают двумя тесно связанными и уникальными свойствами: эффект памяти формы(МСП) и сверхэластичность (SE, называемая псевдоупругостью, PE), а также они подчиняются закону запаздыванию, который наблюдается в тканях живых организмов [1-4].

Недостатком материала является наличие в объеме и на поверхности сплава ионов никеля, токсичного для организма (вызывает аллергические реакции, оказывает концерогенное и мутагенное воздействие, повреждение ДНК, РНК, возникновение кислородных радикалов и так далее), контактирующего с физиологическими тканями и жидкостями [3,4]. Более того, протекание коррозионного процесса в агрессивных (в т.ч. биологических) средах может приводить к нарушению функционирования изделий из никелида титана как в результате разрушения, так и ухудшения физико-механических характеристик из-за изменения химического состава поверхности [3,4,5].

В связи с этим был создан барьер из титана, обладающий высокой коррозионной стойкостью, высокой биологической совместимостью и гальваническим подобием никелиду титана и обеспечивающий повышение комплекса физико-механических характеристик, обладает схожим

коэффициентом теплового расширения [5,6,7]. Однако была выявлена неравномерность распределения титана по поверхности образцов, что может повлечь за собой ухудшение механических свойств и преждевременное коррозионное разрушение. Поэтому возникла необходимость в выявлении оптимальных параметров магнетронного распыления для точного прогнозирования качества и толщины поверхностного слоя.

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров магнетронной системы, включающих в себя время и дистанцию напыления на характер распределения материала покрытия на поверхности подложки образца.

Для получения композиционного материала использовались в качестве массивных подложек 5 образцов диаметром 60 мм из стали 20кп, которая экономически более выгодна для исследования влияния параметров и отработки режимов. В качестве материала поверхностного металлического слоя использовался титан чистотой 99,6 ат. %. Формирование одномерных композитов «подложка – переходный слой – поверхностный слой» проводилось на высоковакуумной многофункциональной системе напыления с использованием метода магнетронного распыления на постоянном токе (~ 860 мА) в газовой среде аргона при рабочем и остаточном давлении ~ 0,4 и 4х10-4 Па и при напряжении ~ 400 В.

Для исследования влияния значения расстояния между мишенью и подложкой и времени распыления на химический состав поверхности образца прибегли к использованию АЭС. Точки анализа на поверхности образца, обращенной к распыляемому потоку, располагались в произвольном порядке так, чтобы были охвачены и середина, и края поверхности. На основе полученных данных была создана 3D модель распределения различной толщины слоя по поверхности образцов, а также выявлены этому причины, что позволило спрогнозировать и оптимизировать процесс магнетронного распыления титана на постоянном токе.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов научному руководителю д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову и к.т.н. Насакиной Е.О.

Литература:

1. Гюнтер В.Э. и соавт. Имплантаты с памятью формы в медицине. Northampton, Massachussetts, USA: STT, 2002. – 234 с.

2. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд–во МИЦ, 2006. – 296 с.

3. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.

4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Демин К.Ю., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Использование способа ионно-атомного осаждения для создания одномерных композитов // Материаловедение, 2015, № 1, с. 47-51

5. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it// Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.

6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457

7. Насакина Е.О., Ковалева Е.Д., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Микротвердость наноструктурного композиционного материала // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. – № 3, том 81. – С. 23 – 26.

ДЕГРАДАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ГАЛЛИЯ В СИСТЕМЕ Ga–MoO3

Суровая В.Э.

Россия, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, sur.vik@mail.ru

Галлий, оксид молибдена (VI) и материалы на их основе благодаря комплексу положительных свойств широко применяются в различных областях науки, техники, промышленности и, как следствие, привлекают внимание исследователей различного профиля. Практическая ценность, а также отсутствие информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на термостимулированные процессы в гетерогенных системах галлий–оксид молибдена (VI)

обусловливают необходимость комплексного изучения свойств индивидуальных и двухслойных наноразмерных слоев оксида молибдена (VI) и галлия.

В работе представлены результаты исследований влияния наноразмерных пленок оксида молибдена (VI) (d= 7 – 62 нм) на оптические свойства пленок галлия толщиной (d= 2 – 96 нм) при температуре 473 К.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев Ga (2-96 нм) и MoO_3 (7-62 нм) на подложки из стекла (ГОСТ 9284-59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Двухслойные системы Ga-MoO_3 готовили путем последовательного нанесения слоев MoO_3 на слой Ga (предварительно нанесенный на подложку из стекла). Толщину пленок галлия и оксида молибдена (VI) определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (T=473 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение τ = 0,05 – 50 минут в муфельной печи «МИМП-3П». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками галлия, оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина.

При исследовании оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3, Ga и двухслойных систем Ga-MoO_3 было установлено, что на спектрах поглощения систем Ga-MoO_3 проявляются полосы поглощения индивидуальных пленок MoO_3 и Ga. На рис. 1 приведены представительные спектры поглощения систем Ga-MoO_3 с различной толщиной подслоев до термической обработки.

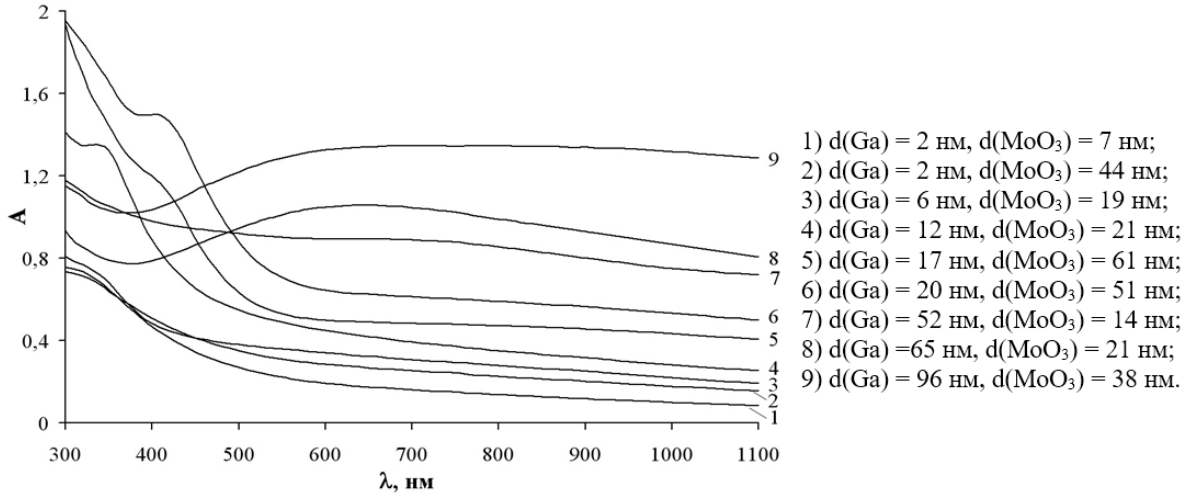


Рис. 1. Спектры поглощения систем Ga - MoO_3 толщиной:

Спектры поглощения систем Ga-MoO_3 в коротковолновой области спектра (λ = 300–500 нм) по мере уменьшения толщины пленок галлия в значительной степени определяются поглощением пленок MoO_3 (рис. 1). В длинноволновой области спектра λ = 500–1100 нм (рис. 1) в большей степени проявляются полосы поглощения пленок галлия. По мере увеличения толщины пленок галлия наблюдается увеличение оптической плотности систем Ga-MoO_3 в диапазоне λ = 300-1100 нм. При увеличении толщины пленок MoO_3 оптическая плотность систем Ga-MoO_3 также возрастает, однако, при этом в большей степени проявляется полоса поглощения в коротковолновой области спектра (λ = 300-500 нм).

Для выяснения возможного взаимодействия между пленками галлия и оксида молибдена (VI) в процессе приготовления систем Ga-MoO_3 были сопоставлены экспериментальные спектры поглощения систем с рассчитанными спектрами поглощения, полученными суммированием при каждой длине волны значений оптической плотности индивидуальных пленок MoO_3 и Ga аналогичной толщины. Рассчитанные и экспериментальные спектры поглощения всех исследованных систем Ga -MoO_3 не совпадают (рис. 2).

В процессе термической обработки оптическая плотность наноразмерных пленок MoO_3 в коротковолновой области спектра (λ = 300-500 нм с максимумом λ = 350 нм) уменьшается и, как следствие, наблюдается смещение края полосы собственного поглощения в коротковолновую область спектра, а в длинноволновой области спектра (λ = 500-1100 нм с максимумом λ = 870 нм) возрастает.

При термической обработке пленок Ga наблюдается уменьшение значений оптической плотности образца в интервале λ = 190-1100 нм и формирование спектра поглощения нового вещества – оксида галлия (III).

Спектры поглощения, а также изменения оптической плотности после термической обработки образцов зависят от первоначальной толщины пленок Ga и MoO_3 и времени термообработки. По мере увеличения толщины пленок оксида молибдена (VI) и галлия при термообработке систем Ga-MoO_3 при T = 473 K наблюдается увеличение эффектов изменения оптической плотности и уменьшение времени достижения их предельных значений.

Для выяснения характера влияния пленок галлия на термические превращения в пленках оксида молибдена (VI) в процессе термической обработки систем Ga-MoO_3 были рассчитаны, построены и сопоставлены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время термической обработки) пленок MoO_3 и галлия разной толщины, нанесенных на стеклянные подложки. Для расчета значений оптической плотности пленок MoO_3 из экспериментальных спектров поглощения систем Ga-MoO_3 вычитали спектры поглощения индивидуальных пленок галлия до и в процессе термообработки систем Ga-MoO_3 и пленок галлия.

Было установлено, что степень превращения центра T_2 пленок MoO_3 в системах Ga-MoO_3 зависит от первоначальной толщины пленок MoO_3 и времени термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения пленок MoO_3 в системах Ga-MoO_3 (рассчитанная по изменению оптической плотности в полосе поглощения центра T_2) возрастает. При увеличении толщины пленок MoO_3 в системах Ga-MoO_3 при постоянной температуре термообработки степень превращения во всем исследованном интервале температур уменьшается. Установлено, что скорость превращения центра T_2 пленок MoO_3 в системах Ga-MoO_3 больше, чем в индивидуальных пленках MoO_3.

Полученные в настоящей работе результаты исследований свидетельствуют о контактной природе эффектов изменения пленками галлия скорости термического превращения пленок MoO_3. Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом оптических свойств MoO_3 в разных спектральных областях были измерены величина и знак $U_ф$ для систем Ga-MoO_3, контактная разность потенциалов между MoO_3, Ga и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы *(P* = $1\cdot10^5$ Па) и высокого вакуума (P = $1\cdot10^{-5}$ Па). Установлено, что значения КРП между оксидом молибдена (VI) и электродом сравнения из платины при понижении давления в измерительной ячейке уменьшаются. Наблюдаемое отличие в значениях работ выхода Ga и MoO_3 свидетельствует о возможности при формировании плотного контакта и установлении в системе Ga-MoO_3 состояния термодинамического равновесия результирующего потока электронов из галлия в оксид молибдена (VI). В результате измерений $U_ф$ для систем Ga-MoO_3 в диапазоне λ = 300-1100 нм было установлено, что в процессе облучения светом формируется $U_ф$ положительного знака со стороны слоя MoO_3. Формирование $U_ф$ для систем Ga-MoO_3 прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела. Из анализа результатов измерений $U_ф$ и КРП было установлено, что при создании контакта оксида молибдена (VI) с пленкой галлия в результате электронных переходов со стороны MoO_3 образуется обогащенный электронами антизапорный слой.

Выражаю благодарность научным руководителям к.х.н., доценту Бугерко Л.Н., д.х.н., профессору Суровому Э.П., д.х.н., профессору Черкасовой Т.Г.

АЗОТИРОВАНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ КАК МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ У НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Федюк И. М.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, a-re-a@ya.ru

Никелид титана – самый известный представитель материалов с эффектом памяти формы (ЭФП) [1-3]. Его механические свойства, такие как высокая прочность, сверхэластичность и хорошие характеристики формозапоминания, представляют большой интерес и весьма перспективны с точки зрения малоинвазивной эндоскопической имплантологии. Сплав TiNi широко используется как биосовместимый материал, так как его физико-механические свойства близки к тканям организма: он подчиняется закону запаздывания [4].

Никелид титана является интерметаллидом эквиатомного состава с 55 ат. % Ni, однако соотношение никеля и титана можно изменять для достижения требуемой переходной температуры. По границам зерен сплава присутствует большое количество атомов кислорода, которые создают вокруг каждого из зерен нестехиометрическую оксидную оболочку в результате реакции с титаном. Оболочка защищает весь материал от общей коррозии. Существует вероятность токсического и аллергического воздействия никелида титана на биологические системы из-за возможности выделения никеля из сплава в результате коррозии [5-9]. В связи с этим важно улучшить коррозионную стойкость никелида титана и улучшить его биосовместимость. Исследования показывают, что качество поверхности сплава в большой мере определяет коррозионную стойкость никелида титана.

Существует множество методов модификации никелида титана [10-15]. Например, легирование, азотирование, термическая обработка (отжиг, закалка, старение после закалки, термоциклирование), применение различных полимерных покрытий. Известно, что пористость не изменяет коррозионную стойкость. Чтобы предотвратить окисление при производстве никелида титана применяют метод вакуумирования. При отжиге тонкие оксидные слои предпочтительнее из-за их гибкости и возможности подстроиться под нагрузки, а сам слой является коррозионностойкой и биосовместимой фазой. Технологические параметры азотирования никелида титана могут сильно отличаться в зависимости от целей проведения обработки (упрочнение поверхности, защита от коррозии, повышение усталостной прочности).

Целью данной работы являлось исследование процессов формирования оксидных и нитридных поверхностных слоев на никелиде титана и их влияния на механические свойства сплава.

Термическая обработка для всех режимов проводилась в муфельной печи серии LOIP LF, модель 7/13-G2 со встроенным программным обеспечением для выполнения нагрева, закалки, отжига различных материалов в воздушной среде при температурах от +100°C до +1300°C. Проволоки в исходном состоянии (после волочения) подвергались отжигу. Также был проведен отжиг проволоки после механической обработки, заключающейся в последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и конечной обработке пастой ГОИ до зеркальной поверхности. Перед проведением термической обработки печь нагревалась до заданной температуры отжига. Затем в неё помещались образцы и выдерживались при постоянной температуре выбранное время. При этом в печи поддерживалась постоянная температура $T_{отжига}$. После этого проводилась нормализация.

Азотирование проволоки из никелида титана проводилось в графитовой печи горячего прессования HP20-3560-20, позволяющей работать как в вакууме, так и в инертной атмосфере. Химико-термическая обработка двух образцов никелида титана проводилась в среде азота при температуре T=1150°C и скорости подъема температуры 10 град/мин. Первый образец нагревался вместе с печью до температуры 1150°C, после охлаждался вместе с печью. Второй образец дополнительно выдерживался при той же температуре 5 минут и также охлаждался вместе с печью.

Была показана возможность получения оксидных и нитридных поверхностных слоев на никелиде титана различными методами.

Литература:

1. Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A. Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian metallurgy (Metally). 2011. T. 2011. № 5. C. 437-448.

2. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37

3. 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

4. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.

5. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. 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.

6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.

7. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.

8. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.

9. Умарова О.З., Козуютов А.В. Исследование стойкости к щелевой коррозии сплавов на основе титана и никелида титана, ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского», с. 275-277.

10. NasakinaE.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.

11. 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 К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биодеградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197

12. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Демин К.Ю., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Использование способа ионно-атомного осаждения для создания одномерных композитов // Материаловедение, 2015, № 1, с. 47-51

13. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457

14. Насакина Е.О., Ковалева Е.Д., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Микротвердость наноструктурного композиционного материала // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. – № 3, том 81. – С. 23 – 26

15. 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.

ДВУХМОДАЛЬНАЯ СТОХАСТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА В МАГНИТНО-МЯГКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ

Харин Е.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, harin-eugene@ya.ru

Нанокристаллические и аморфные ферромагнитные сплавы способны сочетать в себе выдающиеся магнитно-мягкие свойства. Гистерезисные свойства таких сплавов наиболее полно можно объяснить с помощью модели случайной магнитной анизотропии (МСМА) [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 $R_L >> R_c$. Это условие существует в МСМА в том случае, когда длина ферромагнитного 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 второго магнитного автокорреляционного радиуса размером R_{L2} (второй стохастический магнитный домен).

Сплавы Fe-Zr являются удобным материалом для изучения влияния фазового состава и кристаллической структуры на магнитную структуру и магнитные свойства [2]. В докладе представлены результаты, указывающие на связь двух коэрцитивных сил с двумя магнитными автокорреляционными радиусами в нанокристаллических плёнках Fe-Zr.

Плёнки $Fe_{100-x}Zr_x$ (серии N1-N5) получены магнетронным распылением на постоянном токе мишеней, состоявших из Fe диска с равномерно распределёнными по зоне эрозии кусочками Zr (5 составов: от 0 до 12 кусочков Zr с шагом 3 кусочка). Параметры процесса: остаточный вакуум $6{,}27\cdot10^{-3}$ Па, давление Ar 0,68 Па, сила тока 1 А, напряжение 300 В, время осаждения 40 мин. 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 (от 1600 до 1300 Гс и от 200 до 9 Э, соответсвенно), что для последней является следствием МСМА. Параметры магнитной структуры определены методом корреляционной магнитометрии.

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).

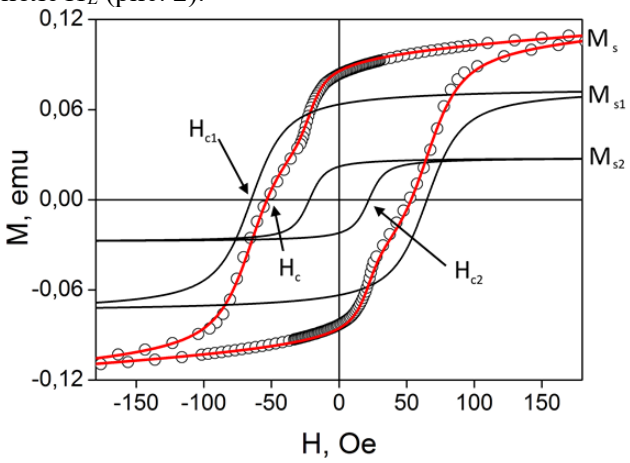


Рис. 1. Петля гистерезиса плёнки N2 и её слагаемые

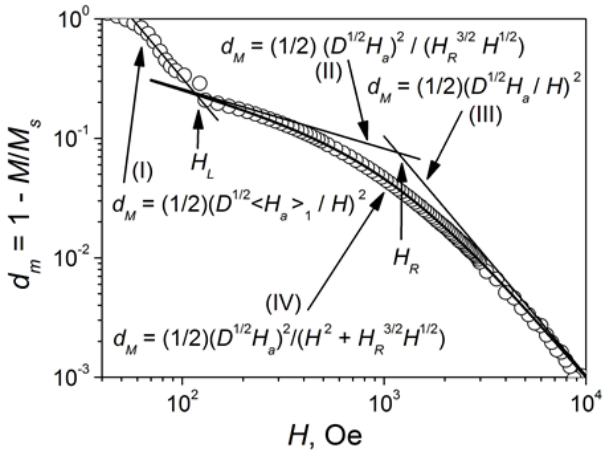


Рис. 2. Дисперсия намагниченности плёнки N2 и её описание по методу корреляционной магнитометрии

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).

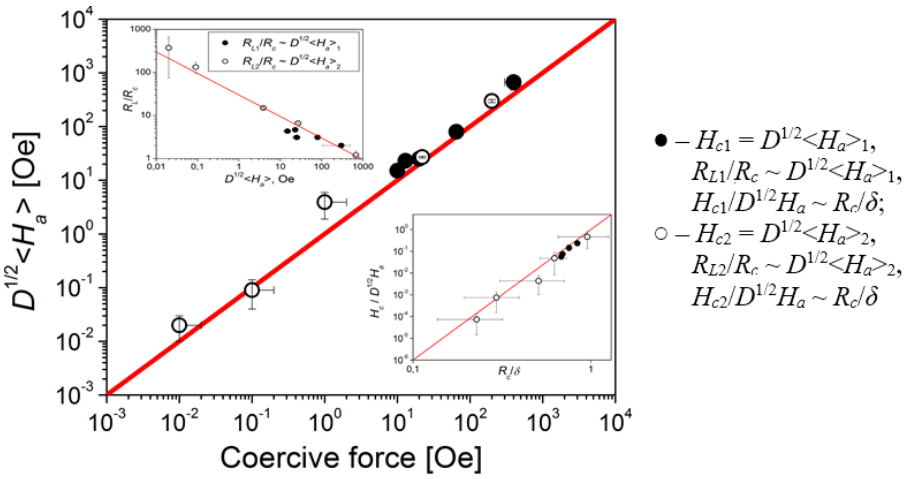


Рис. 3. Параметры стохастических доменов в исследованных плёнках

Относительные радиусы двух 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 $D^{1/2}<H_a>$ приведены на левой вставке на рисунке 3 (сплошная линия – равенство $R_L/R_c = (H_R/D^{1/2}<H_a>)^{1/2}$, показывающее, что все домены имеют сравнимые величины H_R).

Коэрцитивная сила в МСМА подчиняется пропорциональности $H_c \sim K_{eff}^4(2R_c)^6/(M_sA^3)$, 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 $\delta = (A/K)^{1/2}$, $K = H_aM_s/2$, $R_c/\delta = (R_L/R_c)^{-1/4}$ [4]. Для исследованных плёнок соотношение между величинами $H_c/D^{1/2}H_a$ и R_c/δ приведено на правой вставке на рисунке 3 (сплошная линия – равенство $H_c/D^{1/2}H_a = (R_c/\delta)^6$, тождественное $H_c = D^{1/2}<H_a>$). Из этого рисунка видно, что как коэрцитивная сила $H_{c1} = D^{1/2}<H_a>_1$, близкая по величине к H_c видимой на петле, так и $H_{c2} = D^{1/2}<H_a>_2$ вызваны обменным взаимодействием между зёрнами в МСМА.

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}. Нужно отметить, что возможно образование нескольких стохастических доменов, тогда как в данной работе обнаружено только два вида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-32-00485мол_а “Эффективные параметры магнитной структуры нанокристаллических ферромагнитных плёнок на основе ОЦК-Fe”). Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. Шефтель Е.Н. (ИМЕТ РАН).

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., Iskhakov R.S. J. Magn. Magn. Mat., 2017, Vol. 440, p. 213-216.
4. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В. Известия РАН. Сер. Физ., 2007, т. 71, с. 1661-1663.

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА "КАРБИД КРЕМНИЯ И НИТРИД ТИТАНА"

Царева А.М.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, alyo.tsaryowa2012@yandex.ru

Карбид кремния является конструкционным материалом с превосходными свойствами: высокая прочность и твердость, устойчивость к экстремальным температурам, коррозии и истиранию [1, 2]. Нитрид титана – это конструкционный материал с высокой износостойкостью. Вводя нитрид титана в карбид кремниевую матрицу, получают композит с улучшенными механическими свойствами [3, 4].

В данной работе исследовалось влияние различного вида титана и его количества на микроструктуру полученного композиционного материала и его фазовый состав. Керамический материал на основе карбида кремния и нитрида титана был получен методом горячего прессования. Исходными компонентами являлись:

Порошок SiC, (Saint-Gobain, Sika Densitec-L, размер гранул: 100-250 мкм);

Порошок Ti-1, (Порошок Ti, полученный в ИМЕТ РАН, размер гранул: 35-45 мкм)

Порошок Ti-2, (Полема, ПТС, размер гранул: ≥ 25 мкм).

В количественном соотношении исходных компонентов 80-95 масс. % и 5-20 масс. % карбида кремния и титана соответственно. Микроструктуры исходных порошков титана представлены на Рис. 1. В основном исходное состояние титана зависит от способа его получения.

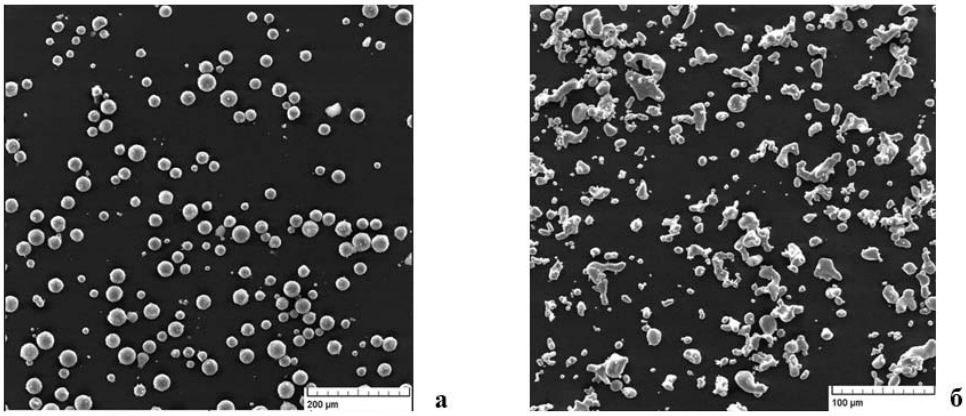


Рис. 1 – Микроструктуры порошков титана: а) Ti-1, б) Ti-2.

Горячее прессование проводилось до температуры 1850°С при давлении 30 МПа. Преимуществом данного способа получения композиционного материала в том, что во время горячего прессования происходит объединение двух процессов. Первым является процесс азотирование исходного порошка титана при температурах 1600-1850°С, а вторым – жидкофазное спекание композиционного материала за счет наличия в составе спекающей добавки при температуре 1850°С с выдержкой в 60 минут. В результате было подготовлено восемь композиций материала.

В данной работе было изучено влияние различного вида и содержания титана в исходной шихте на микроструктуру полученных композиционных материалов. Дальнейшая работа будет направлена на изучение процессов получения композиционного керамического материала и их улучшение.

Выражаю благодарность: Севостьянову М.А., Лысенкову А.С., Иванникову А.Ю., Леонову А.В., Перевислову С.Н., Ашмарину А.А.

Список литературы:

1. J.R. Brook, Processing of Ceramics. Part II, Science Press of China, Beijing, 1999, pp. 88–105 (in Chinese).

2. Лысенков, А. С. Перевислов, С. Н. Титов, Д. Д. Томкович, М. В., Горячепрессованные керамические материалы системы SiC-YAG, Неорганические материалы, Т. 53, № 2. - С. 206-211

3. Xingzhong Guo, Hui Yang, Lingjie Zhang, Xiaoyi Zhu, Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics containing different nano-TiN additive, Ceramics International 36 (2010) 161–165

4. A.V. Leonov, M.A. Sevostyanov, A.S. Lysenkov, A.S. Baikin, M.G. Frolova, A.M. Tsareva, Preparation and mechanical properties of SiC-TiN composite, Published under licence by IOP Publishing Ltd, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 347, conference 1.

ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ ПЛЕНКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА ГРАФЕНА WO3/GO: ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ

Щегольков А.В.

Россия, Тамбовский государственный технический университет, alexxx5000@mail.ru

Оптические электрохромные эффекты в соединениях различных переходных металлов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Rh, Ta, W, Ir и др.) изучаются в течение долгого времени. Примером является триоксид вольфрама WO_3, который занимает особое место в электрохромизме, потому как широко изучен и доступен [1,2]. Кристаллы триоксида вольфрама (рис. 1) имеют перовскитоподобные (оксиды благодаря своей структуре и свойствам способных ионному обмену и интеркаляции) атомные конфигурации, основанные на совместном использовании WO_6 октаэдров [1].

Обладая высокой эффективностью электрохромные пленки нанокристаллического WO_3 по ряду причин не получили широкого использования в оптических приложения. Данные ограничения выражены в первую очередь не высокой механической прочностью, небольшим количеством циклов модуляции, связанной изменением структуры материала под действием электрического поля. Поэтому во многих работах изучается возможность использования различных наноструктурированных добавок играющих роль модификатора способного повысить эффективность электрохромного состава.

Подготовка раствора оксида металла WO_3 модифицированного оксидом графена (GO был получен по методу Хаммера) была одной из основных целей исследования. Так как GO является химически инертным материалом, следовательно, от его распределения в растворе, в целом зависит качество пленки. В работе были получены электрохромные составы на основе $WO_3 \cdot H_2O$ с добавлением GO 2,5 – 7,5 % от общей массы электрохромного раствора $WO_3 \cdot H_2O$/GO. Для максимально равномерного распределения GO раствор обрабатывался ультразвуком в течение 10-15 мин. После чего полученный состав наносился на поверхность электрода (In_2O_3: Sn или ITO) с помощью механического напыления, в процессе нанесения состава электрод подвергался температурному воздействию равному 110 °C. Затем готовые образцы помещались в сушильный шкаф для окончательного закаливания при температуре 250 °C. Различное процентное содержание GO вызвано интересом изучить влияние на электропроводные и оптические свойства пленки WO_3/GO на поверхности ITO электрода при соотношении $WO_3 \cdot H_2O$:GO (100:0; 75:25; 50:50; 25:75). Увеличение содержания GO в растворе во многом улучшает электропроводные свойства, уменьшает время окрашивания электрода, в некоторой степени повышает механическую прочность пленки, но ухудшает оптические свойства, так как GO не имеет высокие показатели прозрачности. Однако при расчете оптимального соотношения $WO_3 \cdot H_2O$:GO возможно повышение эффективности работы электрохромной пленки WO_3/GO без явного изменения оптической составляющей. Расчетные данные электрохромного соства представлены в табл. 1.

Табл. 1. Расчетные значения исследуемого электрохромного состава $WO_3 \cdot H_2O$/GO

№	MeO_x	Осно-вание	Плотность, г/см^3	Толщина электо-хромного слоя, нм	MeO_x/ оксид графена (плот-ность ГО ≈ 2, г/см^3)	Массо вое соотн. %	Общий объем, мл
1	WO_3	H_2O	7,16	200	80 / 20	14,32	1,8

На рис.2 представлена электрохромная пленка WO_3/GO нанесенная на ITO электрод, левая половина – рабочее состояние материала, правая – обесцвеченное состояние. Полученные пленки WO_3/GO характеризуются большей устойчивостью к воздействию электрического поля.

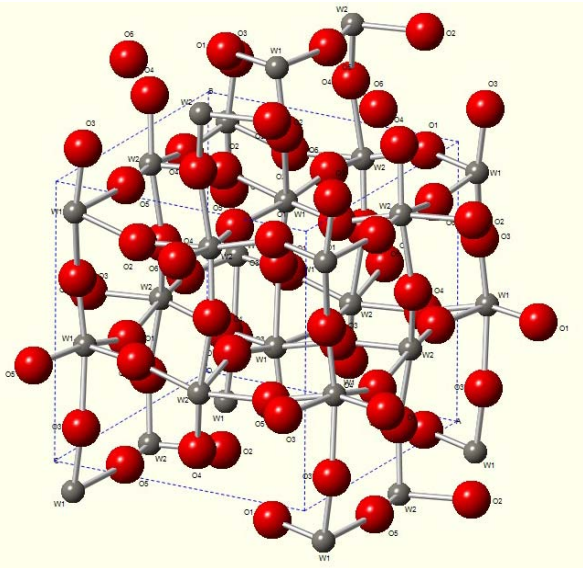


Рис. 1. Кристаллическая решетка WO_3 (CrystalMaker)

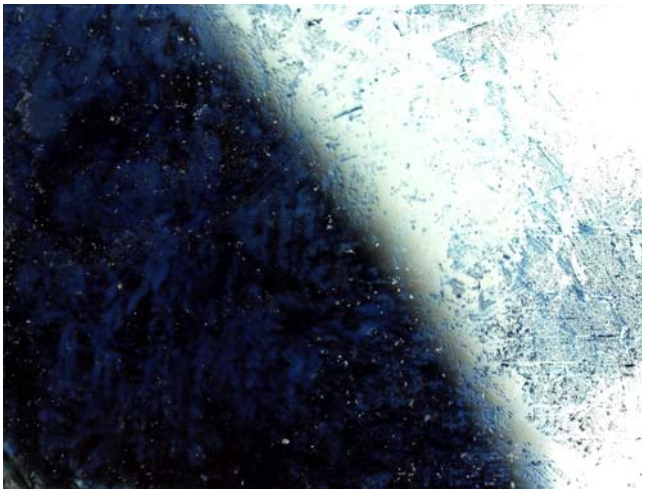


Рис. 2. Электрохромная пленка WO_3/GO на поверхности ITO электрода (снимок с оптического микроскопа DIGIMICROPROFI 300x

ZOOM)

Список литературы:

1. Granqvist, C.G. Handbook of inorganic electrochrommic materials / C.G. Granqvist. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 651 pp.

2. Monk, P. M.S. Electrochromism and electrochromic device. / P. M.S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky. — Cambridge: Cambridge University Press, 2007. — 512 pp.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА МИКРОСТРУКТУРУ ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ 90 КДА

Якубов А.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ja-aleksey@mail.ru

Введение

Для лечения тяжелых заболеваний, связанных с сужением полых протоков организма человека, применяют стенты, которые имплантируют в организм человека для восстановления пропускной способности [1].

Одним из лучших материалов для медицинских изделий является никелид титана, обладающий уникальными свойствами: эффект памяти формы и сверхэластичность [2].

Микроструктурный никелид титана не обладает достаточной коррозионной стойкостью и имеет недостаток в виде возможного выхода в организм ионов никеля [3].

На базе ИМЕТ РАН была создана проволока из наноструктурного никелида титана, на которую для предотвращения возможной воспалительной реакции и рестеноза, было нанесено покрытие из биосовместимого полимера поли-D,L-лактида. Большим плюсом этого покрытия является контролируемая биодеградация, при помощи которой можно оказывать локальное терапевтическое воздействие, если ввести в раствор полимера лекарство.

Целью данной работы являлось изучение влияния концентрации раствора полимера при изготовлении на микроструктуру получаемых пленок полилактида молекулярной массы 90 кДА.

Методики исследований

Взвешивание полимера проводилось на электронных весах A&D Company Limiled DX-300, затем его помещали в стеклянную мерную тару и приготавливали раствор. В роли растворителя выступал хлороформ, нагрев осуществлялся на устройстве LABTEX MSH-1 LT при температуре 80ºС до образования гомогенного раствора и полного испарения хлороформа. После чего раствор заливался в специально приготовленные стеклянные формы. Сушка осуществлялась в течение 48 часов на воздухе при 37^0С в термостате.

Микроструктурные исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе VEGA TESCAN.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову и Баикину А.С.

Литература:

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.

2. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37

3. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

Евдокимова О.Л.

Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, olga_evdokimova@outlook.com

Разработка органо-неорганических гибридов на основе природных/синтетических полимеров и наночастиц оксидов металлов в качестве высокоэффективных и недорогих антибактериальных систем представляет собой одну из самых перспективных альтернативных стратегий, направленных на борьбу с распространением антибиотической резистентности и бактериальных инфекций. Многочисленные исследования показывают, что создание новых антибиотических препаратов или химической модификации существующих уже недостаточно, чтобы полностью преодолеть данную проблему. В связи с этим, поиск новых альтернативных лечебных технологий приобретает первостепенное значение. Синергетическое сочетание уникальных свойств неорганической составляющей с физико-химическими и структурными характеристиками биополимера позволяет использовать их в различных областях биомедицины, катализа, тканевой и регенеративной медицины, как систем доставки лекарственных препаратов, ранозаживляющих пластырей, а также в качестве биосенсеров, биореакторов, биоконтейнеров, адсорбентов.

Целью данной работы являлась разработка антибактериальных гибридных органо-неорганических пленок на основе наноразмерной целлюлозы и наночастиц оксидов металлов, таких как диоксид титана, оксид железа и оксида меди, направленных на борьбу с распространением антибиотической резистентности и бактериальных инфекций. Для получения стабильных водных растворов наноразмерной целлюлозы был применен метод, основанный на использовании раствора медноаммиачного комплекса целлюлозы с последующей регенерацией посредством кислотного гидролиза. Наночастиц оксидов металлов были синтезированы с помощью «мягкой химии», позволяющие за счет выбора параметров синтеза осуществлять тонкую регулировку дисперсности и морфологии оксидных частиц. Проведено комплексное исследование физико-химических характеристик полученных композитных пленок и их компонентов. Было исследованы антибактериальные свойства полученных пленок по отношению к штаммам грамотрицательных и грамположительных бактерий с помощью стандартизированных диффузионных методов. Установлены концентрации наночастиц оксидов металлов в водных суспензиях наноцеллюлозы, при которых антибактериальные свойства максимально эффективны.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00807.

Выражаю благодарность д.х.н., проф. Агафонову А.В., Савичевой А.Д.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНТРЕЛ

Лебедев Д.И.

Россия, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, uranhai@rambler.ru

Как известно, в качестве материала для нанесения износостойких покрытий в основном используются самофлюсующиеся сплавы на никелевой или кобальтовой основе и их смеси с модификаторами из тугоплавких металлов, карбидов, нитридов, оксидов и других соединений, которые обеспечивают образование упрочняющих фаз и улучшают структуру покрытия.

Структура и физико-механические свойства порошковых покрытий существенно влияют на износостойкость обработанной поверхности деталей машин и механизмов. При этом остается недостаточно выясненной, как особенности структуры будут проявляться в процессе изнашивания поверхности трения покрытия. Одной из актуальных задач данного направления является установление корреляционных характеристик профиля, описывающих взаимосвязь частиц покрытия на поверхности трения, и, безусловно, связанных с ее износостойкими свойствами (рис. 1).

Изучение влияния состава, структуры и свойств износостойких модифицированных покрытий на характеристики профилей способствует правильному выбору материалов контактных поверхностей трения, обеспечивает возможность разработать способы подбора металлического контртела для повышения износостойкости пары трения в целом.

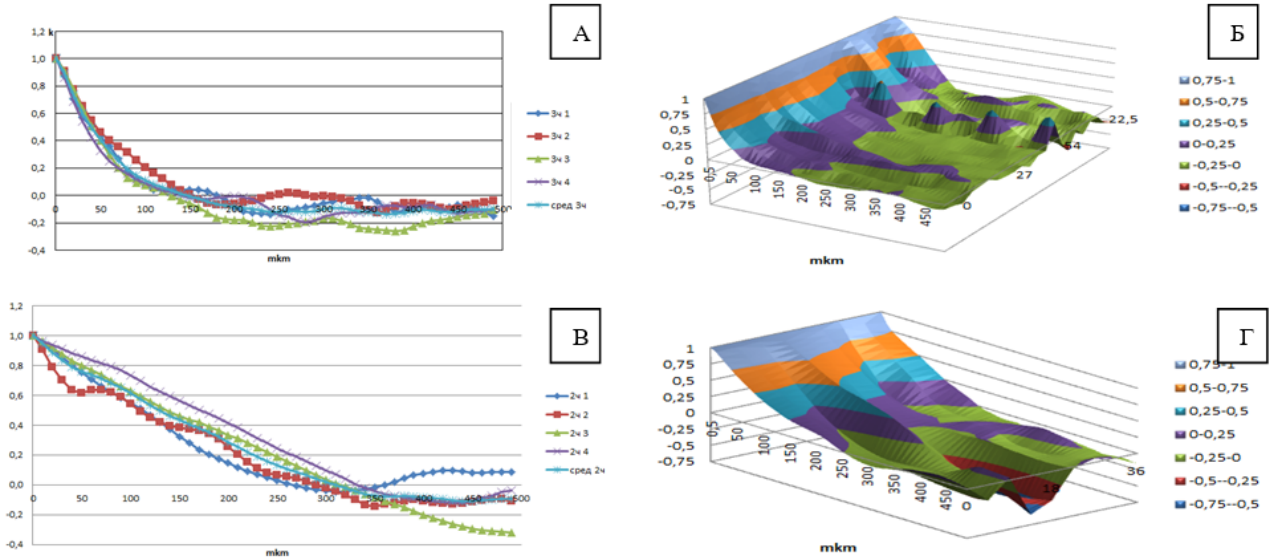


Рис.1. Автокорреляционные функции профиля поверхности трения износостойких модифицированных порошковых покрытий: а) участки покрытия с $CuAl_2O_4$, контртело Ст6; путь трения 4500 циклов б) покрытие с $CuAl_2O_4$, контртело Ст6; в) участки покрытия с $CuAl_2O_4$, контртело ВК6; путь трения 4500. циклов; г) покрытие с $CuAl_2O_4$, контртело ВК6.

В работе на основе изучения автокорреляционных функций проведен анализ характерного строения поверхностей трения (рис. 1). Анализ поперечных профилограмм поверхности трения покрытий и контртел показывает, что их значение при фиксированном значении $x = x_0$ существенно не отличается от значений координат профиля в достаточно малой окрестности точки x_0. Поэтому следует ожидать существование корреляции между координатами профиля соседних точек контактных поверхностей трения. Действительно, существование устойчивой корреляции с коэффициентом корреляции >0,8-0,7 между координатами профиля соседних точек поверхности покрытия подтверждается экспериментальной усредненной автокорреляционной функцией (рис. 1,а), она показывает тесноту взаимосвязи сечений профиля.

Как видно из графиков рис. 1, автокорреляционные функции участков в области значительной корреляции несущественно отличаются, характеризуются монотонным убыванием. Исследованиями выявлено, что автокорреляционная функция профиля покрытия с ультрадисперсными добавками шпинелей качественно не изменяется по пути трения, монотонно убывает с увеличением расстояния, практически исчезает при больших расстояниях; наблюдаются незначительные характерные колебания функции по расстоянию и по пути трения (рис. 1,б).

Установлено, что на автокорреляционную функцию поперечного профиля покрытия существенное влияние оказывает материал контрела. На рис. 1,в приведены автокорреляционные функции участков покрытия с ультрадисперсными добавками шпинели $CuAl_2O_4$ при трении с контртелом из твердосплавного материала ВК6; также наблюдается устойчивая корреляция между координатами профиля соседних точек поверхности покрытия с коэффициентом корреляции >0,8-0,7. Отличие корреляционной функции обусловлено влиянием свойств твердосплавного материала контртела на механизм изнашивания. Особенно четко на графике рис. 1,г наблюдается сглаживание начальной шероховатости, обусловленной наличием практически регулярно расположенных борозд на исходной поверхности покрытия. Как установлено исследованиями, влияние начальной шероховатости на вид автокорреляционной функции исчезает к концу стадии приработки с началом установившегося износа.

Выводы

1. На основе изучения автокорреляционных функций поперечных профилей проведен анализ характерного строения поверхностей трения модифицированных износостойких покрытий системы Ni-Cr-B-Si. Обнаружено существование устойчивой корреляции с коэффициентом корреляции >0,8-0,7 между координатами профиля соседних точек поверхности покрытия, что отражает наличие продольных борозд и рисок на поверхности трения. Установлено, что вид автокорреляционной функции зависит от условий трения скольжения и материалов контактных поверхностей.

2. Для всех материалов пар трения наблюдается корреляция характеристик микрогеометрии обеих контактных поверхностей. Предложено, что за характеристики взаимосвязи контактных поверхностей трения, зависящие от структуры материалов, следует рассматривать коэффициенты корреляции параметров Ra,Rq,Rz профиля. Величина и знак корреляции характеристик контактных поверхностей зависит от материала контртела и покрытия.

Выражение благодарности.

Выражаю благодарность заведующему сектором отдела материаловедения в.н.с., к.т.н. Винокурову Геннадию Георгиевичу.

ВЛИЯНИЕ Bi(III) и Pb(II) ИОНОВ НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiO_2 / F:SnO_2 ПЛЕНОК ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СВЕТОМ В ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ

Маслов Д. А.

Россия, Институт нефтехимического синтеза РАН, maslov@ips.ac.ru

Пленки диоксида титана со структурой анатаза нашли применение в качестве фотоанодов в фотоэлектрохимических ячейках. Однако фотогенерация носителей заряда в них возникает лишь при облучении светом в УФ диапазоне (< 400 нм). Одним из способов улучшения фотоактивных свойств является легирование ионами металлов. Ранее нами показано [1], что введение ионов Fe(III) способствует поглощению света в видимой области спектра, однако формируемая структура $Fe_xTiO_{2+3x/2}$ соединений повышает рекомбинационные процессы, тем самым уменьшая фотоэлектрохимические свойства. В данной работе модификаторами TiO_2 были выбраны ионы Bi^{3+} и Pb^{2+}, ионный радиус которых больше радиуса Ti^{4+} катионов, и они не способны заместить титан напрямую, что ограничивает образование новых фаз.

Пленочные покрытия получены термическим разложением (500 ºС) нанесенного на подложку золя, сформированного гидролизом стабилизированного ацетиацетоном н-бутоксида титана ($Ti(OBu)_{4-x}(acac)_x$) с добавлением $Bi(NO_3)_3$ и $Pb(NO_3)_2$. В качестве подложки использовали стеклянную пластину, покрытую токопроводящим слоем F:SnO_2. Процедуры нанесения и прокаливания повторяли многократно, до формирования плотного равномерного покрытия. Исследовано три образца, два с внесенными по отдельности ионами висмута и свинца с массовой долей по 2,5 масс. %, и третий образец с совместным легированием обоими элементами: (Pb+Bi) – TiO_2/ F:SnO_2. Массовая доля каждого элемента в третьем образце была также по 2,5 масс. %.

Методом XRD анализа удалось установить наличие только одной фазы - TiO_2 анатаз, для всех исследуемых образцов. EXAFS анализ показал, что введённые ионы Bi^{3+} и Pb^{2+} не инкорпорируются в TiO_2 структуру, они изолированы друг относительно друга, и эпитаксиально связаны с гранями TiO_2 кристаллитов.

Несмотря на более слабое светопоглощение (по данным UV-vis absorption spectroscopy), все три образца показали хорошие фотокаталитические свойства при проведении модельных реакций окисления метилового спирта в растворе KOH при облучении фотоанодов светом с длиной волны 464 нм.

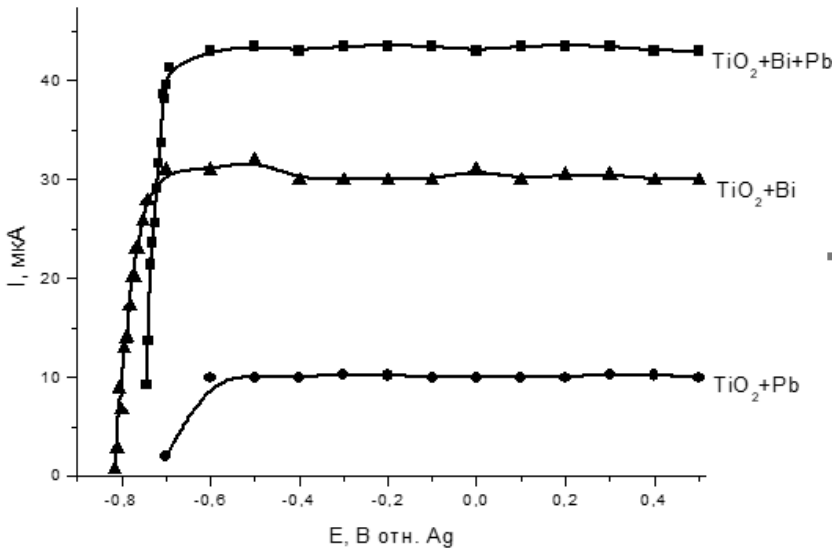


Рис.1. Парциальные вольтамперные характеристики фотоокисления метанола в водном растворе 0.1 М KOH + 200 мкл CH_3OH (4,9 ммоль) при освещении ксеноновой лампой (150W) с фильтром – 464 нм (мощность освещения на фотоаноде – 10 мВт $см^{-2}$).

Парциальный фототок окисления метанола для Pb^{2+} - содержащего образца составил ок. 10 мкА, для Bi^{3+} - 30 мкА, при введении обоих компонентов ок. 40 мкА. Это может быть связано с аддитивностью эффектов вводимых ионов, и показывать схожую природу их влияния на улучшение фотокаталитических свойств.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность формирования пленки TiO_2 с примесными ионами для применения в фотоэлектрохимических реакциях, работающих под действием видимого света.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Цодикову М. В. и д.х.н. Гринбергу В. А. за руководство при проведении работы и помощь в обсуждении результатов исследования. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №33 «Углеродная энергетика: химические аспекты»

1. Гринберг В.А., Емец В.В., Майорова Н.А., Аверин А.А., Бухтенко О.В., Маслов Д.А. Фотоэлектрохимическая активность наноразмерных пленок диоксида титана в видимой области спектра // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2018, том. 54, №1, с. 55 – 62.

МЕМРИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР Au/TiO_2/Ti

Петухов Д.И.

Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, di.petukhov@gmail.com

В настоящее время быстро развиваются альтернативные магнитной записи способы хранения информации, например, мемристивные устройства, принцип работы которых основан на переключении устройства между высоко- (Off) и низкорезистивным (On) состоянием, соответствующих «0» и «1» в цифровой логике. Данные устройства имеют высокую плотность записи, способны долго сохранять записанное состояние, а также в них можно реализовать возможность записи нескольких различных резиститвных состояний в зависимости от плотности тока или потенциала переключения. Чаще всего мемристоры имеют структуру металл-полупроводник-металл, где в качестве полупроводникового слоя используют, в том числе, нестехиометричные кислородные соединения, в которых под действием протекающего тока возможен транспорт дефектов. В случае формирования барьера Шоттки на контакте металл-полупроводник возможно переключение между резистивными состояниями из-за его экранирования подвижными дефектами структуры. Аморфный оксид титана обладает сильной нестехиометрией по кислороду и является полупроводником n-типа, в котором реализуется высокая подвижность кислородных вакансий, что обуславливает его применение в качестве основы для создания мемристоров. В связи с этим целью

данной работы является получение устройств со структурой $Au/TiO_2/Ti$ путем анодного окисления и вакуумного напыления проводящих контактов и изучение их мемристивных характеристик.

Исходным материалом для формирования мемристивных структур служил металлический Ti с чистотой 99,6%. Перед синтезом поверхность Ti была химически отполирована и промыта дистиллированной водой. Синтез пленок пористого TiO_2 проводился с использованием в качестве электролита раствора NH_4F с концентрацией 10 г/л в смеси 90 об. % этиленгликоля и 10 об. % воды. Напряжение при анодировании составляло 60В, толщина оксидной пленки контролировалась кулонометрически. Синтез пленок барьерного типа проводился в насыщенном растворе $Na_2B_4O_7$ при плотности тока 0.2А/см^2 и ограничению по напряжению 60В. После синтеза на верхнюю поверхность оксидной пленки был нанесен золотой контакт методом магнетронного напыления.

Определение типа проводимости и плотности состояний носителей заряда в полученных пленках анодного оксида титана проводилось с помощью спектроскопии импеданса и применения метода Мотта-Шоттки. Вольтамперные характеристики полученных структур измерялись методом циклической вольтамперометрии. Мемристор на основе пленки анодного оксида титана барьерного типа демонстрирует переключение в низкорезистивное состояние при потенциале <-1.3В и обратное переключение в низкорезистивное состояние при потенциале >1.4В. Для пленок анодного оксида титана пористого типа переключение в низкорезистивное состояние происходило при отрицательной полярности в диапазоне потенциалов -0.6 ÷ -0.8В (в зависимости от скорости развертки потенциала), а обратное переключение происходило при потенциалах 0.6-0.8В. Средние значения наклона вольт-амперометрических зависимостей были использованы для расчета удельного сопротивления материала мемристора в высоко- и низкорезистивном состоянии. Для пленки анодного оксида титана барьерного типа значения удельного сопротивления в низкорезистивном состоянии составляет 285±5 Ω·м, в высокорезистивном состоянии – 6700±100 Ω·м, что соответствует соотношению сопротивлений равному 23.5. Для анодного оксида титана пористого типа соответствующие значения сопротивлений в высоко- и низкорезистивном состоянии составляют 20±5 Ω·м и 250±5 Ω·м, что соответствует соотношению сопротивлений равному 12.5. Кроме того, в случае пористого оксида титана соотношение сопротивлений зависит от скорости развертки потенциала – измеренные соотношения сопротивлений в высоко- и низкорезистивном состоянии составляют 131, 12.5 и 10.8 при скоростях развертки потенциала 1, 10 и 50 мВ/с. Различие в удельных сопротивлениях пленок пористого и барьерного типов в высокорезистивном состоянии может быть объяснено различной стехиометрией сформированных оксидных пленок. Кроме того, результаты расчета концентрации носителей заряда методом Мотта-Шоттки подтверждают данное предположение. Таким образом, использование метода анодного окисления с последующим напылением проводящих контактов позволяет сформировать мемристивные элементы на основе пленок анодного оксида титана

Выражение благодарности.

Автор благодарит П.А. Морозову и А.А. Елисеева за помощь в работе

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-08-00574 «Разработка высокоэффективных мемристоров на основе наноструктур анодного оксида титана»

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРО-ДЕФОРМАЦИОННОГО ПЛАКИРОВАНИЯ ГИБКИМ ИНСТРУМЕНТОМ

Пилипчук Е. В.

Беларусь, Белорусский национальный технический университет, p.ili.p@yandex.ru

Введение. Актуальной проблемой современного машиностроительного производства является снижение себестоимости выпускаемой продукции с целью повышения ее конкурентоспособности на мировых рынках. Одним из путей ее решения является поиск и внедрение новых технологий, позволяющих при смене типа производства (массовое, серийное, мелкосерийное) эффективно решать задачи по обеспечению требуемой работоспособности изделий на уровне с традиционно используемыми технологиями. Например, применение технологии электролитического хромирования, наиболее оправдано в условиях крупносерийного и массового производства, однако при переходе к условиям мелкосерийного и единичного производства резко возрастают удельные затраты на единицу площади покрываемой поверхности. В этой связи возникает необходимость в

изыскании новых, сравнительно недорогих, способов формирования хромовых покрытий в качестве альтернативы гальваническому хромированию.

Сравнительный анализ существующих средств и методов формирования покрытий показывает, что для формирования покрытий на основе хрома вполне может быть использована технология деформационного плакирования гибким инструментом (ДПГИ) [1], однако в ходе предварительных испытаний, было установлено, что сформированные способом ДПГИ хромовые покрытия, по сравнению с гальваническими, обладают худшими триботехническими характеристиками [2].

В последние годы наибольший интерес представляют композиционные покрытия, содержащие в матричном материале твердые, ультрадисперсные частицы из оксидов, боридов, карбидов, ультрадисперсных алмазов и др. Известно, что введение в состав, например, электрохимических покрытий порошка ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза (УДА) способствует диспергированию кристаллов осаждаемого металла и насыщению покрытия сверхтвердыми частицами. В результате износостойкость, микротвердость, адгезия покрытий и их коррозионная стойкость существенно повышаются [3]. Исходя из указанных результатов, можно предположить значительное улучшение триботехнических характеристик хромовых покрытий, сформированных методом ДПГИ, путём легирования хромовых порошков наноразмерными частицами и последующем их спекании методами порошковой металлургии.

Цель исследований заключалась в сравнительной оценке триботехнических характеристик хромовых покрытий, сформированных гальваническим осаждением и хромовых покрытий легированных наночастицами, сформированных способом ЭДПГИ.

Методика исследований.

Для проведения триботехнических испытаний использовались образцы в виде дисков из стали 40Х, подвергнутые объемной закалке до твердости 50 HRC и последующей шлифовке до *Ra* 0,32 мкм.

На плоских поверхностях дисков методами гальванического осаждения и ДПГИ с подачей электрического напряжения формировали хромовые покрытия. При этом электролитическое хромирование с осаждением слоя хрома толщиной 40–45 мкм выполнялось по типовой технологии, применяемой в ЗАО «Синта» (РБ). Деформационное плакирование с подачей электрического напряжения выполняли вращающейся цилиндрической щеткой размером 200×20×22 мм, длиной и диаметром проволочного ворса, соответственно, 55 мм и 0,25 мм. В качестве материалов-доноров использовали бруски из спеченных порошков чистого и легированного хрома, полученные методами порошковой металлургии.

Толщина слоя хромового покрытия, сформированного способом ДПГИ с подачей электрического напряжения, не превышала 5-7 мкм. После формирования хромовых покрытий методом ДПГИ, последующей механической обработки поверхностей дисков не проводили, а диски с гальваническим хромовым покрытием подвергали шлифованию до Ra=0,16…0,32 мкм.

Триботехнические испытания экспериментальных образцов дисков с покрытием проводили на машине трения одностороннего вращения, реализующей трение торцовой поверхности резинового ролика по плоской поверхности диска с покрытием. В качестве контробразцов использовались цилиндрические ролики диаметром 6 и длиной 12 мм, изготовленные из маслобензостойкой резины с модулем упругости 15 МПа.

Испытания на трение и износ проводились при следующих условиях: скорость вращения диска с покрытием - 834 мин$^{-1}$; относительная скорость скольжения ролика по диску – 2,4 м/с; удельная нагрузка в зоне контакта торца ролика с поверхностью диска - 0,5 МПа; продолжительность испытаний каждой пары трения - 60 мин, что соответствовало пути трения 8640 м. Испытания проводили в режиме «сухого трения», т.е. без смазочного материала.

В ходе испытаний регистрировали коэффициент трения скольжения ($f_{тр}$) и весовой износ диска и ролика. Износ роликов и дисков оценивали по величине убыли их массы на аналитических весах ВЛР-200 с точностью до 0,00001 г.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Результаты сравнительных триботехнических испытаний показали, что минимальные значения величин коэффициента трения скольжения имеют пары трения с ДПГИ покрытием Cr+УДАГ ($f_{тр}$, = 0,35) (рис. 1 - 1) и гальваническим Cr покрытием ($f_{тр}$, = 0,37) (рис. 1 – 2), что на 8…14% ниже, в сравнении с парой трения, где диск не имел покрытия ($f_{тр}$, = 0,4) (рис. 1 – 3).

Наибольшее значение величины коэффициента трения скольжения ($f_{тр}$, =0,59) зарегистрировано у пары трения с деформационно-плакированным хромовым покрытием, сформированным из донора, изготовленного из спеченного порошка чистого хрома (рис. 4 - 4).

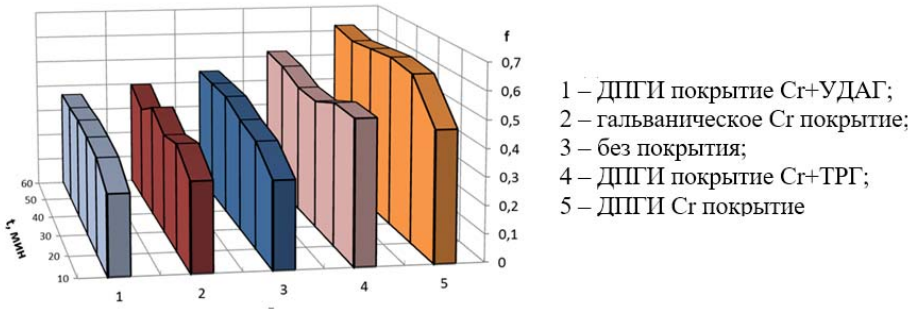


Рис. 1. Зависимости коэффициента трения скольжения от времени испытаний при трении торца резинового ролика по поверхности дисков с различными видами хромовых покрытий:

Значение величины коэффициента трения скольжения деформационно-плакированного хромового покрытия, сформированного из донора, легированного добавкой из терморасширенного графита ($f_{тр}$, = 0,5), на 25% превысило коэффициент трения пары без покрытия (рисунок 4 – 4).

Анализ данных по весовому износу образцов позволяет заключить, что образцы пар трения (диск – ролик) с гальваническим и деформационно-плакированным хромовым покрытием, легированным добавкой УДАГ, имеют минимальные и, практически, одинаковые значения величин весового износа.

Наибольший износ имеют образцы пар трения с дисками без покрытия и с деформационно-плакированным хромовым покрытием из чистого хрома.

Заключение. Деформационно-плакированн-ые хромовые покрытия, сформированные из донора, легированного УДАГ по своим триботехническим характеристикам сопоставимы с гальваническими покрытиями из твердого хрома, что создает хорошие предпосылки их применения для нанесения покрытий на поверхности деталей гидравлических систем (штоки, оси и гильзы гидроцилиндров, фланцы и др.).

Деформационно-плакированные хромовые покрытия, сформированные из доноров, изготовленных из спеченных порошков чистого хрома и с легирующей добавкой терморасширенного графита без последующей их возможной доработки (шлифовки) не пригодны к применению из-за худших тработехнических характеристик и высоким значениям величин весового износа трущихся образцов.

Выражение благодарности. Выражаю благодарность своим научным руководителям Шелегу В.К. и Леванцевичу М.А. за ценные указания при планировании исследования и оформлении статьи.

Список литературы

1. Белевский, Л.С. Пластическое деформирование поверхностного слоя и формирование покрытия при нанесении гибким инструментом / Л.С. Белевский. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогор. лицея РАН, 1996. – 230 с.

2. Леванцевич, М.А Триботехнические характеристики плакированных хромовых покрытий / М.А. Леванцевич, Н.Н. Максимченко, Е.Л. Юруть, В.Н. Калач // Актуальные вопросы машиноведения: сб. научн. трудов / ОИМ НАН Беларуси; редкол.: С.Н. Поддубко [и др.]. – 2016. – Вып. 5. – С. 394-398.

3. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий / В.Ю. Долматов, Г.К. Буркат //Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 1. – С. 84–95.

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ПОДЛОЖЕК С КОМПОЗИЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОСАЖДЕННЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПЛЕНКАМИ

Шиманович Д.Л.

Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ShDL@tut.by

Задачами проводимых исследований являлись исследование технологических методов, отработка соответствующих режимов и моделирование формирования дополнительных неорганических диэлектрических пленок методом вакуумного напыления на пористых (с показателем 18-30%) алюмооксидных поверхностях с целью получения модифицированных многослойных структур, обладающих закрытой пористостью и приводящих к улучшению теплофизических и электрофизических свойств конечных диэлектрических покрытий на алюминиевых основаниях [1, 2].

В качестве групп тестовых образцов использовались варианты, полученные при различных электрохимических условиях анодирования: алюмооксидные подложки размером 48×60 мм из сплавов Al (АМг-2; АМг-3; АМг-5) толщиной ~1; 2; 3 мм с покрытиями на основе структурно-модифицированного пористого анодного оксида алюминия, сформированными в 10% H_2SO_4; 5% $H_2C_2O_4$ и 7% $H_2C_2O_4$, толщиной ~50-100 мкм с каналами нанопор диаметром ~15-65 нм.

Для формирования на пористых алюмооксидных поверхностях дополнительных диэлектрических пленок (Al_2O_3; SiO_2; композита на основе Al_2O_3, SiO_2 и MnO) с целью модификации пористой структуры (с перекрытием и захлопыванием пор) для различных вариантов образцов осуществлялось вакуумное осаждение Al_2O_3 из мишени поликора (ВК100-1), SiO_2 из мишени кварца (С5-1) и композита на основе Al_2O_3, SiO_2 и MnO из мишени керамики (22ХС) методом электронно-лучевого испарения.

Выбор толщины тонких диэлектрических пленок определялся на основании теоретического моделирования. Режимы осаждения диэлектриков следующие:

– для осаждения Al_2O_3 из мишени поликора (ВК100-1): ток I ~0,5-0,7 А; напряжение U ~6-8 кВ; температура T ~100-150 ºС; скорость осаждения v ~2,22 нм/с; время напыления t ~135-900 с; толщина Al_2O_3 ~300-2000 нм;

– для осаждения SiO_2 из мишени кварца (С5-1): ток I ~0,4-0,5 А; напряжение U ~5-6 кВ; температура T ~100-150 ºС; скорость осаждения v ~1,85 нм/с; время напыления t ~162-1080 с; толщина SiO_2 ~300-2000 нм;

– для осаждения композита на основе Al_2O_3, SiO_2 и MnO из мишени керамики (22ХС): ток I ~0,5-0,7 А; напряжение U ~6-8 кВ; температура T ~100-150 ºС; скорость осаждения v ~2,82 нм/с; время напыления t ~106-710 с; толщина композита ~300-2000 нм.

На рис. 1 приведены результаты исследований, проведенных с помощью растровой электронной микроскопии (Philips XL 30 S FEG).

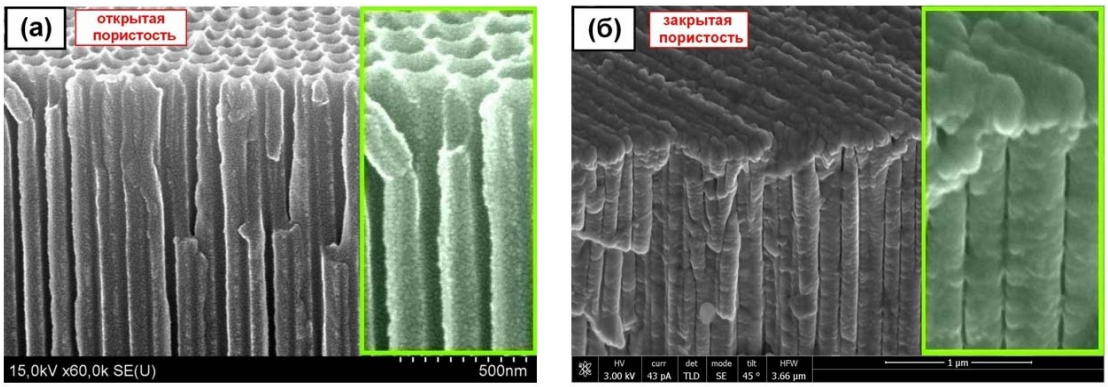


Рис. 1. РЭМ-фото пористой Al_2O_3-структуры алюмооксидных оснований до (а) и после (б) модификации дополнительными диэлектрическими пленками на основе Al_2O_3, полученными вакуумным осаждением из поликоровой мишени.

РЭМ-фото характеризуют эффект достижения закрытой пористости, полученной на исходных Al_2O_3-структурах тестовых образцов толщиной ~70 мкм с диаметром пор ~50-55 нм (5% $H_2C_2O_4$ при U ~60 В) после их модификации дополнительными диэлектрическими пленками на основе Al_2O_3 толщиной ~1000 нм при их вакуумном осаждении методом электронно-лучевого испарения из поликоровой мишени (ВК100-1). Поверхность конечных Al_2O_3-покрытий полностью перекрыта сплошным слоем напыленного диэлектрика, хотя внутреннее структурно-морфологическое строение показывает наличие нитевидных каналов диаметром ~5 нм, что подтверждает полученные результаты теоретического моделирования.

На рис. 2 продемонстрировано влияние толщины пористых анодных Al_2O_3-покрытий на Al-основаниях из сплава АМг-2 толщиной ~2 мм на параметры теплопередачи после осуществленной процедуры модификации пористой поверхности анодного Al_2O_3 при вакуумном осаждении диэлектрических пленок в виде Al_2O_3 (толщиной ~1 мкм и ~2 мкм); SiO_2 (толщиной ~1 мкм и ~2 мкм); композита на основе Al_2O_3, SiO_2 и MnO (22ХС) (толщиной ~1 мкм).

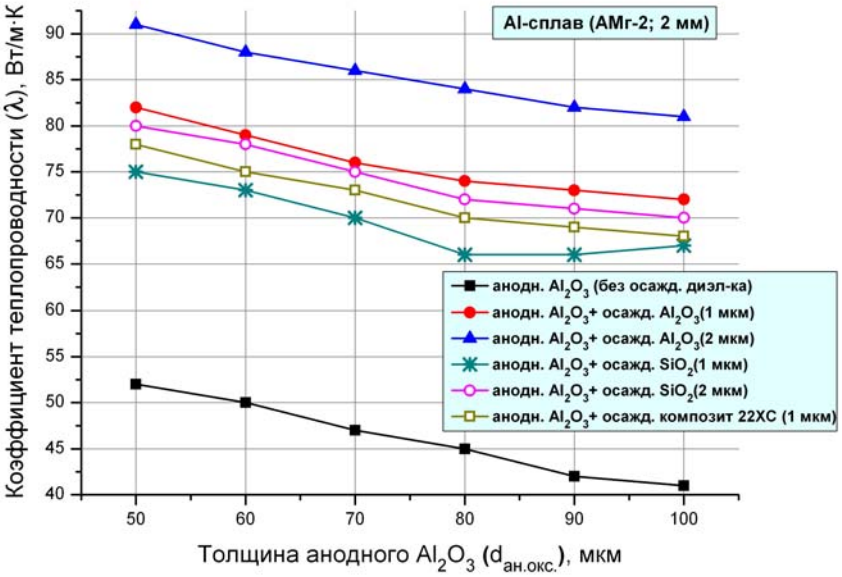


Рис. 2. Влияние толщины пористых анодных Al_2O_3-покрытий, модифицированных осажденными диэлектрическими пленками (Al_2O_3; SiO_2; композит на основе Al_2O_3, SiO_2 и MnO (22ХС)), на параметры теплопередачи.

Как и для немодифицированных покрытий, в случае модифицированного (уплотненного) анодного Al_2O_3 наблюдается увеличение коэффициента теплопроводности многослойной структурной системы «несущий Al – анодный Al_2O_3 – осажденный диэлектрик» при уменьшении толщины такой составляющей этой системы, как анодный Al_2O_3 (от ~100 мкм до ~50 мкм), однако процедура модификации осажденными диэлектриками позволила увеличить значения коэффициента теплопроводности для одной и той же исходной толщины пористого Al_2O_3. Видно, что для толщины пористого Al_2O_3 ~50 мкм значения коэффициента теплопроводности возрастают с ~82 до ~91 Вт/м·К соответственно при увеличении значений толщины осажденного (из мишени поликора (ВК100-1)) Al_2O_3 от ~1000 нм до ~2000 нм; значения коэффициента теплопроводности возрастают с ~75 до ~80 Вт/м·К соответственно при увеличении значений толщины осажденного (из мишени кварца (С5-1)) SiO_2 от ~1000 до ~2000 нм; значение коэффициента теплопроводности составляет ~78 Вт/м·К для толщины осажденного композита ~1000 нм на основе Al_2O_3, SiO_2 и MnO (из мишени керамики (22ХС)), в то время как параметр теплопередачи для немодифицированного пористого Al_2O_3 такой же толщины (~50 мкм) составляет ~52 Вт/м·К. Сравнительный анализ показывает, что аналогичные увеличения значений коэффициента теплопроводности для уплотненных структур по сравнению с немодифицированными наблюдаются и для всего исследуемого диапазона толщины (~50-100 мкм) анодного Al_2O_3.

Автор благодарит за помощь в выполнении работы д.т.н., почетного проф. БГУИР Сокола В.А.

Список литературы:

1. Шиманович Д.Л. Технологические режимы формирования дополнительных диэлектрических пленок на пористой поверхности алюмооксидных оснований и исследование электрофизических и теплофизических характеристик модифицированных покрытий // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 573-576.

2. Шиманович Д.Л. Технологические подходы для создания модифицированных многослойных покрытий на основе наноструктурированного пористого анодного Al_2O_3 и осажденных диэлектрических пленок // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сборник научных трудов / Под общей ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2017. – Вып. 9. – С. 529-535.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ И НИОБИЕМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Шиманский В.И.

Беларусь, Белорусский государственный университет, shymanskiv@mail.ru

Одной из главных задач, стоящей перед современной энергетической отраслью, является повышение КПД энергетических установок, что может быть достигнуто, в первую очередь, за счет повышения рабочей температуры турбинных установок. Как правило, при изготовлении лопаток турбин используются титановые сплавы, обладающие повышенной коррозионной стойкостью. Однако, повышение рабочей температуры при использовании титановых лопаток может приводить к фазовому переходу от низкотемпературной (гексагональная α-фаза) к высокотемпературной (кубическая β-фаза) структуре, приводящее к деградации эксплуатационных свойств. Перспективным способом повышения термической стойкости материалов на сегодняшний день может рассматриваться формирование структур на основе силицидов тугоплавких металлов [1]. Однако введение в титан тугоплавких добавок переходных металлов и кремния является нетривиальной задачей, решение которой в данной работе предполагается с помощью компрессионных плазменных потоков (КПП).

КПП представляют собой потоки плотной плазмы с высокой скоростью направленного движения, формирование которых происходит в квазистационарных плазменных ускорителях. В таких системах удается достичь длительности импульса до нескольких сотен микросекунд, что в сочетании в высокой плотностью поглощенной энергии может быть эффективно использовано с целью модифицирования приповерхностных слоев материалов, сопровождаемого их плавлением [2-3].

В данной работе предлагается использовать КПП с целью формирования приповерхностного сплава на основе титана с включением силицидов ниобия.

В качестве объекта исследования был использован сплав титана ВТ1-0, на который наносились покрытия кремния (толщина 1 мкм) и ниобия (толщина 2 мкм). Формирование покрытия кремния происходило при распылении кремниевой мишени высокоинтенсивным электронным пучком, при котором происходило осаждение газовой фазы на поверхность образцов титана, расположенных в непосредственной близости от мишени. Покрытие ниобия формировалось на поверхности системы Si/Ti с помощью вакуумно-дугового осаждения. Впоследствии сформированная многослойная система Nb/Si/Ti подвергалась воздействию КПП, генерируемых в остаточной атмосфере азота (давление 3 тора). Обработка КПП происходила при напряжении на системе конденсаторов 4,0 кВ и на расстояние 12 см от поверхности обрабатываемого образца до электрода. Воздействие КПП осуществлялось при различном числе последовательных импульсов (от 1 до 3), при этом длительность самого импульса составляла 100 мкс.

Фазовый состав образцов изучался на основе рентгеноструктурного структурного анализа (РСА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV в геометрии параллельных пучков с использованием медного излучения (λ=0,15418 нм). Элементный состав модифицированных слоев определялся на основе рентгеноспектрального микроанализа.

Согласно ранее проведенным исследованиям, воздействие на титан КПП с указанными параметрами позволяет расплавить приповерхностный слой титана, а также покрытий кремний и ниобия, в результате чего происходит его жидкофазное перемешивание и нанесенных покрытий. В этом случае закристаллизовавшийся слой представляет собой сплав, состоящий из компонентов подложки (титана), а также элементов предварительно нанесенных покрытий. Варьируя плотность энергии, поглощаемой обрабатываемым материалом, а также толщину наносимых покрытий, представляется возможным контролировать как элементный, так и фазовый состав модифицированного слоя.

Формирование покрытия ниобия с помощью вакуумно-дугового осаждения сопровождается воздействием на подложку высокой плотностью ионного потока, что приводит к существенному нагреву поверхности, ее ионному распылению и, как следствие, удалению части (или полностью) покрытия предварительно нанесенного кремния. Последующее воздействие КПП приведет лишь к жидкофазному легированию титана атомами ниобия, а содержание кремния будет минимальным и

недостаточным для формирования силицидов металлов. В связи с этим перед формированием покрытия ниобия система Si-Ti подвергалась дополнительной обработке КПП с целью сформировать приповерхностный сплав титана и кремния. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа в результате такой обработки в приповерхностном слое титана происходит образование силицида Ti_5Si_3, который обладает гексагональной кристаллической решеткой с параметрами a = 0,7454 нм и c = 0,5916 нм.

После легирования титана атомами кремния и формирования силицида титана на поверхность образцов наносилось покрытие ниобия, сформированная система вновь подвергалась воздействию КПП. Рентгеноструктурный анализ позволил установить, что в данном случае после плазменного воздействия имеет место легирование титана атомами ниобия, приводящее к стабилизации высокотемпературной кубической β-фазы титана в виде твердого раствора β-Ti(Nb) с параметром решетки a = 0,3311 нм. Следует также отметить, что с увеличением количества импульсов от 1 до 3 не приводит к изменению параметра решетки, а лишь способствует более равномерному распределению ниобия по глубине легированного слоя. Сформированный на предварительном этапе силицид Ti_5Si_3 расплавляется последующим плазменным воздействием, в результате чего происходит перераспределение компонентов между различными фазами. Атомы кремния, обнаруженные в количестве 2 – 3 ат. % в приповерхностном легированном слое растворяются в низкотемпературной фазе титана, образуя твердый раствор α-Ti(Si).

Помимо этого, ввиду использования азота в качестве плазмообразующего вещества, в приповерхностном слое было зафиксировано формирование нитрида титана δ-TiN_x с кубической кристаллической решеткой. Параметр решетки сформированного нитрида титана составляет a = 0,4215 нм (после одного импульса плазменного воздействия) и a = 0,4196 нм (после трех импульсов плазменного воздействия). Согласно [4], формирование нитрида титана происходит за счет взаимодействия азота из остаточной атмосферы с поверхностью закристаллизовавшегося титана, при этом параметр решетки составляет 0,4200 нм. Увеличение параметра решетки нитрида титана в исследуемых случаях, по-видимому, может быть обусловлено присутствием атомов легирующих элементов – ниобия и кремния – в кубической решетке нитрида титана. Действительно, при увеличении количества последовательных импульсов воздействия до 3 приводит к снижению концентрации ниобия и кремния в модифицированном слое, приближая его параметр решетки к соответствующему значению нелегированной фазы.

Таким образом, в результате проведенной работы показана возможность легирования приповерхностного слоя титана атомами ниобия и кремния при воздействии компрессионными плазменными потоками.

Благодарности. Автор выражает благодарность заведующему кафедрой физики твердого тела Белорусского государственного университета Углову Владимиру Васильевичу, выступающему в качестве консультанта и научного руководителя работы.

Соавтор: Д.В. Есипенко

Список использованных источников:

1. Y. Qiao, X. Guo, Y. Zeng. Study of the effect of Zr addition on the microstructure and properties of Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloys // Intermetallics. – 2017. – Vol. 88. – P. 19-27.

2. В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, Н.Т. Квасов. Конвективный массоперенос в поверхностных слоях титана, подвергнутого воздействию компрессионными плазменными потоками // ФХОМ. – 2012. – № 6. – С. 31-39.

3. В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.А. Люшкевич, В.М. Асташинский, М.В. Асташинская, О.В. Рева. Формирование поверхностного сплава никелида титана воздействием компрессионными плазменными потоками на систему никель-титан // Перспективные материалы. – 2013. – № 4. – С. 72-79.

4. Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, В.В. Углов, В.М. Асташинский, В.А. Ухов. Азотирование поверхностного слоя стали и титана компрессионными плазменными потоками // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – №4. – С. 35-42.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИПРИГАРНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ПРЕСС-ФОРМ МАШИН ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДЕФОРМАЦИОННОГО ПЛАКИРОВАНИЯ

Юруть Е.Л.
Беларусь, Белорусский национальный технический университет, zhan-09@rambler.ru

Литье под давлением (ЛПД) цветных и черных металлов и сплавов достаточно давно и широко используется в современном машиностроении [1-4], Данный способ литья позволяет получать отливки, в высокой степени приближенные по форме и размерам к готовому изделию, что способствует значительному снижению материалоемкости и трудоемкости механической обработки, а, следовательно, себестоимости готового изделия. Однако, одной из главных проблем способа ЛПД является сравнительно невысокая эксплуатационная стойкость используемых пресс-форм

Основными причинами выхода из строя деталей пресс-форм, например, при литье алюминиевых сплавов являются термическая усталость материала пресс-формы, которая приводит к образованию сетки разгара, гидродинамический износ и пригар и др. [1, 5].

Для повышения стойкости пресс-форм применяют специальные теплостойкие стали и сплавы, объемную упрочняющую и химико-термическую обработку (азотирование, цианирование, фосфатирование, сульфатирование и др.), а также защитных покрытия и смазки

В настоящей работе изучался выбор способа формирования, влияние состава и вида защитного покрытия рабочих поверхностей деталей пресс-форм машин литья под давлением с целью повышения их устойчивости к пригару материала расплава.

Цель исследований заключалась в экспериментальной оценке антипригарных свойств покрытий, сформированных методом электродеформационного плакирования гибким инструментом (ЭДПГИ) [6,7], при их взаимодействии с жидким расплавом цинкового сплава ЦА4М1.

Сущность способа электродеформационного плакирования гибким инструментом (рис. 1) заключалась в механическом диспергировании размягченных электрическим током металлов или сплавов и быстром нанесении образовавшихся частиц на покрываемую поверхность натиранием Устройство для нанесения покрытий снабжено генератором импульсов разноименной полярности, условно положительный электрод которого соединен с элементом из материала покрытия, условно нулевой – со щеткой, а условно отрицательный предназначен для соединения с обрабатываемым изделием [8,9].

Методика исследований. Для испытания применяли образцы (рисунок 2) цилиндрической формы (ролики), изготовленные из стали 4Х5ВФСГ (ГОСТ 5950-2000), объемной закалки (HRC 38–42). Образцы разделили на две группы: 1) без азотирования поверхности; 2) с азотированием поверхности на глубину. На боковые поверхности роликовых образцов обеих групп методом ЭДПГИ наносили покрытия из композиционных материалов на основе титана FT 1, твердого сплава ВК 8, а также меди, легированной нитридом бора Cu+NB.

Оценку антипригарных свойств покрытий проводили в расплаве цинкового сплава ЦА4М1, разогретом до температуры 480ºС в печи SNOL 7.2/1300. В контейнер с расплавом погружали экспериментальные образцы, после чего контейнер с образцами помещали в печь и выдерживали в течение 6 часов. После этого экспериментальные образцы извлекали из контейнера с жидким расплавом и охлаждали на открытом воздухе без дополнительных средств.

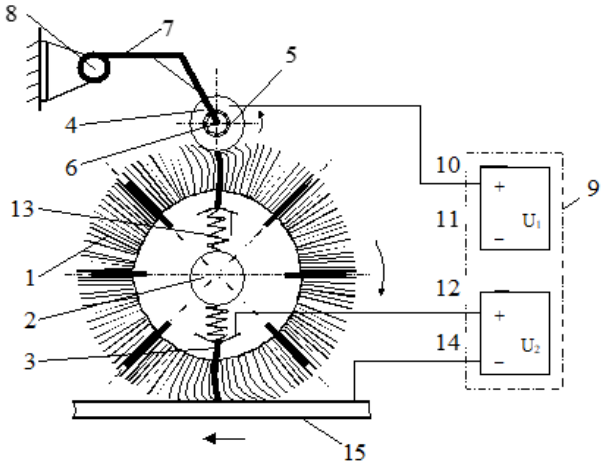


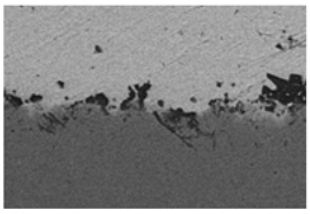
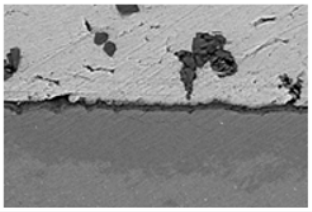
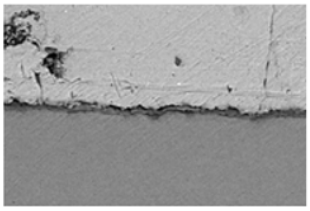
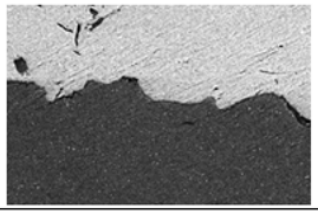
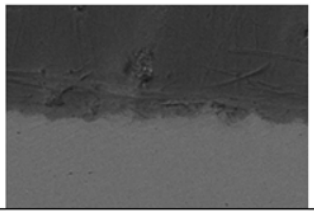
Рис. 1. Схема устройства для

Рис. 2. Экспериментальные образцы с покрытием: а) до погружения в расплав; б) извлеченные из контейнера с расплавом

электрофрикционного плакирования

В ходе визуального контроля не было обнаружено значительных отличий в антипригарных свойствах всех образцов, поэтому в дальнейшем были произведены исследования поперечных микрошлифов методом электронной микроскопии.

Таблица 1 – Поперечные микрошлифы образцов с покрытием после выдержки в расплаве

Материал покрытия	Неазотированная основа	Азотированная основа
FT 1		
BK 8		
Cu+NB		

Исследование микрошлифов срезов по цилиндрической поверхности образцов (см. таблицу 1) показало, что покрытие на основе твердого сплава ВК 8, нанесенное как на азотированную, так и на неазотированную поверхность, способствует формированию зоны раздела «основа – покрытие», которая является своеобразным защитным барьером, предотвращающим привар материала жидкого расплава к поверхности экспериментальных образцов. Это способствует повышению устойчивости к возникновению поверхностных дефектов в виде приваров, а следовательно, и повышению ресурса деталей пресс-форм и качества выпускаемых отливок.

Зона раздела, которая сформировалась на образцах с азотированной и неазотированной поверхностью с покрытием из материала на основе титана FT 1, а также из меди, легированной нитридом бора Cu+NB, отличается размытостью и локальной диффузией цинкового сплава в поверхность материала образцов, что свидетельствует о слабых защитных свойствах указанных покрытий.

Таким образом, на основании результатов эксперимента можно заключить, что покрытие из твердого сплава ВК 8, сформированное методом ЭДПГИ, обладает хорошими защитными свойствами к привару материала расплава цинкового сплава ЦА4М1 и может быть рекомендовано к применению при изготовлении деталей пресс-форм машин литья под давлением.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-38-50226 «мол_нр».

За помощь в проведении работы и анализе результатов исследований, автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н., доценту Леванцевичу М.А. а также руководителю гранта при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-38-50226 «мол_нр», профессору Магнитогорского государственного технического университета Белевскому Л.С.

Литература:

1. Горюнов, И.И. Пресс-формы для литья под давлением. Справочное пособие / И.И. Горюнов. – Л.: Машиностроение, 1973. – 256 с.

2. Литье под давлением / Беккер М.Б. [и др.]. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1990. - 399 с.

3. Цветное литье: Справочник / Н.М. Галдин [и др.]; Под общ. ред. Н.М. Галдина. – М.: Машиностроение, 1989. – 528 с.

4. Денисов, П.Ю. Взаимодействие сплавов алюминия с материалом пресс-форм и функциональными покрытиями / П.Ю. Денисов: Автореф. канд. техн. наук: 05.02.01. – Тюмень, 2005. – 16 с.

5. Жуков, А.А. Особенности термоусталостного разрушения штамповых сталей 3Х2В8Ф и 4Х5МФС в условиях эксплуатации пресс-форм литья под давлением / А.А. Жуков, А.Д. Постнова, Ю.В. Рябов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1994. – № 4. – С. 34–37.

6. Белевский Л.С., Копцева Н.В., Белевская И.В., и др. Исследование деформирования поверхностного слоя и нанесения покрытий гибким инструментом. Металлы. 2015. № 5. С. 91-97.

7. Белевский Л.С., Копцева Н.В., Белевская И.В., и др. Ударно-фрикционная комбинированная обработка гибким инструментом. Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2014.№ 4 (48). С. 53-57.

8. Дема Р.Р., Нефедьев С.П., Харченко М.В., Зотов А.В. и др. Формирование на рабочих поверхностях пар смешанного типа функциональных покрытий из цветных металлов и сплавов методом деформационного плакирования с целью повышения их работоспособности. Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2017. № 3. С. 43-48.

9. Белевский Л.С., Белевская И.В. Фрикционный и электрофрикционный способы нанесения покрытий. Межвуз. сб. науч. тр. / Под ред. М.В. Чукина. Обработка сплошных и слоистых материалов. Вып. 38. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. - С. 158-163.

СЕКЦИЯ 9 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУФАБРИКАТОВ СПФ ТН-1 С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ КОМБИНИРОВАНИЕМ МЕТОДОВ РКУП И ТЁПЛОЙ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

Карелин Р.Д.

Россия, Институт металлургии и материаловедения РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», RDKarelin@gmail.com

В данной работе исследовали влияние различных режимов термомеханической обработки (ТМО), включающих интенсивную пластическую деформацию (ИПД) методами равноканального углового прессования (РКУП) и ротационной ковки (РК), на механические и функциональные свойства сплавов с памятью формы марки ТН-1.

Исследование структуры сплавов проводилось с использованием методов рентгенографического структурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Механические свойства определяли с помощью испытаний на растяжение. Измерение твердости по Виккерсу проводили при комнатной температуре под нагрузкой 1Н. Обратимую деформацию определяли термомеханическим методом при деформации изгибом с применением шаблонных дуг.

Сопоставление двух разных схем РКУП показало, что для наиболее эффективного улучшения функциональных свойств СПФ Ti-Ni необходимо применять РКУП (при φ = 120°) в квазинепрерывном режиме, поскольку РКУП с паузами и промежуточным подогревом сопровождается значительным разупрочнением и соответствующим снижением функциональных свойств. Оптимальный температурный интервал применения РКУП в квазинепрерывном режиме – 400-450 °С. Понижение температуры РКУП до 400 °С и ниже сопровождается разрушением заготовки на этапе, который не обеспечивает достижения уровня свойств, полученного в результате РКУП при более высокой температуре.

Применение РКУП в квазинепрерывном режиме за 7 проходов при температуре 400 °С позволило сформировать смешанную нанокристаллическую и наносубзеренную структуру со средним линейным размером структурных элементов 103 ± 5 нм и обеспечить максимальный уровень механических ($\sigma_в$ = 1154 МПа) и функциональных ($\varepsilon_{r.1}^{max}$ = 7,3 % без последеформационного отжига, $\varepsilon_{r.1}^{max}$ = 9,5 % с отжигом при температуре 400 °С, 1 час) свойств.

После РК при 350 °С была получена так же смешанная зеренно-субзеренная структура со средним линейным размером структурных элементов 126 ± 7 нм после ковки с диаметра 12 мм и 118 ± 7 нм после ковки с диаметра 20 мм, обеспечивающая достаточно высокий уровень механических ($\sigma_в$ = 1097 МПа) и функциональных ($\varepsilon_{r.1}^{max}$ = 8,0 %, после отжига при 400 °С, 1 час) свойств.

Сочетание квазинепрерывного РКУП-5 при 400 °С и ТРК при 400 °С позволило сформировать структуру со средним линейным размером 113 ± 7 нм и, после отжига при 400 °С, 1 час, получить высокое значение полностью обратимой деформации – 8,0 %. После комбинации периодического РКУП-6 при 450 °С и ТРК при 500 °С была получена более крупнозернистая структура со средним линейным размером 137 ± 5 нм, а полностью обратимая деформация, после отжига при 400 °С, 1 час, оказалась несколько ниже – 6,3 %.

Полученные результаты подтверждают целесообразность применения метода РКУП в сочетании с ТРК как составляющей термомеханической обработки СПФ Ti-Ni для получения объемных и длинномерных субмикро- и наноструктурных полуфабрикатов с повышенными механическими и функциональными свойствами.

Выражаю благодарность своим научным руководителям в НИТУ «МИСиС»: проф., д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкину, в.н.с., к.т.н. И.Ю. Хмелевской, и научным консультантам в ИМЕТ РАН: зав. лаб. № 15 д.т.н., В.С. Юсупову, с.н.с. лаб. № 15, к.т.н. Ф.Р. Карелину.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕДИЦИНСКИХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

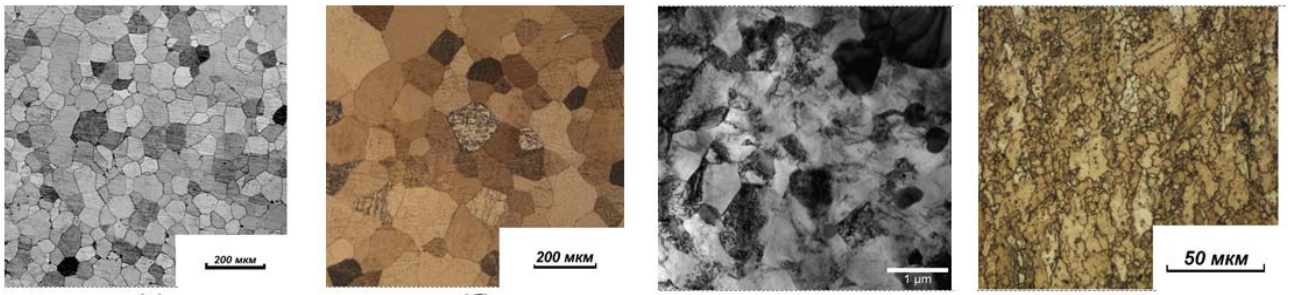
Мартыненко Н.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», nataliasmartynenko@gmail.com

Магниевые сплавы, как материалы медицинского назначения, уже на протяжении двух десятилетий активно изучаются во многих странах [1–2]. В настоящее время большинство исследований направлено на получение оптимального состава и свойств данных материалов. Разработка составов таких сплавов затруднена тем, что выбранные легирующие элементы должны обладать хорошей биосовместимостью и выполнять свои основные свойства: упрочнять сплав и повышать его коррозионную стойкость. Поэтому сейчас используют ограниченный ряд элементов (Ca, Zn, Ag, Li, Sr, некоторые РЗМ), по своим характеристикам попадающие под оба критерия. Однако одного легирования для получения оптимальных свойств недостаточно, поэтому для улучшения механических характеристик сплавы деформируют. Особенно привлекательна в этом смысле интенсивная пластическая деформация, а в частности равноканальное угловое прессование (РКУП), которое позволяет существенно упрочнять магниевые сплавы путем создания в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Кроме того, известны случаи повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов с УМЗ структурой. Поэтому в данном исследовании было изучено влияние легирования и РКУП на структуру и свойства медицинских магниевых сплавов.

В работе были исследованы два магниевых сплава: WE43 (Mg-3,56%Y-2,2%Nd-0,47%Zr) и Mg-1%Zn-0,3%Ca. В исходном состоянии сплав WE43 был гомогенизирован при температуре 525°C в течение 8 часов с охлаждением на воздухе, а сплав Mg-1%Zn-0,3%Ca – при 450°C в течение 3 часов с закалкой в воду. РКУП проводили по маршруту Bc с углом пересечения каналов 120°. Для сплава WE43 температура прессования понижалась с 425 до 300°C с шагом 25°C и 2 проходами в каждой точке (суммарно – 12 проходов). Для сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca проводили ступенчатое РКУП с понижением температуры от 400 до 300°C с шагом 25°C и также 2 проходами в каждой точке (суммарно – 10 проходов).

Исследование микроструктуры сплавов в исходном состоянии показало, что в обоих случаях после гомогенизации формируется однородная структура с равноосными зернами со средним размером ~70 мкм для сплава WE43 и ~105 мкм для сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca (рис. 1 а, б). Формирование более мелкого зерна в случае сплава WE43, даже не смотря на более длительную гомогенизацию, вероятно, обусловлено наличием в его составе Zr, являющимся модификатором для измельчения структуры. РКУП приводит к существенному измельчению структуры обоих сплавов. В сплаве WE43 после РКУП формируется ультрамелкозернистая структура со средним размером зерна 0,69±0,13 мкм, а также глобулярные частицы фазы $Mg_{41}Nd_5$ со средним размером 0,45±0,18 мкм. В то же время в сплаве Mg-1%Zn-0,3%Ca РКУП приводит к формированию довольно неоднородной структуры, вытянутой вдоль направления прессования, со средним размером зерна 3,8±0,19 мкм. Формирование менее дисперсной, чем в предыдущем сплаве, структуры, вероятно, связано с меньшим числом проходов РКУП. Частиц второй фазы для данного сплава обнаружено не было.



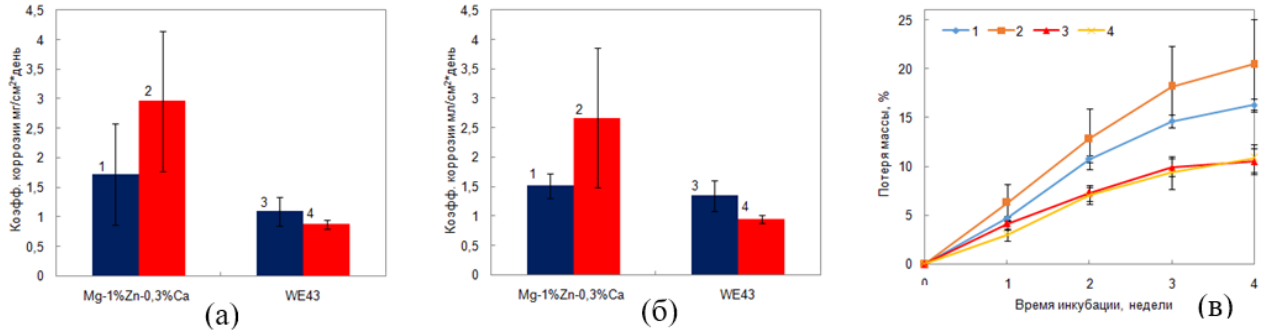
(а) (б) (в) (г)

Рис. 1. Микроструктура сплава WE43 (а, в) и Mg-1%Zn-0,3%Ca (б, г) в гомогенизированном (а, б) и деформированном (в, г) состояниях

Изучение механических свойств сплавов показало, что более дисперсная структура в случае сплава WE43 наиболее эффективно уточняет сплав. Так в исходном состоянии сплав обладал условным пределом текучести, равным 150 МПа, пределом прочности – 220 МПа и относительным удлинением – 10,5%. После РКУП эти показатели выросли до 260 МПа, 300 МПа и 12,4%, соответственно. Сплав Mg-1%Zn-0,3%Ca в исходном состоянии обладал условным пределом текучести, равным 92 МПа, пределом прочности – 194 МПа при относительном удлинении 12,8%. После РКУП наблюдается рост пластичности почти в два раза до 23,9%, а прочность при этом практически не меняется (условный предел текучести равен 106 МПа, а предел прочности – 215

МПа). Кроме структуры в изменение механических свойств свой вклад вносит также трансформация текстуры. Так для магниевых сплавов после РКУП характерно формирование наклоненной базисной текстуры, которая благотворно сказывается на пластичности, но при этом не улучшает (а часто и ухудшает) их прочность. Похожую ситуацию мы наблюдаем в случае сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca. В то же время в случае сплавов с редкоземельными металлами происходит осаждение мелкодисперсных частиц в базисных плоскостях, что затрудняет скольжение по ним дислокаций. Это приводит к частичному торможению базисного скольжения и активации призматического, которое, с одной стороны, не приводит к ухудшению пластичности, но улучшает прочность. Подобную ситуацию мы наблюдаем в сплаве WE43.

Одним из важнейших эксплуатационных свойств биорезорбируемых материалов является их коррозионная стойкость в физиологических средах. В нашем случае была исследована коррозионная стойкость сплавов в 0,9%NaCl при температуре 37°C (рис. 2) при краткосрочных испытаниях (1 сутки, рис. 2 а, б), чтобы оценить первичную реакцию материала на коррозионное воздействие, и долгосрочных испытания (4 недели, рис. 2 в), чтобы оценить процент потери массы в процессе эксплуатации.



1 – гомогенизация Mg-1%Zn-0,3%Ca; 2 – РКУП Mg-1%Zn-0,3%Ca;
3 – гомогенизация WE43; 4 – РКУП WE43

Рис. 2. Исследование коррозионной стойкости сплавов при краткосрочных (методами потери веса (а) и эволюции водорода (б)) и долгосрочных (в) коррозионных испытаниях

Полученные результаты показали, что, в целом, РКУП не приводит к ухудшению коррозионной стойкости во всех исследованных случаях, так как все изменения значений лежат в пределах погрешности эксперимента. Однако стоит отметить, что коррозия сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca протекает интенсивнее, чем сплава WE43. Так скорость коррозии, измеренная методом потери массы, сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca при краткосрочных испытаниях составляет 1,7±0,9 и 3,0±1,2 мг/см^2*день для гомогенизированного и деформированного состояний, соответственно, в то время как для сплава WE43 эти параметры составляют 1,1±0,2 и 0,9±0,1 мг/см^2*день. При испытаниях на эволюцию водорода сплав ведет себя аналогично. Долгосрочные испытания на коррозию также выявили преимущество сплава WE43. Суммарная потеря массы за 4 недели составила 16,3±0,6 и 20,4±4,7 % для гомогенизированного и деформированного состояний сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca и 10,5±1,3 и 10,8±1,5 % для гомогенизированного и деформированного состояний сплава WE43, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант №17-13-01488).

Литература:

1. S. Virtanen. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility // Mater. Sci. Eng. B 176(2011) 1600– 1608.

2. M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda. Development of new metallic alloys for biomedical applications // Acta Biomater. 8(2012) 3888–3903.

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Севостьянов М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, nacakina@mail.ru

В настоящий момент существует широкий ряд социально значимых заболеваний, в т.ч. онкологических, связанных с сужением или полной закупоркой полостей организма, по которым осуществляется передвижение физиологических потоков. При этом есть возможность справляться с этими проблемами без полостного хирургического вмешательства. Для улавливания тромбов, несомых током крови, при свободном пропускании самой крови используют имплантируемые медицинские изделия типа Кава-фильтр [1]. Для раздвижения и поддержания в заданном положении стенок протоков (т.е. восстановления нормального (исходного) диаметра просвета) применяются медицинские изделия типа «стент» [1-8]. Поскольку доставка и установка в необходимом участке организма этих имплантатов производится с помощью катетера, они подвергаются значительному сжатию до и расширению после установки, и к ним предъявляются особо высокие требования стойкости к переменным динамическим нагрузкам. Также, с одной стороны, эти материалы должны обеспечивать функционирование изделия без разрушения под нагрузкой тканей, а с другой – и без повреждения самих тканей инородным материалом.

Группа сплавов на основе титана обладает рядом специфических механических характеристик: сверхэластичность, соблюдение закона запаздывания, эффект памяти формы (ЭПФ) [9-13]. Материалы с памятью формы находят обширное применение в современном мире в разнообразных областях. Наиболее известным из них является TiNi. Однако данный сплав обладает спорным уровнем коррозионной стойкости и биосовместимости из-за содержания токсичного никеля, трудно обрабатывается и т.д., что ограничивает его применение [14-18]. Пока уступая в механических характеристиках, по уровню биосовместимости никелид титана обходят безникелевые титановые сплавы памяти, например Ti-Nb-Ta-Zr.

Целью работы было получение и комплексные исследования структуры титановых сплавов памяти формы, предназначенных для медицинского применения, в виде образцов различной конфигурации от слитков до проволоки диаметром 280 мкм, полученной методом интенсивной пластической деформации, способствующей созданию наноструктур.

Плавка навесок проводилась в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом LK8 фирмы LEYBOLD-HERAEUS (Германия). Прокатка происходила на реверсивном стане ДУО-300. Нагрев осуществлялся непосредственно перед деформацией в печи KYLS 20.18.40/10 фирмы HANS BEIMLER с максимальной температурой 1350°C. Отжиг прутков осуществлялся в проходной трубчатой электропечи ПТС-2000-40-1200 фирмы ООО "Лори-Термо". Ротационная ковка заготовок последовательно проводилась на радиальных ковочных машинах В2129.02, В2127.01, В2123.01 (Россия) с последовательной сменой бойков. Подогрев заготовок на воздухе непосредственно перед деформацией осуществлялся в печи ПТС-2000-40-1200 до 600-750°C. С диаметра проволоки 2 мм до диаметра 0,4 мм волочение производилось на машине C7328/ZF фирмы «THE NORTHWEST MACHIBE CO.LTD» (Китай). Проволоку с диаметра 0,4 мм до диаметра 0,28 мм волочили на станке UDZWGW 100/8 (Германия).

Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч. с использованием поперечных шлифов) исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, на котором также проводили фрактографические исследования образцов, и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30о. Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку" в CuKα - излучении. Исследования микроструктуры после предварительного травления в смеси кислот проводили на оптическом металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT с цифровой обработкой изображения.

Отмечена высокая однородность распределения компонентов по объему образцов, дендритное строение слитков и мелкозернистная структура заготовок после многократного деформирования. Морфология проволок любого состава после волочения проявляет высокую неоднородность, в т.ч. перемежаются 2 типа поверхности различного состава – наблюдаются участки с высоким содержанием углерода, предположительно оставшегося после волочения, и с высоким содержанием кислорода. После шлифовки поверхности возрастает ее однородность.

Соавторы: Насакина Е.О., Шатова Л.А.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову.

Работа выполнена при поддержке при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Литература:

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. Интеграл, 2013, № 4, с. 42-45.

2. Marjan Bahrami Nasab, Mohd Roshdi Hassan. Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review. Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 2010, vol. 24(1), p. 69 – 82.

3. Bose A., Hartmann M., Henkes H. A Novel, Self–Expanding Nitinol Stent in Medically Refractory Intracranial Atherosclerotic Stenosis: Wingspan Study. Stroke, 2007, vol. 38, p. 1531–1537.

4. Horowitz M.B., Purdy P.D. The use of stents in the management of neurovascular disease: a historical and present status review. Progress in Neurological Surgery, 2005, vol. 17, p. 18.

5. Balazic M., Kopac J. Improvements of medical implants based on modern materials and new technologies. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007, vol. 25, issue 2, p. 31-34.

6. Meier B. Use and Abuse of Coronary Stenting. Hospital Chronicles, 2006, Suppl., p. 99–103.

7. Dong Gwon, Hyung Jin Shim, Byung Kook Kwak. Retrievable Biliary Stent-Graft in the Treatment of Benign Biliary Strictures. J Vasc Interv Radiol, 2008, vol. 19, p. 1328–1335.

8. Рабкин И.Х. Начало эпохи стентов (задумка, намерения, осуществление нитинолового стентирования). Диагностическая и интервенционная радиология, 2008, т. 2, № 2, с. 5-15.

9. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд–во МИЦ, 2006, 296 с.

10. Petrini L., Migliavacca F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. Journal of Metallurgy, 2011, vol. 2011, pp. 1-15

11. Duerig T.W., Melton K.N., Wayman C.M., Stockel D. Engineering aspects of shape–memory alloys. Oxford: Butterworth Heinemann Ltd, 1990, 491 p.

12. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992, 742 с.

13. 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.

14. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. 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.

15. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования коррозионной стойкости медицинского сплава нитинол с эффектом памяти формы. Способы изменения коррозионной стойкости. Перспективные материалы, 2014, № 9, с. 19-33.

16. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии. Материаловедение, 2014, № 8, с. 40-45.

17. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов. Материаловедение, 2014, №9, с.30-37.

18. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it. Theor. Found. Chem. Eng., 2014, v.48, №.4, p.477–486.

К ЗАДАЧЕ АВТОФРЕТИРОВАНИЯ С УЧЁТОМ ЛИНЕЙНОГО УПРОЧНЕНИЯ

Резин П.М.

Киргизия, КГТУ им. И. Рассказова, rezinpm@gmail.com

В данной работе рассматривается процесс автофретирования на основе задачи Ламе о напряженном состоянии толстостенной трубы, подвергнутой внутреннему давлению (рис.1). При сопоставлении теоретических и экспериментальных исследований этой технологической операции установлено следующее. Классическое решение Ламе в случае наличия в трубе зоны пластической деформации материала не соответствует в достаточной мере эксперименту. По теории зоны упругости и пластичности в поперечном сечении трубы разделены концентрической окружностью. Радиус этой окружности (r_T) и возникающие напряжения зависят от принимаемого условия текучести. При определенном соотношении между пределами текучести при растяжении и чистом сдвиге критерии текучести Губера –Мизеса и Треска-Сен-Венана совпадают. В действительности область пластической деформации и величины напряжений на ее границе заметно зависят от характера деформационного упрочнения конструкционных пластичных материалов, которые не подчиняются указанным критериям текучести. В качестве примера решения сформулированной задачи рассматривается линейное упрочнение материала с условием текучести, предложенным М.Я. Леоновым и отражающим наблюдаемую в экспериментах связь между максимальным и октаэдрическим касательными напряжениями.

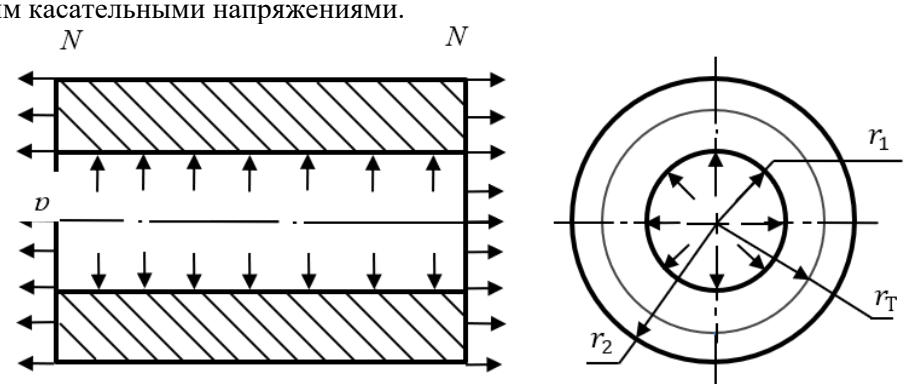


Рис.1. Схема нагружения толстостенной трубы.

По критерию М.Я. Леонова, по сравнению с критерием Губера-Мизеса, получаем, что при одном и том же уровне распространения зоны пластической деформации все три главных напряжения уменьшаются по модулю на $\approx 5\%$. Вследствие этого начало зоны пластической деформации возникает при меньшем давлении, описываемом критерием Губера-Мизеса. Иначе говоря, зона пластической деформации распространяется по поперечному сечению трубы быстрее, чем предполагается согласно критерию Губера-Мизеса. Именно поэтому, как указано в известной монографии Р. Хилла, в процессе автофретирования оператору необходимо следить за скоростью распространения пластической деформации по поверхности трубы визуально, поскольку переход толстостенной трубы в полностью пластическое состояние приводит к потере ею несущей способности, и труба отправляется на переплавку.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА МАГНИЕВОГО СПЛАВА С КЕРАМИКОЙ, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Страумал П.Б.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, straumal.peter@yandex.ru

Свойства нанокристаллических металлических материалов, такие как: механические, коррозионные и другие, в последние несколько лет стали объектом пристального внимания и подробного изучения. Так, например, было показано, что классические методы повышения прочности и предела текучести поликристаллических материалов применимы при уменьшении размера зерен в поликристалле лишь до размера зерен в несколько десятков нанометров. Необычные функциональные свойства нанокристаллических материалов связаны с тем, что в них чрезвычайно высока доля атомов, расположенных на границах зерен и других дефектах кристаллического строения. Эти дефекты могут изменять фазовый состав нанокристаллических материалов от равновесного фазового состава. Среди всех методов получения нанокристаллических сплавов, кручение под высоким давлением (КВД), принадлежащее к семейству методов интенсивной

пластической деформации (ИПД), занимает особое место, так как демонстрирует целый ряд преимуществ по сравнению со своими конкурентами, например, позволяет быстро и дешево производить нанокристаллические материалы в относительно больших объемах как из чистых металлов, так и из сплавов.

Как правило, металлокерамические композиты получаются спеканием металлических и керамических порошков, нанесением оксидов магнетронным напылением, методом электроимпульсного плазменного спекания. Большая часть этих методов использует повышенную, иногда крайне высокую, температуру для образования оксидов. В случае магниевых сплавов подобные температуры недопустимы по причине их низкой температуры плавления. В данной работе для нанесения оксидного слоя на порошок магниевого сплава используется метод пиролиза металлоорганических соединений. Пиролиз металлорганических соединений является наиболее экономичным, с практической точки зрения ничем не уступающим по эффективности вышеописанным методам и сравнительно легко реализуемым, так как он позволяет получать очень тонкие плотные равномерные сплошные пленки на поверхности любого материала, выдерживающего температуру пиролиза.

Целью данной работы является исследование возможности повышения прочностных и коррозионных свойств сплава WE43 путем внесения в него частиц оксидов различных металлов и последующей ИПД обработки. Для этого исследовался фазовый состав и свойства интенсивно пластически деформированных металлокерамических композитов на основе магниевого сплава WE43, модифицированного оксидами алюминия и цинка. Сплав WE43, содержащий редкоземельные металлы (РЗМ), является одним из самых популярных медицинских магниевых сплавов [1]. Легирование с помощью RЗМ улучшает коррозионную стойкость магния [2], а также увеличивает его прочность. Другим методом повышения прочностных характеристик является ИПД, приводящая к образованию ультрамелкозернистой структуры (УМЗ) в магнии и его сплавах [3]. Такая структура обеспечивает значительное упрочнение [3-6], а также приводит к повышению коррозионной стойкости и уменьшению выделения газа.

Литой образец сплава WE43 механически измельчался до частиц размером 0,2-0,5 мм. Для равномерного нанесения оксидного слоя на поверхность измельченного сплава WE43 его порошок перемешивался с соответствующим раствором металла. В данной работе в качестве прекурсора использовали карбоксилаты металлов, образованных катионами цинка и анионами высших изомерных карбоновых кислот, содержащих α,α разветвленные кислотные остатки. Карбоксилаты наносили на поверхность субстрата в виде раствора в смеси тех же карбоновых кислот, анионы которых входят в состав карбоксилатов.

Далее, масса помещалась в керамическую лодочку для сжигания и на лабораторной плитке нагревалась на воздухе до температуры 400ºС. При этой температуре масса выдерживалась до разложения раствора, при этом время от времени перемешивалась стеклянной палочкой для равномерного доступа воздуха и разложения карбоксилатов.

После нанесения оксидной пленки на поверхность частиц магниевого сплава порошок подвергали ИПД с помощью КВД. Образцы деформировали при давлении 6 ГПа на 5 оборотов с частотой вращения 1 об / мин. Углубление в нижней наковальне имело глубину 0,2 мм. Полученные образцы плотные, а образцы из чистого сплава выглядят аналогично образцам, деформированным из литого состояния. Таким образом, были успешно получены образцы композита магниевого сплава WE43 с оксидами алюминия и цинка.

Морфология полученных образцов и состав матрицы и второй фазы изучались электронным микрорентгеноспектральным анализатором (МРСА) с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega TS5130 MM (СЭМ), оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments.

Видно, что образцы чистого сплава WE43, модифицированного оксидом алюминия и оксидом цинка после кручения под высоким давлением состоят из магниевой матрицы и выделений второй фазы. Выделения второй фазы в образце, модифицированном оксидом алюминия, формой и распределением не отличаются от исходного образца сплава WE43. В образце, модифицированном оксидом цинка, выделения второй фазы принимают форму удлиненных прослоек, очерчивающих конгломераты зерен, предположительно исходных частиц порошка сплава WE43.

Во всех образцах матрица состоит из магния с небольшим содержанием иттрия. Выделения второй фазы имеют различный состав. В исходном образце выделения содержат повышенное количество ниодима, а также цирконий. После модификации оксидом алюминия в выделениях

второй фазы появляется алюминий (и калий, возможно содержавшийся в исходном источнике алюминия в качестве примеси). После модификации оксидом цинка в выделениях второй фазы появляется цинк. При этом в обоих случаях содержание ниодима в выделениях второй фазы снижается. Таким образом видно, что модификация порошка сплава WE43 оксидом алюминия и оксидом цинка меняет фазовый состав после КВД.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была выполнена на электронном микроскопе FEI Titan 80-300 с электронным микроскопом с кольцевым тёмным полем при больших углах (HAADF-STEM) и электронно-дисперсионным рентгеновским анализатором EDAX S-UTW (ЭДРА). Исследования ПЭМ показали, что образцы чистого сплава WE43 после КВД не отличаются от литых образцов данного сплава после КВД. Образцы сплава WE43 модифицированного оксидом алюминия отличаются сильно дисперсной второй фазой и отсутствием выделений оксида алюминия. Пленка оксида алюминия была очень тонкой, что привело к полному растворении оксида алюминия в сплаве в процессе КВД. Образцы сплава WE43 модифицированного оксидом цинка содержат как сильно дисперсную вторую фазу, так и выделения оксида цинка, которые расположены по границам конгломератов зерен. Также оксид цинка частично растворился в выделениях второй фазы в процессе КВД.

Испытания на потерю массы в условиях, симулирующих воспалительный процесс, проводили в инкубаторе ИФХ500 при постоянной температуре 37°С.

Потеря массы образцов WE43 + Al2O3 после КВД составила 1,72±0,38 мг/(см2*день), а эволюция водорода 1,68±0,66 мл/(см2*день).

Потеря массы образцов WE43 + ZnO после КВД составила 5,91±1,24 мг/(см2*день), а эволюция водорода 8,19±0,85 мл/(см2*день).

При этом потеря массы образцов литого сплава WE43 после КВД составляет 1,26±0,26 мг/(см2*день), а эволюция водорода 1,33±0,08 мл/(см2*день).

Таким образом, скорость коррозии образцов WE43 + Al2O3 после КВД обработки в пределах погрешности соответствует скорости коррозии литого сплава. Скорость коррозии образцов WE43 + ZnO после КВД увеличилась в 4 раза по сравнению со скоростью коррозии литого сплава.

Все перечисленные результаты указывают на то, что оксид алюминия полностью растворился в сплаве в процессе КВД, что привело к существенному снижению прочности, но не изменило коррозионные свойства сплава. Оксид цинка же, напротив, растворился не полностью, что снизило коррозионные свойства сплава, однако не привело к такому существенному снижению прочности, как при добавлении оксида алюминия.

1. Liu Y, Zheng S, Li N, Guo H et al. 2016 Mater. Lett. V179 100
2. Li N, Guo C, Wu Y H, Zheng Y F et al. 2012 Corros. Eng. Sci. Techn. V47(5) 346
3. Lukyanova E A, Martynenko N S, Shakhova I E, Belyakov A N et al. 2016 Mater. Lett. 170 5
4. Salandari-Rabori A, Zarei-Hanzaki A, Fatemi S M, Ghambari M et al. 2011 J. Alloys Compd. 693 409
5. Diez M, Kim H-E, Serebryany V, Dobatkin S et al. 2014 Mater. Sci.Eng. A V612 287
6. Zhang F, Zhang K-x, Tan C-w, YU X-d et al. 2011 Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21 2140

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 17-72-10304). Автор выражает благодарность коллективу лаборатории №18 ИМЕТ РАН, научному руководителю профессору, д.т.н. Добаткину С.В. и младшему научному сотруднику лаб. №18 ИМЕТ РАН Мартыненко Н.С.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Войнова Е.В.

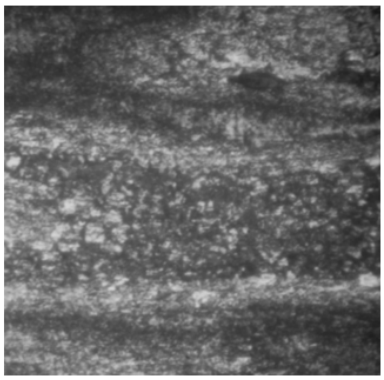
Украина, Луганский национальный университет им. В. Даля, ryabic@gmail.com

Медноалюминиевые сплавы имеют более низкие антифрикционные свойства, потому они не нашли широкого применения в узлах трения. Высокая вязкость алюминия, низкий предел текучести и низкая плотность, а также наличие на частицах оксидных пленок создают особые условия для выполнения технологических операций обработки материалов, содержащих алюминий. В связи с расширением применения порошковых алюминиевых бронз представляет интерес изучение процессов обработки порошковых заготовок на основе меди легированной алюминием.

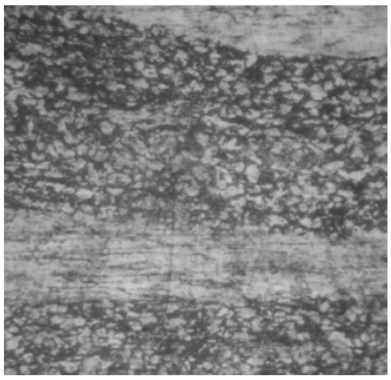
Целью работы является изучение влияния условий деформирования на формирование структуры, фазового состава и физико-механических свойств образцов из порошковых материалов на основе меди, полученных горячим прямым выдавливанием пористой заготовки.

В качестве исходного материала использовали медный порошок марки ПМС-1, легированный 4 % и 10 % алюминиевого порошка, полученного из отходов алюминия Д16. Образцы для прямого выдавливания получали двусторонним прессованием, спекание выполняли по ступенчатому режиму в среде синтез-газа.

Выполненное экспериментальное исследование микроструктуры показало, что структура образцов из Cu+4%Al представляет собой медную основу с наличием α-твердого раствора и отсутствием четкой границы между частицами алюминия (рис.1,а). Согласно фазовой диаграмме, с увеличением содержания в меди до 10 % алюминия в структуре одновременно с медью и α-твёрдым раствором должны появиться интерметаллиды типа Cu_3Al (γ –фаза). Однако, металлографическое исследование не выявляет точно их наличие (рис. 1,б).



а



б

Рис. 1. Микроструктура образцов из Cu+4%Al – а, Cu+10%Al- б, х1440

Формирование твердого раствора в процессе легирования меди алюминием исследовали по изменению периода кристаллической решетки (а, нм) γ -фазы. Параметр кристаллической решетки γ-фазы меди и твердого раствора на основе меди рассчитан как средняя величина с учетом значений по всем отражениям от атомных плоскостей. На рис. 2 представлена дифрактограмма медного порошка. Пики на диаграмме соответствуют интенсивности излучения от различных кристаллографических плоскостей. Параметр решетки исходной меди равен 0,3615 нм.

Дифракционный спектр образцов меди, легированных алюминием, существенно зависит от содержания алюминия в сплаве. На дифрактограмме, полученной с образца, содержащего 4% Al (рис. 3), зафиксировано две фазы: медная основа - ГЦК решетка с параметром 0,3615 нм и решетка ГЦК с параметром 0,3660 нм. По величине параметра кристаллических решеток можно считать о наличии в сплаве с 4% Al нелегированной меди с а=0,3615 нм и твердого раствора алюминия в меди с параметром решетки, а=0,3660 нм. Поскольку атомный радиус алюминия равен 1,43 Å, меди - 1,28 Å, то параметр решетки меди, легированной алюминием с образованием твердого раствора, закономерно увеличивается. Слабые рефлексы на рентгенограмме свидетельствуют о наличии в виде следов соединения Cu_3Al нестехиометричного состава. Увеличение алюминия в сплаве до 10% (рис. 4) приводит к формированию вторичной фазы Cu_3Al стехиометричного состава и твердого раствора алюминия в меди с параметром кристаллической решетки а=0,36865 нм.

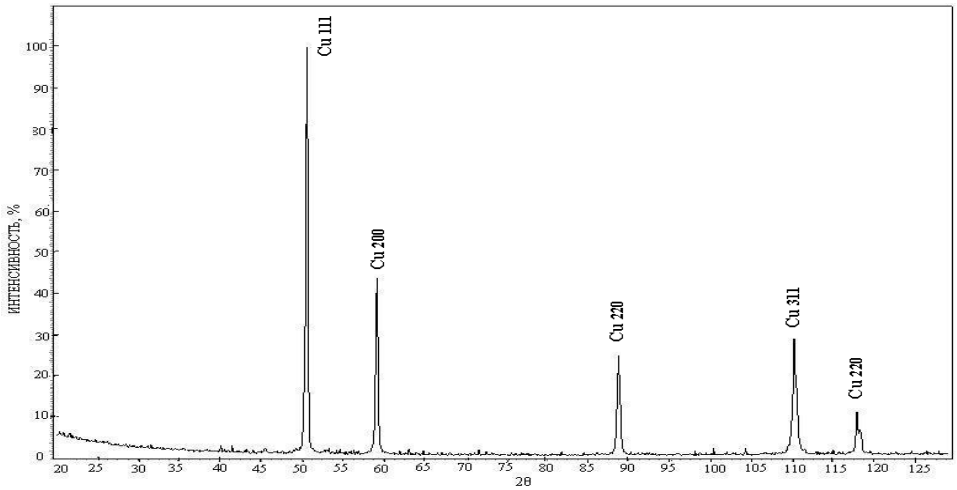


Рис. 2. Дифрактограмма медного образца. Излучение CoK_{α}

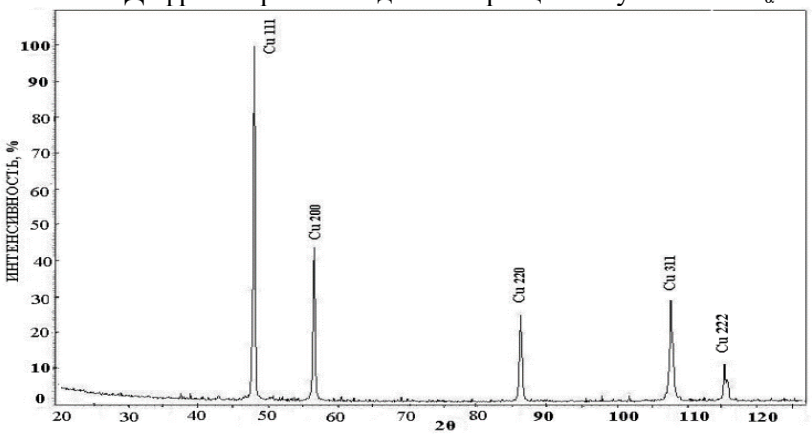


Рис. 3. Дифрактограмма образцов из Cu+4%Al. Излучение CoK_{α}

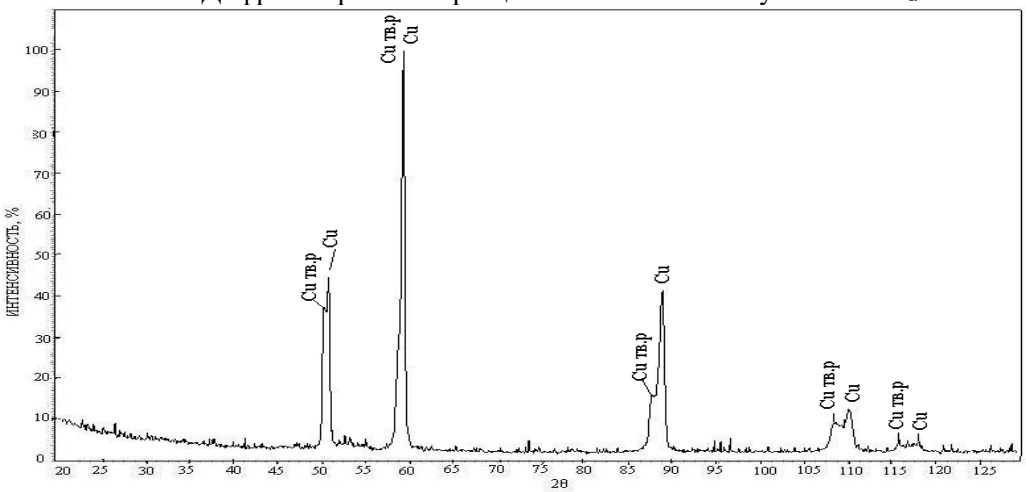


Рис. 4. Дифрактограмма образцов из Cu+10%Al. Излучение CoK_{α}

Сравнительный анализ полученных дифрактограмм показывает, что увеличение содержания алюминия в порошковом материале приводит к изменению параметра кристаллической решетки и появлению вторичной фазы.

Фазовый состав влияет и на изменение физико-механических свойств порошковых материалов. Образование вторичной фазы ухудшает уплотнение при выдавливании. В результате плотность образцов из порошкового материала Cu+4%Al составляет 8,16 г/см^3, а образцов из Cu+10%Al - 7,25 г/см^3. Соответственно изменяются и механические свойства: Cu+4%Al - $\sigma_в$ – 452 МПа, δ – 15,1 %, ψ = 15,0 %, σ_R^{CH} – 831 МПа, HRB 69; Cu+10%Al - $\sigma_в$ – 592 МПа, σ_R^{CH} – 959 МПа, δ – 2,1 %, ψ – 1,5 %, HRB 95. Наличие вторичной фазы приводит к резкому повышению прочностных свойств.

Автор выражает благодарность Л.А. Рябичевой за активное участие в проведенных исследованиях и обсуждении полученных результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ С ОДНОВРЕМЕННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Кузьмин Е. В.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, e.v.kuzmin@yandex.ru

Соединение разнородных токоведущих участков электрических цепей неизбежно приводит к значительным потерям электроэнергии в контактном узле. Основная причина этого – высокое значение переходного электросопротивления в контакте разнородных металлов, прогрессирующее во времени вследствие протекания электрохимической коррозии (при соединении «напрямую» медных и алюминиевых проводов, шин, аппаратных зажимов и др.). Значительно снизить потери электроэнергии в контактных узлах позволяют композиционные переходные элементы и узлы, выполненные из материалов, составляющих контактную пару, и имеющие близкое к нулю переходное электросопротивление [1].

Для проведения исследований использовали пластины из меди М1 и алюминия А5. Сварку взрывом с одновременным воздействием ультразвука проводили по ранее разработанной оригинальной методике. Структура полученных композитов оценивалась методами оптической (Carl Zeiss Axiovert 40MAT) и электронной (FEI Versa 3D) микроскопии. В процессе эксплуатации катодных узлов ежемесячно проводились замеры падения напряжения на участке «блюмс–клемма» по специальной прецизионной методике.

Показано, что одновременное воздействие ультразвука и процесса взрывного нагружения приводит к принципиальному изменению зоны соединения меди с алюминием, что выражается в увеличении прочности, микротвердости, долговечности. Рассмотрено влияние одновременного воздействия ультразвука в ходе взрывного нагружения на электрофизические свойства соединения меди с алюминием.

На основе анализа результатов проведенных исследований разработана технология изготовления сваркой взрывом с одновременным воздействием ультразвука медно-алюминиевых переходников электротехнического назначения. Сравнительные данные электрофизических испытаний показали, что применение медно-алюминиевых переходников, полученных по данной технологии, позволяет существенно снизить падение напряжения на участке «блюмс–клемма» до 2,6…2,8 mV, тогда как при использовании штатных переходников, полученных сваркой взрывом без применения ультразвука, падение напряжения значительно выше – 5,6…6,1 mV.

Анализ результатов ранее проведенных исследований на однородных материалах (алюминий, медь) показал, что сварка взрывом с применением ультразвука позволяет повысить прочность и существенно снизить количество оплавленного металла на границе сварного соединения. Поэтому для решения поставленной задачи было предложено использовать положительный эффект воздействия УЗ колебаний на свариваемые материалы.

С целью изучения влияния воздействия ультразвуковых колебаний на структуру и свойства соединений при сварке взрывом разнородных материалов была проведена серия экспериментов, в которой изменяли энергию W_2, затрачиваемую на пластическую деформацию, в диапазоне от 0,07 до 1,0 МДж/м^2, а остальные параметры сварки взрывом и ультразвуковой волны оставались постоянными. Эксперименты проводились по усовершенствованной схеме сварки взрывом с одновременной ультразвуковой обработкой [2].

В заключении автор считает своим долгом выразить благодарность академику РАН В.И. Лысаку и д.т.н., профессору С. В. Кузьмину за обсуждение полученных результатов и ценные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках “Совета по грантам Президента РФ” (СП-1940.2016.1).

Литература:

1. Особенности формирования структуры и свойств соединения меди с алюминием при сварке взрывом под воздействием ультразвука / Е.В. Кузьмин, А.П. Пеев, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Физика металлов и металловедение. - 2017. - Т. 118, № 8. - С. 861-868.

2. Влияние схемы распространения ультразвуковых колебаний на структуру и свойства свариваемых взрывом соединений / Е.В. Кузьмин, А.П. Пеев, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак, А.Н. Дородников // Сварка и диагностика. - 2016. - № 3. - С. 53-57.

СЕКЦИЯ 10 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ»

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ШПАЛ

ВАН Чжуан

Россия, Российский университет транспорта, wssyzxxjyb@qq.com

Исследование состава связующего композиционных шпал важно для обеспечения их качества. Состав связующего композиционных шпал определяли с учетом предварительного анализа методами ИКС и хроматографии состава связующего композиционных шпал, представленных фирмой Cedrite (USA).

В *ИК*-спектре экстракта из *н*-гексана наиболее интенсивны полосы деформационных и валентных колебаний CH_2-групп при 1460 см$^{-1}$ и 2800-3000 см$^{-1}$ соответственно. Интенсивная полоса 1700 см$^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями (*C=0*)-групп. Полосы в области 700-900 см$^{-1}$ и при 1510, 1600 см$^{-1}$ свидетельствует о наличии в экстракте замещенной ароматики. В области 1200-1300 см$^{-1}$ имеется группа неразрешенных полос, интенсивность которых сопоставима с интенсивностью полосы валентных колебаний бензольного кольца при 1600 см$^{-1}$.

Очевидно, что полученный из *н*-гексана экстракт является в основном шпалопропиточным маслом. Судя по спектру, при производстве композиционной шпалы использовали креозотовое масло, полученное при дистилляции буроугольной, сланцевой или каменноугольной первичных смол. В отличие от креозотового масла, получаемого из каменноугольной коксовой смолы, оно содержит 35-40 % олефинов и 20-30 % парафиновых углеводородов. Ароматические углеводороды представлены в масле многокольчатыми соединениями с боковыми цепями, в составе нейтральных кислородных соединений имеются альдегиды, кетоны и спирты, а кислые соединения – метиловыми эфирами фенолов, а также многоатомными фенолами и карболовыми кислотами.

Следует подчеркнуть, что спектры экстрактов из *н*-гексана, полученные в течение 10 и 20 циклов, практически совпадают между собой, т. е. увеличение длительности процесса экстракции не приводит к изменению состава экстракта. Очевидно, что полностью удалить креозотовое масло из образцов шпалы невозможно и его остатки в экстрагируемых образцах существенно усложняют процесс идентификации связующего.

Образцы 1 и 2, предварительно обработанные *н*-гексаном, подвергали экстракции в хлороформе в течение 15 и 21 циклов соответственно. После удаления растворителей из экстрактов были получены пленки, сравнение *ИК*-спектров которых показывает, что в экстракте образца 1 значительную долю составляют соединения, содержащие карбонил, на что указывает аномально высокая интенсивность полосы валентных колебаний (*C=0*)-групп. В спектре резко занижена интенсивность полос, обусловленных поглощением ароматических углеводородов, в тоже время как четко проявляется полоса при 1640 см$^{-1}$, обусловленная колебаниями (*C=0*)-связей. В спектре этого образца в области 1100-1300 см$^{-1}$ наблюдается неразрешенный континуум полос. В то же время в спектре образца 2, который более длительное время вымывался сначала в *н*-гексане, а затем в хлороформе, интенсивности полос поглощения карбонила и бензольного кольца примерно одинаковы.

Кроме того, в спектре этого образца вместо размытого континуума в области 1100-1300 см$^{-1}$ наблюдаются полосы 1180 и 1250 см$^{-1}$. В полосе валентных колебаний (*C=0*)-групп высокочастотная компонента при 1740 см$^{-1}$ становится сравнимой по интенсивности с низкочастотной. Аналогичная картина наблюдалась в спектре экстракта, полученного из бензола: четкое разрешение полос 1180 и 1250 см$^{-1}$ сопровождается увеличением относительной интенсивности высокочастотной компоненты карбонила.

Анализ полученных спектров таким образом свидетельствует о том, что экстракт из хлороформа также является многокомпонентной системой. Основу экстракта из образца 1 составляют полиэфирные ненасыщенные смолы, типа полималеинатов и полифумаратов.

Полосы поглощения 830 см$^{-1}$, 1045, 1180, 1250 см$^{-1}$ обусловлены наличием в составе связующего эпоксидиановой смолы типа *ЭД-20*. Наблюдающееся при этом увеличение интенсивности полосы 1740 см$^{-1}$ указывает на наличие отвердителя в виде ангидрида карбоновых кислот, который используется в композициях горячего отверждения.

Полученный из образца 2 экстракт подвергали хроматографическому анализу, причем элюентом служит тот же хлороформ. Использовали колонку с привитой *CN*-фазой. Скорость потока элюента – 1 мл/мин, детектор – ультрафиолетовый, длина волны – 258 нм. Из хроматограммы образцов видно, что экстракт содержит, по крайней мере, четыре компонента, которые идентифицируются четырьмя отдельными шкалами. Основной пик второй по времени и по

полярности относится к ароматическому соединению. Количество этого компонента намного превышает концентрацию других веществ в экстракте.

С целью идентификации этого ароматического соединения с помощью *ИК*-спектроскопии было проведено его выделение на препаративной колонке с той же привитой фазой. Для этого отбиралась фракция, соответствующая выходу основного пика. Отбор пробы начинался, когда высота пика достигала 1/3 максимума и заканчивался, когда высота пика опускалась до 1/3 максимума. Накопленный в результате 50-кратного повторения раствор подвергался сушке и концентрат выливался на КВч-пластину. Наличие карбонилов в спектре высушенного образца подтверждает выводы, сделанные нами при анализе *ИК*-спектра образца 2.

Таким образом, совокупность данных хроматографического и ИК-спектроскопического анализов свидетельствует о том, что связующее для шпалы является многокомпонентной системой, в состав которой входят эпоксидиановая смола, отвержденная ангидридом карбоновой кислоты, и полиэфирная ненасыщенная смола типа полималеинатов или полифумаратов. Использование в качестве отвердителей ангидридов карбоновых кислот показывает, что данное связующее является композицией горячего отверждения. Пластификатором такой многокомпонентной системы является креозотовое масло.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Кондращенко В.И., д.т.н., за ценные советы при планировании исследования.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Васильев А.П.

Россия, ФГАОУ ВО Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, gtvap@mail.ru

Введение. Освоение арктических регионов России предполагает использование широкого спектра техники и оборудования. В то же время значительные перепады температур: в зимнее время до -60 °С, в летнее время до +40 °С, приводят к тому, что снижается работоспособность материалов. Производительность техники в зимний период снижается в среднем в 1,5 раза, наработка до отказа падает в 2–3 раза, фактический срок службы сокращается в 2–3,5 раза [1]. Это обусловлено низкой морозостойкостью полимерных материалов, которые используются в технике и технологическом оборудовании в качестве уплотнений, а также в узлах трения. Среди полимерных материалов – политетрафторэтилен (ПТФЭ) обладает наиболее предпочтительными свойствами: высокая химическая инертность, широкий интервал рабочей температуры, низкий коэффициент трения и относительно высокие механические свойства [2]. Как правило, ненаполненный ПТФЭ как конструкционный материал применяется редко, что обусловлено низкой износостойкостью и деформацией при небольших нагрузках в статическом состоянии. Модификация ПТФЭ различными наполнителями, устраняет приведенные недостатки. Промышленно выпускаемые полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе ПТФЭ являются высоконаполненными материалами, у которых низкие показатели деформационно-прочностных характеристик, что ограничивает его применение, особенно, в подвижных узлах [3]. Таким образом, разработка материалов с высокими механическими и триботехническими свойствами является актуальной задачей материаловедения.

Объекты и методы исследований. В качестве полимерной матрицы использовали ПТФЭ марки ПН (ОАО «ГалоПолимер», Россия). Наполнителями служили: 1) углеродный наполнитель в виде порошка марки УВИС-АК-П (УВИС) (волокнистый материал на основе гидрат целлюлозы), (ООО «НЦП» УВИКОМ), диаметр 5-8 мкм и длина волокон 50-300 мкм; 2) модифицированные короткие углеродные волокна «Белум» (УВ), (ОАО «Светлогорск Химволокно» (Беларусь)). Диаметр филамента УВ составляет 8-11 мкм, длина волокон – 50-500 мкм; 3) глина каолин (Кл) (Краснодарский край, Россия). Химический состав: $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, средний размер частиц 0,5-1,0 мкм; 4) ультрадисперсный ПТФЭ (УПТФЭ) марки «Флуралит» (Россия), средний размер частиц 1-5 мкм; 5) дисульфид вольфрама (WS_2) марки «MicroLubrol» (США), средний размер частиц 0,6 мкм.

Каолин и дисульфид вольфрама подвергали предварительной механоактивации в течение 2-х минут в планетарной мельнице Активатор-2S при центростремительном ускорении шаров 90G.

Исследование физико-механических характеристик композитов на основе ПТФЭ производилось согласно ГОСТ 11262-80. Триботехнические характеристики исследованы по стандартной методике (ГОСТ 11629-75) на трибомашине UMT-3 (CETR, США) по схеме трения

«палец – диск». Скорость изнашивания оценивали по потере массы образцов в единицу времени. Контртело – стальной диск из стали марки 45 с твёрдостью 45–50 HRS, шероховатость R = 0,06–0,08 мкм. Удельная нагрузка – 2 МПа, линейная скорость скольжения – 0,2 м/с. Время испытания 3 часа.

Результаты исследований. Результаты физико-механических характеристик и плотности ПТФЭ и ПКМ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики и плотность ПТФЭ и ПКМ

Образец	$\sigma_{рр}$, МПа	$\varepsilon_{рр}$, %	ρ, г/см^3
ПТФЭ исходный	20±1,0	320±20	2,16
ПТФЭ+3 мас.% УВ+1 мас.% Кл	21±1,0	312±18	2,10
ПТФЭ+3 мас.% УВ +1 мас.% Кл+1 мас.% УПТФЭ	20±1,2	287±21	2,13
ПТФЭ+3 мас.% УВ +1 мас.% Кл+1 мас.% WS_2	20±1,1	292±17	2,12
ПТФЭ+3 мас.% УВИС +1 мас.% Кл	20±1,1	294±18	2,11
ПТФЭ+3 мас.% УВИС +1 мас.% Кл+1 мас.% УПТФЭ	20±1,1	299±13	2,12
ПТФЭ+3 мас.% УВИС +1 мас.% Кл+1 мас.% WS_2	20±1,1	298±19	2,11
Ф4К20 (аналог)*	12…15	120…150	2,05…2,17

где: $\sigma_{рр}$ – прочность при разрыве; $\varepsilon_{рр}$ – относительное удлинение при разрыве; ρ – плотность;
* – результаты взяты из открытых источников сети интернет.

Как видно из табл. 1, промышленно выпускаемый материал Ф4К20 (ПТФЭ - 80 мас.%, кокс - 20 мас.%) обладает пониженными физико-механическими характеристиками относительно исходного полимера. Введение комплексных наполнителей в ПТФЭ приводит к сохранению деформационно-прочностных характеристик на уровне полимера, что расширяет области применения разработанных нами материалов. Прочность на разрыв ПКМ с комплексными наполнителями выше на 50%, относительное удлинение при разрыве в 2 раза по сравнению с промышленным аналогом марки Ф4К20. Плотность всех композитов снижается по сравнению с исходным полимером.

Результаты исследования скорости массового изнашивания и коэффициента трения ПТФЭ и ПКМ представлены в табл. 2.

Таблица 2. Триботехнические характеристики ПТФЭ и ПКМ

Образец	I, мг/ч	f	$I_{ПТФЭ\ исх.}/I_{комп}$
ПТФЭ исходный	120,00	0,22	1
ПТФЭ+3 мас.% УВ+1 мас.% Кл	0,25	0,28	480
ПТФЭ+3 мас.% УВ +1 мас.% Кл+1 мас.% УПТФЭ	0,27	0,27	444
ПТФЭ+3 мас.% УВ +1 мас.% Кл+1 мас.% WS_2	0,20	0,28	600
ПТФЭ+3 мас.% УВИС +1 мас.% Кл	0,20	0,29	600
ПТФЭ+3 мас.% УВИС +1 мас.% Кл+1 мас.% УПТФЭ	0,12	0,28	1000
ПТФЭ+3 мас.% УВИС +1 мас.% Кл+1 мас.% WS_2	0,21	0,29	571
Ф4К20 (аналог)*	0,14	0,39	857

где: I – скорость массового изнашивания; f – коэффициент трения; * – исследования проведены в одинаковых условиях; $I_{ПТФЭ\ исх.}/I_{комп}$ – относительная износостойкость по сравнению с исходным ПТФЭ.

Как видно, введение комплексного наполнителя в ПТФЭ независимо от состава и содержания приводит к повышению износостойкости и коэффициента трения ПКМ. При введении комплексного наполнителя, содержащего УВ марки «Белум», в ПТФЭ наибольшая износостойкость у композита состава: ПТФЭ+3 мас.% УВ +1 мас.% Кл+1 мас.% WS_2. При этом износостойкость увеличивается в 600 раз по сравнению с ненаполненным полимером при сохранении деформационно-прочностных свойств на уровне исходного полимера.

При введении комплексного наполнителя, содержащего УВИС, в ПТФЭ наибольшая износостойкость у композита состава: ПТФЭ+3 мас.% УВИС+1 мас.% Кл+1 мас.% УПТФЭ. При этом износостойкость увеличивается в 1000 раз по сравнению с ненаполненным полимером и при сохранении деформационно-прочностных свойств на уровне исходного полимера. Износостойкость этого композита выше, чем у промышленного аналога.

Коэффициент трения всех композитов независимо от состава наполнителя в среднем увеличивается не более 30% по сравнению с исходным ПТФЭ при заданных условиях трения. У

промышленного образца Ф4К20 коэффициент трения увеличивается 77% по сравнению с исходным ПТФЭ. Высокие значения коэффициента трения интенсифицируют повышение температуры трения в зоне контакта и снижение общего ресурса работы уплотнительного узла [3].

Заключение. Разработанные многокомпонентные материалы обладают относительно высокими деформационно-прочностными свойствами и триботехническими характеристиками. Композиционные материалы могут применяться как материалы для изготовления деталей герметизирующего и триботехнического назначения в условиях сухой смазки в различной технике и технологическом оборудовании эксплуатируемой в условиях Арктики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания МОН РФ № 11.1557/4.6.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Охлопковой А.А. и к.т.н., доценту Стручковой Т.С., за помощь в выполнении данных исследований.

Литература:

1. Охлопкова, А.А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов // Трение и износ. – 2002. – Т. 23, № 6. – С. 653-660.

2. Кириллина Ю. В. Структурные исследования полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и серпентинита // Всероссийский журнал научных публикаций. – 2011. – №. 4 (5).

3. Логинов Б. А. Удивительный мир фторполимеров // М.: Дом печати «Вятка. – 2009. – 168 с.

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТА Fe_3O_4/ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Годаев Б.С.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», bsgodaev@gmail.com

Композиционные материалы представляют большой интерес как перспективные материалы для электроники, экологии и многих других сфер. В последние годы в связи с нарастанием экологических проблем велика потребность в таких многофункциональных материалах, яркими представителями которых являются углеродные материалы с наночастицами Fe_3O_4 для их решения, соответственно разработка технологии синтеза нанокомпозита Fe_3O_4/полиакрилонитрил, пригодного для очистки воды от различных видов загрязнений в виде тяжелых металлов [1], микробов [2], антибиотиков [3] и т.д., является актуальной задачей.

На УФ-спектрах раствора $FeCl_2 \cdot 4H_2O$/ПАН/ДМФА были выявлены характерные полосы поглощения: λ_1=270 нм, λ_2=296 нм, отвечающие соответственно за электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ для групп C≡N в ПАН, за взаимодействие групп C≡N ПАН с ДМФА с последующим образованием комплексных соединений, а также полоса λ_3=366 нм, иллюстрирующая присутствие Fe, дальнейшее взаимодействие которого с C≡N подтверждают ИК-спектры пленок $FeCl_2 \cdot 4H_2O$/ПАН наличием полосы ν=1590 см$^{-1}$ и увеличением фона в длинноволновой области спектра.

На ИК-спектрах пленки $FeCl_2 \cdot 4H_2O$/ПАН были отмечены интенсивные пики в области ν=1358, 1645 см$^{-1}$, свидетельствующие о присутствии амидных групп ДМФА, уменьшение и последующее исчезновение которых происходит при нагревании до 120 ^{0}C, что в свою очередь подтверждается методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Происходит смещение полос ν=1070, 2242, 1590 см$^{-1}$ в ν=1060, 2214, 1538 см$^{-1}$ с увеличением температуры пиролиза пленки, что говорит о взаимодействии Fe и C≡N групп. Увеличение температуры термообработки «сглаживает» спектр и уменьшает теплоту ΔH на ДСК-кривых, что является признаком трансформации ПАН в углеродную матрицу для будущих наночастиц Fe_3O_4.

Мессбауэровская спектроскопия и рентгенофазовый анализ показали фазы магнетита при 400 ^{o}C, что также определило температуру и время синтеза нанокомпозита. РФА показал узкое распределение размеров наночастиц Fe_3O_4 со средним размером около 10 нм.

Таким образом, нанокомпозит Fe_3O_4/полиакрилонитрил на основе $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ при термообработке в воздушной атмосфере был успешно синтезирован. Продемонстрированы основные этапы синтеза, а также поведение системы при изменении внешних условий с помощью УФ- и ИК-спектроскопий, дифференциальной сканирующей калориметрии, Мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., профессору Козлову В.В. и научному консультанту д.г-мин.н., профессору Коровушкину В.В.

Список литературы:

1. Malik H., Qureshi U. A., Muqeet M., et al. Removal of lead from aqueous solution using polyacrylonitrile/magnetite nanofibers // Environ Sci Pollut Res. – 2017. – P. 1-8.

2. Mukherjee M., De S. // Environmental Science: Water Research & Technology. – 2015. – № 1. – P. 204-217.

3. Bao X., Qiang Z., Chang J.-H., et al. // Journal of Environmental Sciences. – 2014. – V. 26. – № 5. – P. 962-9693

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕРМОАКТИВАЦОИННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дудкевич И.А.

Россия, ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», inndm2012@yandex.ru

Широкое использование композиционных материалов в разных областях промышленности ставит существенные требования к достижению и сохранению стабильности физико-механических характеристик изделия в определенных условиях эксплуатации. Вследствие этого проведение предметных исследований в области варьирования содержания компонентов композиционного материла, вместо кардинальной замены определенного компонента, способствует расширению границ использования материала в существующих условиях эксплуатации и возможность прогнозирования новых областей применения.

Предметной областью исследования, в рамках настоящей статьи, является изучение влияния варьирования объемного содержания компонентов связующей матрицы на физико – механические свойства готового изделия в процессе эксплуатации. Композиция «эпоксидная смола + отвердитель + пластификатор/ускоритель» образует полимерную матрицу, которая соединяет все компоненты термореактивной системы в единое целое – полимерный материал. Для расчетов процентного соотношения эпоксидной смолы и отвердителя были приняты во внимание два метода, наиболее часто встречающиеся в технической литературе: расчет через стехиометрический коэффициент и экспериментальный метод.

Размеры образцов двух типов составляли: D (внешний диаметр) = 75, 7±0, 5 мм, d (внутренний диаметр) = 49,2±0,2 мм и h (высота) = 30±0,1 мм. С целью приблизить условия нагружения к эксплуатационным, были выбраны опоры с углом приложения сжимающих в диаметральном направлении силами α = 30°. С целью определения термоактивационной энергии процесса деформирования образцов был применен метод скачка температуры (нагружение образцов постоянной силой при ступенчатом поднятии температуры), где после каждого скачка температуры регистрировалась кинетика деформирования кольца и по оцифрованной диаграмме определялась начальная скорость деформирования.

Зависимость скорости пластического течения твердого тела от абсолютной температуры T и напряжений σ с позиций физической кинетики определяется выражением [1,2].

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_* \nu_0 \exp\left(-\frac{Q_0 - \alpha\sigma}{RT}\right). \qquad (1)$$

Здесь предэкспоненциальный множитель представляет собой произведение характерной дебаевской частоты ν_0 на суммарный вклад деформационных процессов в общую пластическую деформацию твёрдого тела ε_*, Q_0 – начальная энергия активации пластического течения материала, α – активационный объём, R = 8,31441 Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Из (1) следует, что для каждого значения напряжений

$$Q(\sigma) = RT^2 \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial T} = R \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial (1/T)} = -R \frac{\ln \dot{\varepsilon}_2 - \ln \dot{\varepsilon}_1}{1/T_2 - 1/T_1}. \qquad (2)$$

То есть начальная энергия активации определяется по коэффициенту наклона прямой, связывающей изменения логарифма скорости течения с изменением обратной величины абсолютной температуры.

Для определения начальной энергии термоактивации пластического течения материала использован регрессионный анализ, как один из существующих методов обработки экспериментальных статистических данных.

Основная задача регрессионного анализа заключается в определении уравнения регрессии, которое позволяет установить характер связи между зависимыми и независимыми признаками в существующем явлении или процессе. Анализ множества статистических данных (точек на графике) позволяет определить заключенную в этом множестве закономерность (тренд) – линию регрессии.

На рис.1 приведен пример результатов измерений деформаций кольцевого образца во времени и обработки зависимостей логарифма начальных скоростей деформации dS_0/dt от обратных значений абсолютной температуры по уравнению (2). Прямая проведена по трем точкам, соответствующим наибольшим значениям температуры. При температуре 90 °С и меньших при данных напряжениях (силы, действующей на кольцо) скорости течения очень малы и определяются с большими погрешностями, так как соизмеримы с деформациями от теплового расширения кольца. Во всех остальных экспериментах шаг по температуре был принят 5 °С, чтобы усреднить погрешности определения $Q(\sigma)$.

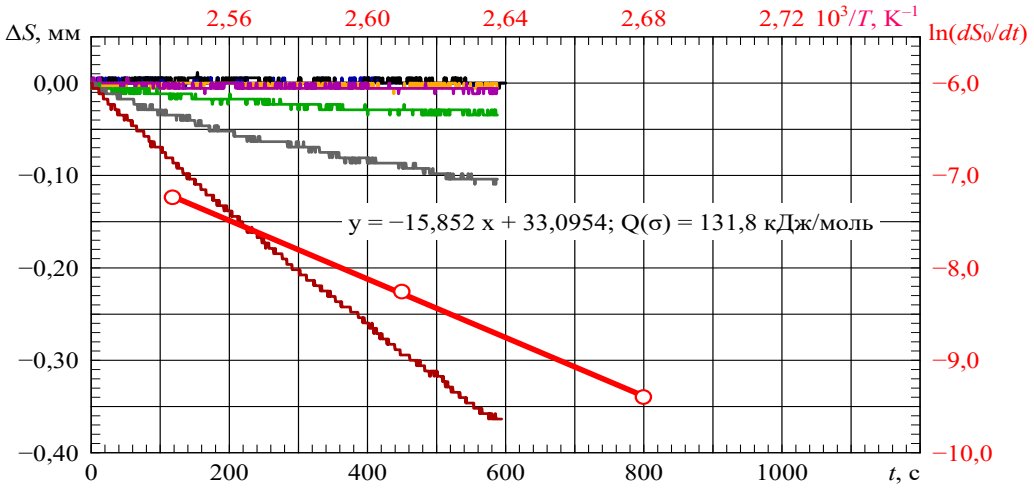


Рис. 1. Перемещения кольцевого образца ΔS под действием постоянной сжимающей силы при ступенчатом приращении температуры от 60 до 120°С с шагом 10°С, и результаты термоактивационного анализа начальных скоростей деформации образца в диапазоне температуры от 100 до 120°С.

По результатам регрессионного анализа для определения Q для существующего значения нагрузки, коэффициент при x в уравнении прямой регрессии $y = ax + b$ умножается на 10^3 (множитель, содержащийся в x) и на $-R$.

$y = -15,852x + 33,0954$

$Q(\sigma) = 131,8$ кДж/моль

Образцы партии № 1 показали большее значение Q_0 и меньший наклон прямых $Q(\sigma)$, характеризующий уровень внутренних напряжений в зонах локального пластического течения материала. Образцы партии № 2 имеют меньшее значение Q_0 и больший наклон прямых $Q(\sigma)$, что свидетельствует о большей величине внутренних напряжений, большей скорости течения и, соответственно, разрушения при данном составе связующего.

Можно принять тот факт, что термоактивационная энергия деформирования при пластическом течении материала является аппроксимирующим фактором для оценки максимальной теплостойкости композиционного материала. Химическая природа и строение молекул отвердителей во многом определяют структуру сетки и оказывают влияние не только на технологические свойства исходных композиций, но и на эксплуатационные характеристики полимеров. Показано, что для эпоксидных полимеров, как и для других сетчатых полимеров, получаемых путем взаимодействия с полифункциональных сшивающих агентом, температура стеклования линейно возрастает при увеличении степени сшивания.

Таким образом, использование статистических методов для обработки экспериментальных данных может быть использовано для определения начальной энергии термоактивации пластического течения материала, что обеспечит прогнозирование свойств материала в процессе эксплуатации изделия.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МАНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ильина М.А.
Россия, ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», Lapohka12@yandex.ru

Рабочие температуры теплонапряженных узлов трения составляют 300 °С-500 °С и выше. Для повышения износостойкости теплонапряженных узлов трения применяют твердосмазочные покрытия (ТСП), представляющие собой композиции антифрикционного наполнителя в плёнкообразующих веществах: полимерах, смолах и др. Антифрикционный наполнитель обусловливает снижение коэффициент трения, плёнкообразователь обеспечивает высокую адгезию покрытия к поверхности и связывает частицы антифрикционного наполнителя в сплошную плёнку. ТСП наносят на очищенную поверхность кисточкой или распылителем, после отверждения покрытия могут работать без специальной подготовки в течение срока службы.

Настоящая работа посвящена разработке методики исследования термической стабильности твердых смазочных покрытий манометрическим методом [1].

Предлагаемая методика исследования термической стабильности твердосмазочных покрытий на манометрической установке заключается в следующем. Исследуемый образец ТСП совместно с металлом запаивают в реакционный сосуд с манометрической мембраной. Запаянный сосуд помещают в разъемную стальную капсулу компенсации давления, которую, в свою очередь, помещают в твердотельный термостат с возможностью контроля температуры испытания. Установка позволяет отслеживать зависимость изменения давления в реакционном сосуде от времени.

Разработанный метод позволяет изучать кинетику термического разложения исследуемых образцов при давлениях в реакционном сосуде 0-40 атм при температурах 400-500 °С. Метод позволяет определять предэкспоненциальные множители и эффективные энергии активации уравнения Аррениуса, проводить сравнения скоростей термического разложения твердосмазочных покрытий при различных температурах, а также оценивать каталитическое воздействие металлов.

Автор выражает благодарности А.А. Молоканову, Л.С. Яновскому, А.И. Казакову, В.М. Ежову, Н.А. Плишкин.

1. В.В. Дубихин, В.Г. Матвеев, Г.М. Назин. Термическое разложение 2,4,6-тринитротолуола в расплаве и растворах // Известия Академии наук. – 1995. – № 2. – С. 266 - 271.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОХРАНЯЕМОСТИ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА ФЛОРИДЫ И АРИЗОНЫ

Колпачков Е.Д.
Россия, ФГУП «ВИАМ», eegrvich@yandex.ru

В 60% случаев отказа техники при эксплуатации приходится на воздействие климатических факторов, так как влага, температура, солнечная радиация и др. При этом в естественных условиях протекает их взаимное усиление. Натурные климатические испытания являются наиболее показательные с точки зрения климатического воздействия на материал. Тропический климат является наиболее агрессивный по отношению к материалу в силу сочетания повышенной температуры и влажности воздуха, а также воздействию большой дозы солнечной радиации. Сухой тропический климат характеризуется эрозионными процессами на поверхности материала и ее световой деструкцией [1,2].

ФГУП «ВИАМ» проводит климатические испытания материалов в различных климатических зонах для получения достоверных данных по изменению свойств материалов в естественных условиях, на данный момент образцы материалов проходят испытания в 17 точках, 10 типах климата.

Проведено исследование сохраняемости свойств функциональных материалов в условиях тропического климата Флориды и в сухом тропическом климате Аризоны. Объектами исследования

были образцы герметизирующих материалов и резин, лакокрасочных покрытий, органических стекол, в течение одного и трех лет натурной экспозиции. Во время натурных климатических испытаний материалов определялись метеорологические параметры атмосферы: температура и относительная влажность воздуха, доза солнечной радиации и ее ультрафиолетовая составляющая.

Получены изменения сохраняемости свойств функциональных материалов в зависимости от метеорологических параметров и продолжительности экспозиции в условиях Флориды и Аризоны.

Список литературных источников:

1. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь /М.: Наука и жизнь, №11, 2012, стр. 16-21.

2. Николаев Е.В. Сохраняемость служебных характеристик полимерных композиционных материалов для мотогондолы авиационных двигателей при воздействии климатических и эксплуатационных факторов /Диссертация на соискание ученной степени кандидата технических наук М.: «ВИАМ», 2016 г. – 123с.

SMART-МАТЕРИАЛЫ, ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ И РАБОТЫ, ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТАХ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Масюков М.В.

Россия, ВА РВСН им. Петра Великого

Smart-материалы окружают нас уже много лет, развиваются правительственными учреждениями и нашли большое число применений в различных сферах деятельности, позволяя решать задачи способами, подобными тем, что использует человек. Smart-материалы, в общем случае, должны включать в себя элементы, изготовленные из определенных материалов, которые обеспечивают способности: изменять свойства всей конструкции в целом под действием внешних полей различной физической природы; оценивать данные о состоянии объекта и принимать решение о действии (посредством вычислительных методов, разработанных в рамках исследований таких конструкций); определять и выполнять правильное действие (на основе знаний или соответствующих законов управления). Адаптивная способность проявляется не только на самом высоком уровне организации тела конструкции, она может проявляться и на уровнях основного материала, из которого изготовлены элементы конструкции [6]. По аналогии с биологическими объектами smart-материалы содержат: чувствительные элементы, действующие как нервная система; исполнительные механизмы, подобные мускулатуре; устройства обработки данных в режиме реального времени, действующие как центры по контролю за системой. Также имеется градация класса конструкции с точки зрения технологий: чувствительные (пассивные) конструкции, которые обладают структурно-интегрированной системой микрочувствительных элементов для определения состояния объекта, окружающей среды, в которой он функционирует; реагирующие (активные), которые имеют «нервную систему» и замкнутую силовую систему автоматического регулирования для изменения свойств конструкции; интеллектуальные системы, которые способны к самообучению при адаптировании [5].

Развитие отечественного комплекса беспилотных летательных аппаратов (БЛА) возможно в случае применения smart-материалов (материалы, изменяющие форму, smart-композиты, самовосстанавливающиеся, магнитные наночастицы) и их технологий совместно с полимерными композиционными материалами (трансгенных биополимеров, углеродных нанотрубок, микроэлектромеханических систем) [6,3]. В настоящее время планируется создание БЛА с покрытие, в которое интегрированы солнечные элементы, генерирующие энергию для БЛА и его полезной нагрузки, что позволит создать малоразмерный с длительным временем полета. При этом планируется создание нового поколения материалов с уникальными технико-эксплуатационными характеристиками для БЛА и его двигателя [1,2].

Конструктивно smart-система, состоящая из smart-материала, включает: встроенные или закрепленные на поверхности датчики; встроенные или установленные на поверхности исполнительные механизмы (актуаторы); схемы элементов управления для реализации систем контроля состояния системы и мониторинга состояния окружающей среды (обрабатывающие данные от датчиков для принятия соответствующего решения). В настоящее время наиболее удобными для встраивания в smart-системы являются оптические волокна и пьезоэлектрические материалы (кварцевые кристаллы, титанат бария). Датчики на основе волоконной оптики могут измерять магнитные поля, деформации, вибрации и ускорения, легко вписываются в процесс изготовления

композитного материала, стойки к агрессивной окружающей среде. Также в качестве датчиков вместо пьезокерамики пименяются пьезоэлектрические полимеры (флуорид винилидена) [5].

Для изготовления управляемых или реагирующих smart-систем необходимы актуаторы, которые способны вызывать деформацию конструкции, основываясь на полученную от датчиков информацию, характеризующую состояние системы и окружающей среды. В качестве актуаторов применяются: сплавы с памятью формы; пьезоэлектрические материалы (smart пьезокерамика); электрострикционные материалы; магнитострикционные материалы; электрореологические жидкости.

Еще одним проблемным вопросом использования smart-материалов для БЛА является масштабируемость. В больших масштабах количество информации, поступающей от сети сенсоров и датчиков, может стать настолько большим, что потребуется специальное управление самовосстановлением конструкции. Биологические справляются с этим путем добаления иерархических уровней системы через промежуточные узлы фильтрации и делегированием различных функций [1].

Использование БЛА с применением Smart-материалов дает уникальную возможность совмещения дистанционных и контактных методов мониторинговых исследований, что позволяет работать с материалами, разнообразными по масштабу и разрешению, геометрическим и спектральным свойствам, получая количественные и качественные показатели, характеризующие состояние компонентов окружающей среды с полным списком контролируемых параметров для масштабного анализа экологической ситуации [1,4].

Развитие smart-материалов и использование их в БЛА становится одной из важнейших задач во многих областях науки и технологий, являясь междисциплинарной областью, охватывающей фундаментальные науки – физику, химию, химию, механику и компьютерную технику.

Список источников и литературы:

1. Беспилотный летательный аппарат: применение в целях аэрофотосъемки и картографирования (часть 2) / А.Ю. Сечин, М.А. Дракин, А.С. Киселева. - Москва: «Ракурс», 2011.

2. Grohmann B., Maucher C., Jänker P. Actuation concepts for morfing helicopter rotor blades // 25th International Congress of the Aeronautical sciences. - Canada, 2006. - 10 p.

3. Hurley D.A., Huston D.R. Coordinated sensing and active repair for self-healing // Smart Mater. Struct. -2011. - Vol. 20. - № 2. - 7 p. DOI: 10.1088/0964-1726/20/2/025010.

4. Recent advances in Eurocopter's passive and active vibration control / P. Konstanzer, B. Enenkl, P.-A. Aubourg, P. Cranga // 64th Annual Forum of the American Helicopter Society. - Canada, Montreal. - April 29-May 1, 2008.

5. Smart Materials // www.smart-material.com

6. Wadhawan V.K. Smart Structures and Materials // Resonance. - 2005. - № 11. - P. 27-41.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Насакина Е.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, nacakina@mail.ru

Сплавы памяти формы являются наилучшими претендентами на создание медицинских имплантатов, требующих обратимого деформирования до крайне компактного вида, способствующего более легкой доставке до необходимого участка организма без полостного хирургического вмешательства, и самостоятельно принимающих функциональную форму в заданных эксплуатационных условиях без дополнительного воздействия [1]. Наиболее известным материалом из этого класса является никелид титана, наделенный механическими характеристиками, подобными поведению живых тканей, что помогает ему подстраиваться под физиологические нагрузки [2–5]. Но помимо положительных механических характеристик этот сплав наделен и рядом недостатков: трудностью обработки при производстве изделий, высоким содержанием токсичного элемента, спорным уровнем биосовместимости и коррозионной стойкости [6–7]. Решить эту проблему и добавить комплексности эксплуатационному изделию из никелида титана возможно путем формирования слоистых композитов [8-16]. Данная работа посвящена исследованию статических

свойств композиционного материала «никелид титана – тантал – биодеградируемый полимерный слой (хитозан)» и его компонентов.

В качестве основы композиционных материалов использовали проволоки никелида титана (55,91 масс. % Ni – 44,03 масс.% Ti) диаметром 280 мкм после последовательной шлифовки поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и алмазной пастой (6-1 мкм). Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона с параметрами разряда Ue = 900 В, Ie = 80 мА – предварительное ионное травление. Создание металлических композиционных материалов проводилось путем формирования поверхностных слоев из тантала с помощью магнетрона на постоянном токе ~ 760 мА при напряжении ~ 400 В в газовой среде аргона при рабочем и остаточном давлении ~ 0,4 и $4x10^{-4}$ Па, соответственно, в течение условного времени распыления 30 мин при дистанции напыления 150 мм, что приводило к формированию поверхностного танталового слоя толщиной ~ 0,9 мкм и переходного слоя (содержащего Ta, Ti и Ni) ~ 0,2 мкм. Температура на поверхности подложек не превышала 150 ºС.

Полимерный поверхностный слой на никелиде титана и композите «никелид титана – тантал» формировали на основе 3%-ого раствора хитозана высокомолекулярного и ортофосфорной кислоты. Металлические образцы после обезжиривания протаскивали через охлажденный раствор полимера, после чего на 5 мин погружали в фиксирующий раствор (гидроксид аммония – этиловый спирт 2:1). Проводили сушку при температуре 37ºС в течение 24 часов, отмывали в фиксирующем растворе для нейтрализации и удаления кислот и снова сушили. Толщина слоя составила менее 5мкм.

Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, на котором также проводили фрактографические исследования образцов, и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30º.

Механические свойства исследованных образцов определяли в условиях статического растяжения на механической 10 – тонной испытательной машине INSTRON 3382, со скоростью испытаний не более 2 мм/мин. Система соответствует всем европейским стандартам. На одну экспериментальную точку испытывали 5 образцов. Определяли значения предела текучести (σ0,2), предела прочности (σв) и относительного удлинения (δ). Проводили циклические испытания.Отмечена высокая коррозионная стойкость всех образцов. Не обнаружено коррозии в щелочной среде, искусственных плазме и слюне, а также композитов и образцов после шлифовки (в т.ч. с последующим отжигом) в растворах с кислотностью 3,56-6,31 за 2 года исследования.

Показано, что нанесение хитозана на металлическую основу не сказывается на ее прочности и пластичности в пределах погрешности измерений, не изменяет вид кривой «деформация–напряжение», тогда как формирование металлического поверхностного слоя методом магнетронного напыления незначительно уменьшает пластичность, увеличивает прочность и приводит к началу перехода аустенит-мартенсит при меньших нагрузках. Отмечена высокая адгезия компонентов слоистого композиционного материала «никелид титана – тантал – биодеградируемый полимерный слой (хитозан)» друг к другу и к основе.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову и к.т.н. М.А. Севостьянову.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-4521.2018.8.

Литература:

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.

2. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд–во МИЦ, 2006. – 296 с.

3. Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A.Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian metallurgy (Metally). 2011. T. 2011. № 5. C. 437-448.

4. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37

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

6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. 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.

7. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.

8. Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Куракова Н.В. Особенности деформации и разрушения композиционного материала на основе высокопрочной мартенситно-стареющей стали с быстрозакаленным поверхностным слоем из сплава CO69FE4CR4SI12B11 // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 3. С. 28-35.

9. Stolin A.M., Bazhin P.M. Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) // Theor. Found. Chem. En+. 2014. V. 48. №. 6. P. 751–763.

10. Bazhin P.M., Stolin A.M., Alymov M.I. Preparation of Nanostructured Composite Ceramic Materials and Products under Conditions of a Combination of Combustion and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) // Nanotechnologies in Russia. 2014. V. 9, № 11–12. P. 583–600.

11. Бажин П.М., Столин А.М., Титов Н.В. Композиционные защитные покрытия на основе TiC-W2C-Co, полученные электродуговой наплавкой СВС-электродами на деталях сельскохозяйственной техники // Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. №4. С.2–9.

12. Бажин П.М., Столин П.А., Столин А.М., Аверичев А.О. Особенности микроструктуры наплавленного слоя, полученного СВС-электродами на основе Ti-Al-C // Упрочняющ. технологии и покрытия. 2016. №1. С.20–24.

13. Krivoshapkin P.V., Mikhaylov V.I., Krivoshapkina E.F., Zaikovskii V.I., Melgunov M.S., Stalugin V.V. Mesoporous Fe-alumina films prepared via sol–gel route // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. № 204. P. 276–281.

14. Kononova S.V., Romashkova K.A., Kruchinina E.V., Gusarov V.V., Potokin I.L., Korytkova E.N., Maslennikova T.P. Polymer-inorganic nanocomposites based on aromatic polyamidoimides effective in the processes of liquids separation // Rus. J. Gen. Chem+. 2010. V. 80. № 6. P. 1136–1142.

15. Cheng Y., Cai W., Li H.T., Zheng Y.F. Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity // Journal of Materials Science, 2006. - Vol. 41. – P. 4961–4964.

16. Zein El Abedin S., Welz-Biermann U., Endres F. A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy // Electrochemistry Communications, 2005. – Vol. 7, Issue 9. – P. 941–946.

РЕЗИНЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Наумов И.С.

Россия, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, isn_ariam@mail.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований в области разработки термоморозостойких кремнийорганических резин, обладающих пониженной горючестью, на основе отечественных каучуков, для применения их в уплотнительных узлах технических устройств, в том числе подвергающихся в процессе эксплуатации экстремальным термическим нагрузкам.

Исследованы физико-механические и эксплуатационные характеристики, а также горючесть образцов вулканизатов кремнийорганических резиновых смесей на основе различных каучуков, в том числе с добавлением антипирена – тонкодисперсного гидроксида магния марки «ФРАМИТЕКС 02-97». Исследована возможность создания морозостойких кремнийорганических резин пониженной горючести для использования их в условиях арктического климата.

Часть 1. Резина пониженной горючести на основе блок-сополимера «Термосил-УП»

На основе кремнийорганического каучука – лестничного блок-сополимера «Термосил-УП» разработана резина пониженной горючести марки ВР-38М, работоспособная в интервале температур от минус 70 до 350°С на воздухе.

Таблица 1. Горючесть и физико-механические свойства образцов резины марки ВР-38М на основе каучука «Термосил-УП»

Продолжительность остаточного горения и (или) тления, с	Классификация образца по горючести по ОСТ 1 90094-79, АП-25	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве,%	Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	Твёрдость, усл. ед. Шор А
11	самозатухающий	5,8	220	7	58

Таблица 2. Основные эксплуатационные характеристики образцов резины марки ВР-38М на основе каучука «Термосил-УП»

Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению ($К_в$)			Относительная остаточная деформация сжатия (ОДС) в среде воздуха, %			Сопротивление раздиру, кН/м
при Т = -60°С	при Т = -65°С	при Т = -70°С	после 200°С, 24 ч	после 250°С, 24 ч	после 300°С, 24 ч	
0,64	0,61	0,40	32	58	86	17,8

Таблица 3. Упруго-прочностные свойства резины марки ВР-38М на основе каучука «Термосил-УП» после ускоренного теплового старения

Условия ускоренного теплового старения	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твёрдость, усл. ед. Шор А
Воздух / 300ºС / 168 ч	5,6	160	60
Воздух / 300ºС / 336 ч	5,0	90	71
Воздух / 350ºС / 24 ч	5,8	110	64
Воздух / 350ºС / 48 ч	5,0	60	82
Воздух / 350ºС / 72 ч	4,6	30	93

Анализ данных, представленных в таблицах 1-3, показывает, что резина марки ВР-38М на основе каучука «Термосил-УП» является самозатухающей без добавления антипиренов. Верхний температурный предел эксплуатации обоих резины ВР-38М составляет 350ºС длительно (2-3 суток). Нижний температурный предел эксплуатации находится в районе минус 70°С.

Часть 2. Резина пониженной горючести на основе силоксанового каучука СКТВ

На основе метилвинилсилоксанового каучука СКТВ с добавлением антипирена – тонкодисперсного гидроксида магния марки «ФРАМИТЕКС 02-97» разработана резина пониженной горючести марки ВР-42, работоспособная в интервале температур от минус 55 до 200°С на воздухе.

Таблица 4. Горючесть и физико-механические свойства резин на основе силоксановых каучуков

Наименование резины	Продолжительность остаточного горения и (или) тления, с	Классификация образца по ОСТ 1 90094-79	Условная прочность при растяжении, МПа	Отн. удлинение при разрыве, %	Отн. остаточное удлинение после разрыва, %	Сопротивление раздиру, кН/м	Твёрдость, усл. ед. Шор А
ВР-42 различных цветов (с добавлением пигментов)	12	самозатухающий	6,4-7,0	270-310	5-7	19,1-20,7	69-71
ВР-42 тёмно-серая (с добавл. тех. углерода П-514)	0	трудносгорающий	7,0	310	5	20,7	69

Таблица 5. Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению ($К_в$) резин на основе силоксановых каучуков

Марка резины	*Температура испытания, °С*	Значение $K_в$
ВР-42	*минус 50*	0,44-0,46
	минус 55	0,21-0,23

Анализируя данные, представленные в таблицах 4 и 5, следует отметить, что дополнительное введение в резиновую смесь ВР-42 технического углерода в количестве 3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука заметно снижает её горючесть, делая данную резину трудносгорающим материалом. Поскольку технический углерод П-514 не является антипиреном, можно предположить, что он, обладая средним размером частиц порядка 50 нм, сыграл здесь роль наномодификатора, изменяющего надмолекулярную структуру или химизм термодеструкции полученной резины таким образом, что она полностью перестаёт поддерживать самостоятельное горение и тление.

Следует также отметить, что длина обугливания образцов резин, охарактеризованных по АП-25 как самозатухающие (табл. 4), не превышает 5 мм, а у трудносгорающей резины ВР-42 тёмно-серого и чёрного цвета – 1 мм.

Таблица 6. Упруго-прочностные свойства резины ВР-42 после ускоренного теплового старения при 200ºС в течение 24 ч на воздухе

Марка резины	Условная прочность при растяжении, МПа	Отн. удлинение при разрыве,%
ВР-42	5,9-6,2	250-260

Таблица 7. Относительная остаточная деформация после сжатия (ОДС) резины ВР-42 после воздействия повышенных температур на воздухе

Марка резины	*Режим испытания (температура / время)*	Значение ОДС, %
ВР-42	*150°С / 24 ч*	20-23
	200°С / 24 ч	24-27

Из анализа данных, представленных в таблицах 6 и 7 видно, что резина ВР-42 полностью сохраняет работоспособность, в том числе, в качестве уплотнительного материала, после воздействия на неё температуры 200ºС в течение 24 на воздухе, поскольку накопление ОДС и падение её упруго-прочностных характеристик носят незначительный характер.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность Петровой А.П. (д.т.н., проф.), Барботько С.Л. (к.т.н.), Чайкуну А.М. (к.т.н.) за научные консультации по данной работе.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДОВ НА ОСНОВЕ СКЛЕРОПРОТЕИНОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Парамонова А.П.

Россия, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, paramonova@scamt-itmo.ru

Получение новых гибридных материалов на основе склеропротеинов является весьма многообещающим, поскольку эти объекты являются природными эффективными и функциональными моделями прочных и легких систем, способных работать практически в любой среде. Внесение неорганической фазы позволяет улучшать механические параметры путем изменения структуры биоволокон, менять текстурные характеристики материалов, что особенно важно для трансплантологии, или привносить новые свойства, такие как электропроводность или менять оптические характеристики, используя при этом исходные белки в качестве основы. Нанокомпозиты на основе склеропротеинов благодаря своей биосовместимости могут быть перспективными в области доставки лекарств, поскольку продлевают период полувыведения препарата путем увеличения его кажущейся молекулярной массы, что приводит к уменьшению скорости неспецифического поглощения в тканях системы. Применение коллоидных систем наночастиц, являющихся биосовместимыми и обеспечивающими заданные свойства материала,

послужит теоретической и практической основой подходов в создании нанокомпозитов с использованием химических методов воздействия для создания структур с расширенными физико-химическими характеристиками.

В работе были использованы склеропротеины волокон паутины, в качестве объектов-продуцентов были выбраны пауки рода Holothele incei и пауки рода Linothele fallax. В качестве неорганических объектов были использованы наночастицы оксидов металлов: TiO_2, Fe_3O_4, ZrO_2, полученные золь-гель и сольвотермальными методами. Комплексом физико-химических методов анализа были изучены влияние включения наночастиц в структуру паутины, состав и морфология композиционных материалов, а также их антимикробные и регенеративные свойства.

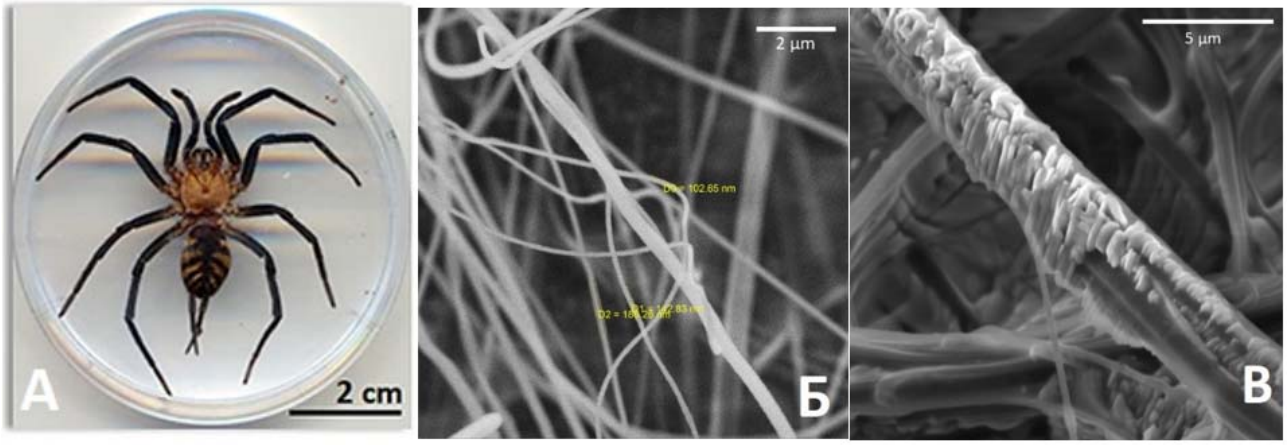


Рис. 1.: А) Фотография паука рода Linothele fallax; Б) Снимок волокна паутины, полученного с помощью сканирующего микроскопа; В) Снимок гибрида паутины с ZrO_2, полученного с помощью сканирующего микроскопа

Автор выражает благодарность доценту, к.х.н. Кривошапкину П.В. и к.х.н. Кривошапкиной Е.Ф. за руководство при проведении работы и помощь в обсуждении результатов исследования.

Литература:

1.Vepari, C. et al. Surface modification of silk fibroin with poly(ethylene glycol) for antiadhesion and antithrombotic applications // Journal of Biomedical Materials Research. 2010. Part A V. 93A. № 2. P. 595–606.

2.Lee Y., Kim J., Yun D.S., Nam Y.S., Shao-Horn Y., Belcher A.M. Virus-templated Au and Au–Pt core–shell nanowires and their electrocatalytic activities for fuel cell applications // Energy & Environmental Science. 2012. № 5. P. 8328.

3.Tan Y.N., Lee J.Y., Wang D.I.C. Uncovering the design rules for peptide synthesis of metal nanoparticles // Journal of the American Chemical Society. 2010. № 132. P. 5677–86.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕННЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И ПОЛИАНИЛИНА

Воронцова А.С.

Россия, Ярославский государственный технический университет, kurbatovvg@list.ru

Защита различных материалов от коррозии является одной из важных проблем [1]. Одним из вариантов защиты различных материалов от коррозии является нанесение лакокрасочных покрытий. Однако, большая часть противокоррозионных пигментов, представляет собой соли тяжелых металлов [2]. Таким образом, на их основе очень сложно создать экологически полноценные лакокрасочные материалы. Одним из решений данной проблемы может быть получение устойчивых водных дисперсий полианилина (ПАНи) [3, 4], а затем их совмещение с водными дисперсиями акрилового сополимера. Исследование влияния ПАНи на противокоррозионные свойства покрытий, полученных на основе совмещенных водных дисперсий представляется перспективным.

В качестве объектов исследования использовались водная дисперсия сополимера метилметакрилата, бутилакрилата, метакриловой кислоты и монометакрилата этиленгликоля с

кислотным числом 44 мгКОН/г, средним диаметром части 80 нм и массовой долей нелетучих веществ 52 %. Дисперсии ПАНи были получены окислительной полимеризацией анилина в присутствии смеси полимерных ПАВ под действием персульфата аммония. Для совмещения с акриловой дисперсией использовались только водные дисперсии недопированного ПАНи. Это обусловлено тем, что применение дисперсий допированного ПАНи, приводило к коагуляции акриловой дисперсии, вследствие существенного понижения pH среды.

Потенциодинамическим методом нарушением сплошности покрытия были определены плотности тока коррозии стали под покрытиями, содержащими и не содержащими ПАНи (рис. 1).

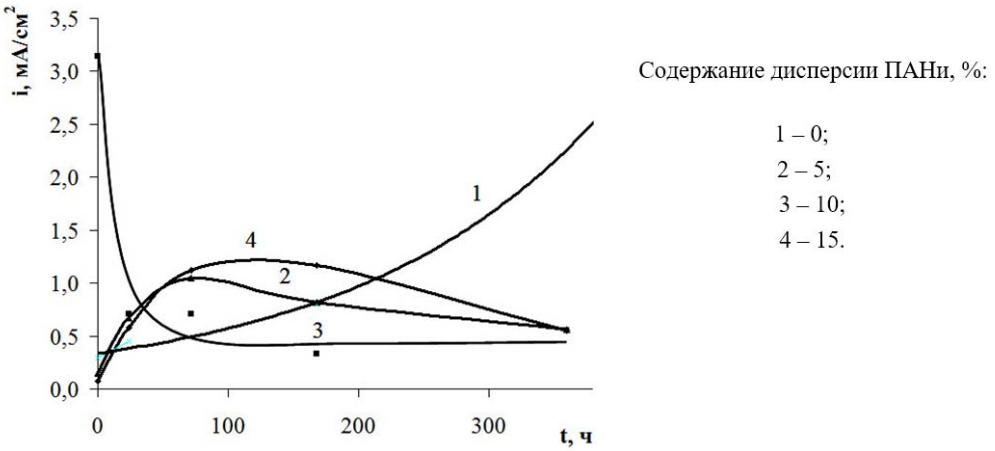
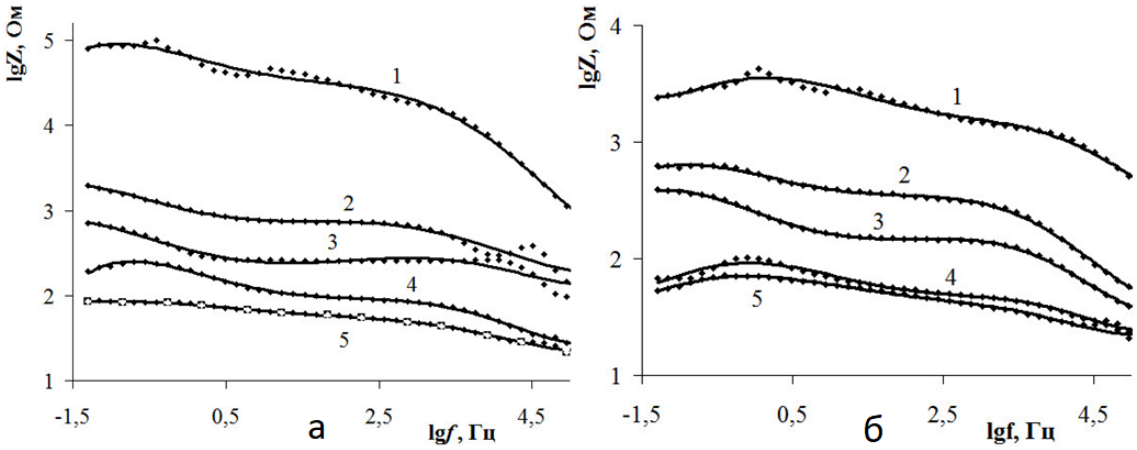


Рис. 1. Зависимость плотности тока коррозии стали под покрытиями, полученными из совмещенных дисперсий

Видно, что покрытия, содержащие ПАНи, при малых временах экспозиции обладают большими значениями плотности тока коррозии. Это обусловлено протеканием процессов, приводящих к образованию магнетита, который не позволяет развиваться коррозионному процессу. При увеличении времени экспозиции плотность тока коррозии возрастает быстрее под покрытиями не содержащими ПАНи. В то время как образовавшийся под действием ПАНи магнетит приводит к сильному замедлению протекания коррозионных процессов.

Спектроскопией электрохимического импеданса было показано, что увеличение содержания дисперсии ПАНи приводит к снижению импеданса образующихся покрытий (рис. 2). Это вероятно обусловлено тем, что недопированный ПАНи протонируется карбоксильными группами акрилового сополимера в результате чего удельная электрическая проводимость покрытий возрастает, приводя уменьшению значения активной составляющей сопротивления.



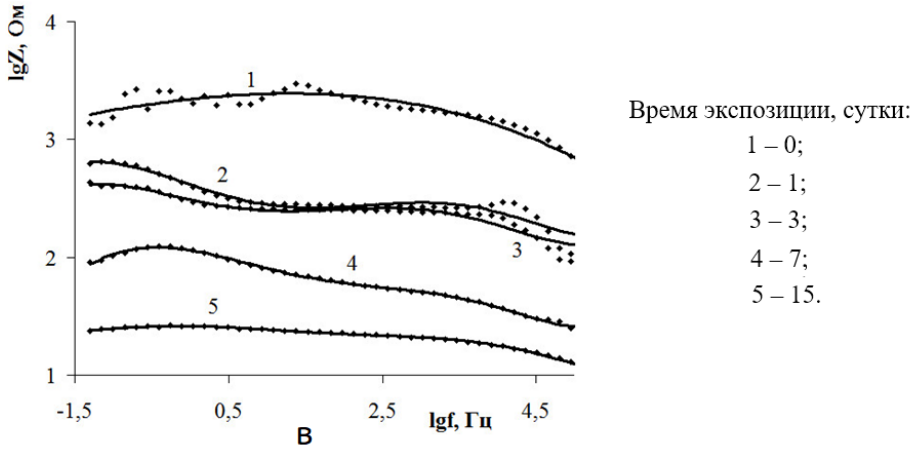


Рис. 2. Спектры электрохимического импеданса для покрытий, полученных на основе полианилина и акрилового сополимера (Содержание дисперсии ПАНи, %: а – 5; б – 10; в - 15)

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н., доценту кафедры «Химическая технология органических покрытий» Курбатову В.Г.

Литература:

1. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. – 448 с.

2. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированный лакокрасочные материалы. – Л.: Химия, 1987. – 200 с.

3. Kurbatov V.G., Zakharova N.A., Kochkina N.V., Indeikin E.A.. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. V. 89. №. 2. P. 200 – 205.

4. Gurunathan K. Trivedi D.Ch. // Materials Letters. 2000. V. 45. № 5. P. 262–268.

5. Kingshuk D., Piyush K., Suparna D., et al // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2013. V. 436. P. 830–838.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ

Горбунов Ф.К.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирский государственный технический университет, f.gorbunov@corp.nstu.ru

В настоящее время полиуретаны (ПУ) применяются в различных сферах промышленности, для изготовления самых разнообразных уплотнений, эластичных форм, герметиков, деталей маломощных машин и прочих изделий. Однако, использование ПУ весьма ограниченно диапазоном температурного применения (от минус 60 до плюс 80 °С). В некоторых областях промышленности требуются материалы, которые способны эксплуатироваться при более высоких температурах, чем существующие полимеры или композиты на их основе. Вследствие этого исследование свойств полимеров при воздействии высоких (экстремальных) температур является актуальной задачей.

В настоящей работе исследовано влияние термообработки на эксплуатационные характеристики литьевого ПУ. В качестве преполимера использовали СКУ ПФЛ-100. Технологическая схема получения (синтеза) и методика получения полиуретановых образцов подробно описана в работе [1]. Характеристики исходного ПУ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Эксплуатационные характеристики исходного ПУ

Плотность, г/см^3	Твердость, Шор А	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
1,09±0,02	94±1	28,1±1,2	625,1±16,3

* Площадь сечения рабочей зоны составило 25 мм2, её длина – 35 мм.

Влияние высоких температур на свойства полиуретана исследовали путем прогревания образцов литьевого полиуретана в сушильном шкафу в течение 70 ч при температуре 120оС. Промежуточный отбор образцов проводили через каждые 5 ч термообработки. Физико-механические испытания полимеров проводили на разрывной машине Instron по ГОСТ 270-75.

Обнаружено, что термообработка образцов ПУ от 5 до 15 часов при температуре 120 ºС приводит к увеличению прочности до 24% относительно исходного. Дальнейшее увеличение времени прогрева так же приводит к увеличению их прочности, но уже при 35 ч термообработки упрочнение значительно ниже, всего 19% относительно исходного ПУ. Относительное удлинение образцов ПУ практически не изменяется от времени (до 35ч) термообработки (рис. 1).

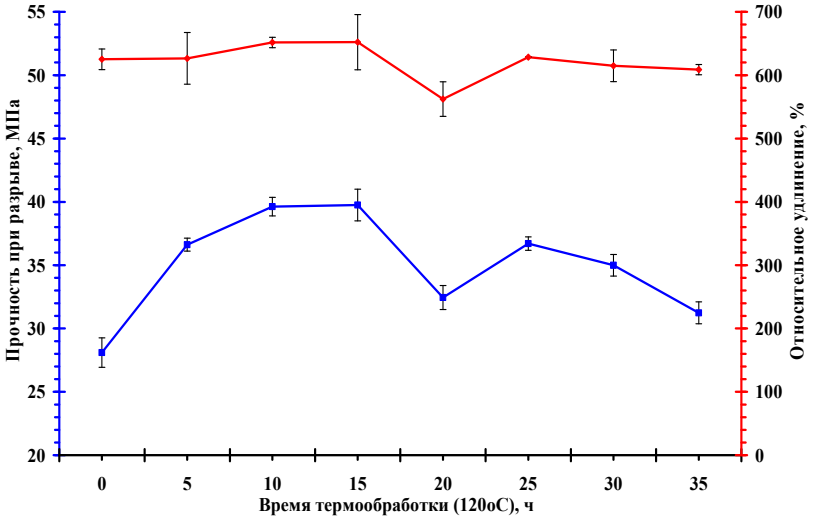


Рис. 1. График изменения эксплуатационных характеристик ПУ от времени термообработки

Автор выражает благодарность за помощь при проведении данной работы:
Полубоярову В.А., Бердниковой Л.К., Никитину С.К.

Список литературы:

1. Полубояров, В. А. Модификация нанодисперсиями каучукообразных полимеров / В. А. Полубояров, Ф. К. Горбунов, Е. В. Волоскова // LAP Lambert Academic Publishing. – 2014. – 131 с.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОРОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ДОБАВКОЙ ПРИРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Григорьева Е. А.
Россия, ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, raraavis171009@rambler.ru

Актуальной задачей является ускорение разложения синтетических полимерных материалов, вышедших из употребления. В данной работе исследовано влияние состава, структуры, плотности, пористости композиций на основе полиэтилена (ПЭ) низкой плотности на способность к биоразложению. С применением химического газообразующего агента гидроцерола (гид) были получены образцы газонаполненного ПЭ. Содержание гидроцерола в исходных композициях варьировалось и составило 1, 3, 5, 10, 15 мас. %. Затем в композиции с 5 и 15 мас. % гидроцерола вводился биоразлагаемый наполнитель в количестве 15 мас. %: в часть композиций вводилась древесная мука разных фракций (Д), в другую часть - крахмал (К). В качестве образца для сравнения был взят образец исходного полиэтилена.

Для фиксации и развития микроорганизмов на материалах необходима влажная среда. На водопоглощение композиционных поропластов в основном влияют два фактора: низкая плотность (пористость) и гидрофильность природного наполнителя. Плотность образцов виде пластинок определялась методом гидростатического взвешивания в соответствии со стандартом ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объёмной массы)». Были измерены величины показателей водопоглощения в соответствии со стандартом ГОСТ 12020-72 «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред». Опыт проводился в течение 52 суток до

достижения материалами насыщения. На рис. 1 представлена зависимость водопоглощения от плотности.

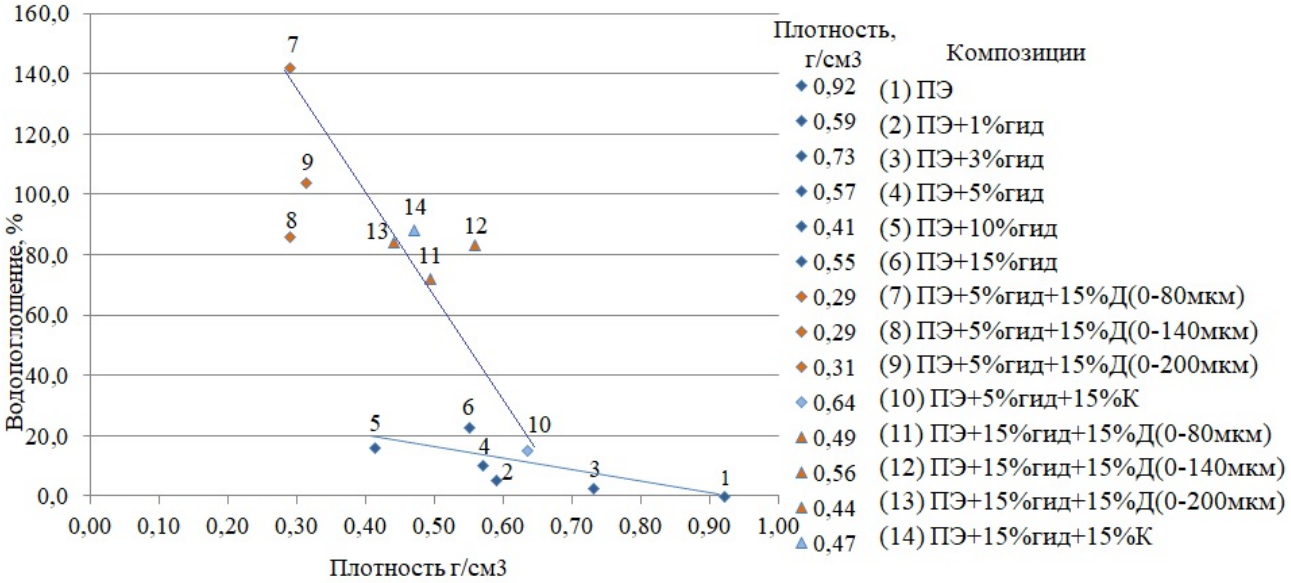


Рис. 1. Зависимость водопоглощения образцов от плотности

Из рисунка следует, что наибольшим водопоглощением обладают материалы с меньшей плотностью, а значит, с большей пористостью.

Комплексная оценка способности материалов к биоразложению проводилось в открытом грунте (натурные испытания). На участке, расположенном в Московской области, был подготовлен грунт в соответствии со стандартом ГОСТ 9.060-75 «Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению». Нахождение полимерных материалов в почве может быть связано с действием механических нагрузок, вызванных изменением состояния влаги при перепадах температур, повреждением микроорганизмами, животными и растениями. Для контроля изменений физико-механических свойств образцов под действием комплекса факторов в условиях почвенного грунта проводилось испытание на растяжение. Образцы, прошедшие натурные испытания в течение шестнадцати и двадцати девяти месяцев, подвергались растяжению на ряду с исходными; полученные для каждой композиции результаты сравнивались. Результаты испытаний прочности на разрыв показаны на рис. 2.

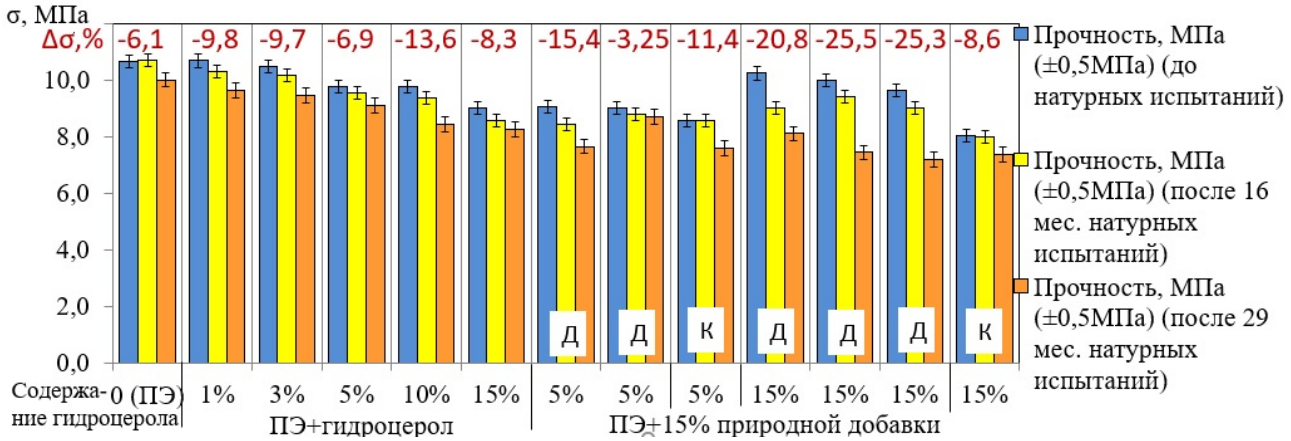


Рис. 2. Изменение прочности образцов

И

зменение величины прочности после натурных испытаний можно объяснить влиянием влажности почвы и микрофлоры. Под действием воды, особенно при отрицательных температурах, и микроорганизмов происходит разрушение стенок пор и разложение наполнителей (гидролиз, окисление). В результате нарушается кристаллическая структура; понижаются межмолекулярные взаимодействия в гетерогенной структуре поропластов и гибкость полимерной цепи.

При снижении прочности материалы будут легче деформироваться, фрагментировать. Микроорганизмы почвы (бактерии, грибы) смогут использовать частицы наполнителя в качестве источника питания, затем инициировать деструкцию материала на уровне макромолекулярных цепей. Таким образом, создание пористой структуры и введение гигроскопичных природных добавок являются эффективными факторами для ускорения разложения синтетических полимерных материалов в условиях окружающей среды.

Настоящая работа была выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) ФГБУН «ИБХФ им. Н.М. Эмануэля» РАН «Новые материалы и технологии» и ЦКП ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова».

Выражение благодарности.

Выражаю благодарность в проведении исследования сотрудникам лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров и ЦКП «Новые материалы и технологии» ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, ЦКП ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова» Колесниковой Н. Н., Попову А. А., Ольхову А. А., Михайлову И. А.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Костев А.И.

Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, kostev@ips.ac.ru

Интерес исследователей к углеродным нанотрубкам (УНТ) не ослабевает благодаря присущим им замечательным физико-химическим свойствам, таким как высокая термостойкость и механическая прочность, высокая электрическая проводимость и теплопроводность. Перспективы создания полимерных композитных материалов, включающих УНТ, связаны с расширением областей практического применения.

В настоящей работе впервые получены полимер-углеродные гибридные нанокомпозиты на основе термостойкой электроактивной полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК) [1, 2] и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) (d = 1.4–1.6 нм, l = 0.5–1.5 мкм). Содержание углеродных нанотрубок [ОУНТ] = 1–10 масс. % относительно массы мономера. Гибридные наноматериалы ОУНТ/ПДФАК синтезированы в условиях *in situ* окислительной полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты (ДФАК) в присутствии ОУНТ в гомогенной кислой среде и в гетерофазной системе, когда мономер и ОУНТ находятся в органической фазе (хлороформе), а окислитель в водном растворе гидроксида аммония. Формирование гибридных нанокомпозитов ОУНТ/ПДФАК включает закрепление мономера на поверхности ОУНТ с последующей полимеризацией *in situ* в щелочной или кислой среде. Нанокомпозитные материалы ОУНТ/ПДФАК охарактеризованы методами ИК-Фурье и электронной спектроскопии, ЯМР ^{13}C твердого тела высокого разрешения ВМУ (вращение под “магическим” углом), рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Исследованы химическая структура, а также термические и электрические свойства полученных нанокомпозитов ОУНТ/ПДФАК в зависимости от условий синтеза. Показана зависимость химической структуры полимерной матрицы от pH реакционной среды синтеза нанокомпозитов.

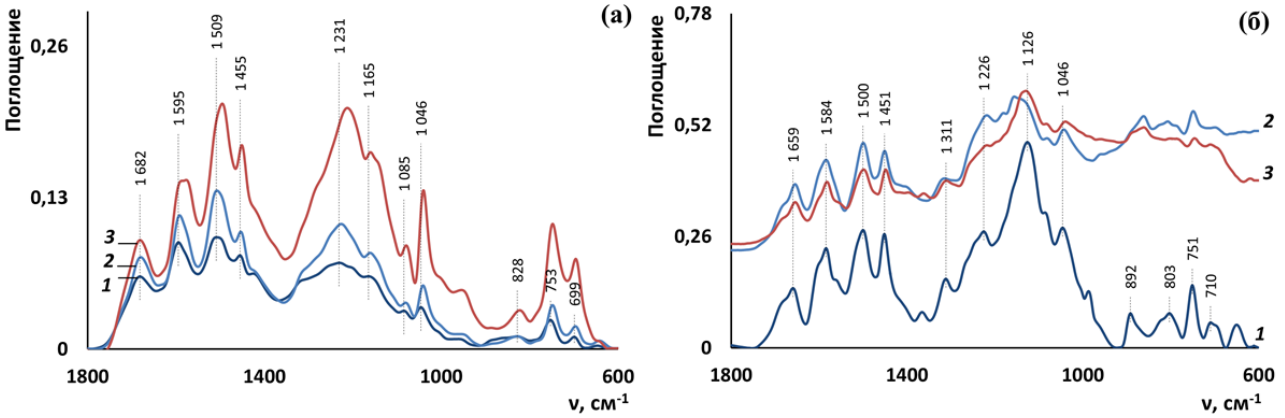
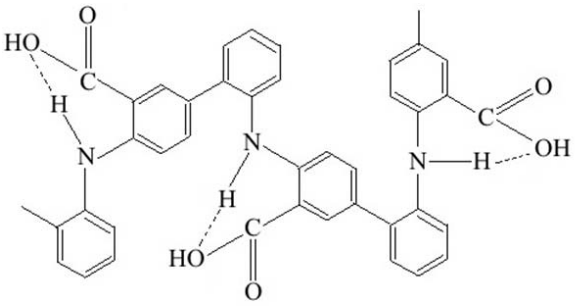
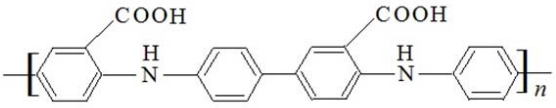


Рис. 1. ИК-спектры (ATR) ПДФАК (1) и нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК (2, 3), полученного в NH_4OH (а) и в 5М H_2SO_4 (б) при [ОУНТ] = 3 (2) и 10 масс. % (3) относительно массы мономера.



в NH_4OH



в H_2SO_4

Установлено, что при полимеризации в 5М H_2SO_4 (pH 0.3) рост полимерной цепи осуществляется путем С–С - присоединения в *пара*-положении фенильных колец по отношению к азоту ($\delta_{C–H}$ = 892 и 803 $см^{-1}$). При полимеризации в гетерофазной системе в щелочной среде (pH 11.4) рост полимерной цепи осуществляется путем С–С - присоединения в 2- и 4-положениях фенильных колец по отношению к азоту ($\delta_{C–H}$ = 828 $см^{-1}$) (рис. 1).

Присутствие в реакционной среде органического растворителя – хлороформа – приводит к изменению морфологии полимерной матрицы. Так как в гетерофазной системе рост полимерной цепи происходит в растворе NH_4OH с постепенным переходом мономера из органической фазы в водную, на месте капель хлороформа образуются каверны, что подтверждено методом СЭМ (рис. 2а).

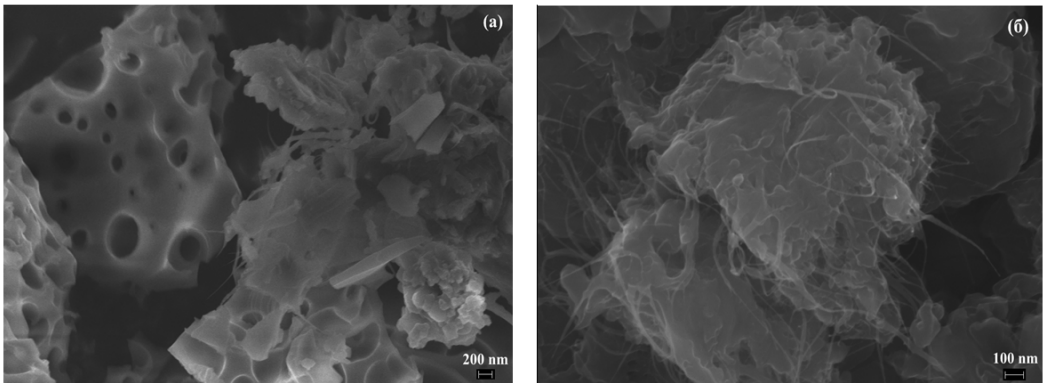


Рис. 2. СЭМ изображения нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК, полученного в NH_4OH (*а*) и в 5М H_2SO_4 (*б*).

Независимо от способа получения полимер-углеродные нанокомпозитные материалы ОУНТ/ПДФАК являются термостабильными (рис. 3) и электропроводящими. Изучены частотные зависимости ac-проводимости (σ_{ac}) нанокомпозитов ОУНТ/ПДФАК. С ростом частоты переменного тока в диапазоне 0.1–10^6 Гц проводимость возрастает на несколько порядков.

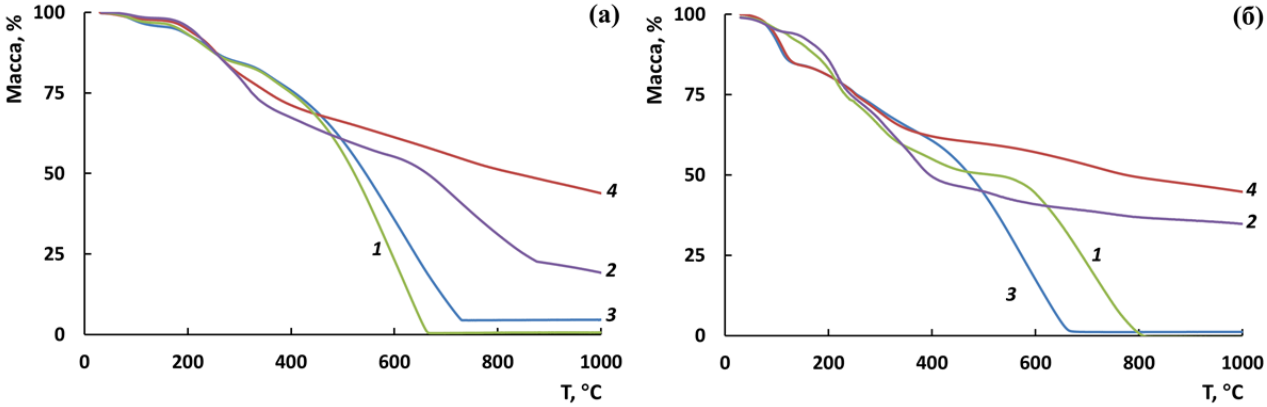


Рис. 3. Уменьшение массы ПДФАК (1, 2) и нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК (3, 4), полученного в NH_4OH (*а*) и в 5М H_2SO_4 (*б*), при нагревании до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин на воздухе (1, 3) и в токе азота (2, 4).

Работа выполнена в ИНХС РАН (№79) в рамках Госзадания ФАНО России.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Озкан С.Ж. за помощь в выполнении работы.

Литература:

1. Озкан С. Ж., Бондаренко Г. Н., Карпачева Г. П. Окислительная полимеризация дифениламин-2-карбоновой кислоты. Синтез, структура и свойства полимеров. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 5. С. 846-853.

2. Ozkan S.Zh., Eremeev I.S., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N. Oxidative polymerization of N-phenylanthranilic acid in the heterophase system. // Open J. Polym. Chem. 2013. V. 3. № 3. P. 63-69.

ПОКРЫТИЯ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Краев И.Д.

Россия, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, nikel1311@mail.ru

Снижение заметности летательных аппаратов, а также обеспечение электромагнитной совместимости антенного и радиоэлектронного оборудования являются актуальными задачами. Как правило, для их решения используются материалы и покрытия радиотехнического назначения. К радиопоглощающим покрытиям предъявляются ряд требований по эксплуатационным свойствам (физико-механические, адгезионные, электродинамические, физические). В настоящее время особое внимание уделяется вопросам расширения рабочего диапазона эффективного поглощения электромагнитного излучения, снижения массогабаритных характеристик радиотехнических материалов и сохранения эксплуатационных свойств в широком интервале температур.

В качестве функциональных наполнителей для радиопоглощающих покрытий распространение получили электропроводящие и магнитные частицы различных составов и морфологии. К числу таких частиц могут быть отнесены электропроводящая сажа, углеродные волокна, графен, углеродные нанотрубки и т.д., а также различные ферромагнитные порошки (например, порошки триады железа: железо, никель, кобальт), ферриты и другие наполнители, обладающие магнитными потерями. К основным параметрам наполнителя, влияющим на комплекс электродинамических характеристик композитов на его основе, помимо химического состава, относятся морфология (форма и размер), концентрация и пространственная организация в объеме матрицы материала.

Наиболее распространенная технология изготовления радиопоглощающих покрытий заключается в послойном нанесении на подложку раствора полимерной композиции, содержащего в своем составе функциональный радиотехнический наполнитель до получения заданной толщины. Выделяют 2 основных лакокрасочных метода нанесения радиопоглощающего покрытия: кистевой и распылением, используя краскораспылители.

К радиотехническим покрытиям, предназначенным для наружного применения на внешних поверхностях ряда элементов конструкций летательных аппаратов, предъявляются требования по обеспечению эксплуатационных свойств при повышенных температурах (более 200 °С). В связи с чем ограничен выбор полимерных композиций, способных использоваться в качестве матриц радиотехнических покрытий, сохраняющих свои свойства под действием термоокислительной деструкции и ультрафиолетового излучения. В качестве основы таких полимерных композиций широкую перспективу имеют ряд кремнийорганических блоксополимеров и фторкаучуков. Покрытия на их основе отличаются простотой нанесения, не требуют энергоемкого, высокотехнологичного оборудования и подлежат восстановлению в полевых условиях.

В качестве наполнителей, обеспечивающих расширение рабочего радиочастотного диапазона покрытия при снижении массогабаритных характеристик, имеют широкую перспективу применения тонкодисперсные частицы несферических форм, как диэлектрического типа (углеродные нанотрубки), так и магнитного (субмикронные пластинчатые, хлопьевидные и волокнистые ферромагнитные порошки). Под расширением рабочего диапазона покрытия понимается достижение низких значений коэффициентов отражения электромагнитного излучения (не более -10 дБ) в

максимально возможном диапазоне частот или его отдельных поддиапазонах (например, от 1 до 40 ГГц). При измерении коэффициентов отражения покрытия находятся на металлической подложке. Использование тонкодисперсных несферических наполнителей позволило получить линейку покрытий радиотехнического назначения с толщинами, не превышающими 2,5 мм, и с удельными плотностями не более 2,2 г/см^3 при достижении коэффициентов отражения не более -10 дБ в диапазоне частот от 5,0 ГГц до 26 ГГц.

Выражаю благодарности своему научному руководителю Сорокину А.Е., к.т.н., а также Шипину Н.О., Титковой Ю.М., Белухову С.П.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА ОТВЕРДИТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ КАНИФОЛЕТЕРПЕНОМАЛЕИНОВОГО АДДУКТА

Латышевич И.А.

Беларусь, Институт физико-органической химии НАНБ, irinalatyshevitch@gmail.com

Термоотверждаемые лаковые покрытия широко применяются в машиностроительной промышленности, электроизоляционной и кабельной технике, в производстве электрических машин, турбо- и гидрогенераторов, трансформаторов, распределительных устройств, в высокочастотной технике.

Актуальной является разработка термоотверждаемых композиций на основе эпоксидных смол, которые могли бы полностью или частично заменить существующие импортные (Франция, Германия) и для приготовления которых использовались отвердители, вырабатываемые лесохимическими предприятиями Республики Беларусь и эпоксидные смолы – предприятиями Российской Федерации, что, в свою очередь, делало бы эти лаки более дешевыми по сравнению с импортными.

Использование эпоксидных смол в термоотверждаемых композиций обусловлено следующими преимуществами: эпоксидные смолы в отвержденном состоянии имеют небольшое количество сшивок и сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью; менее хрупкие; обладают высокой прочностью при изгибе; переход из плавкого в неплавкое состояние не связан с выделение летучих продуктов, которые отрицательно влияют на поверхность получаемого лакового покрытия; обладают низкой усадкой, хорошими пленкообразующими свойствами и диэлектрикой; наличие двух типов функциональных групп позволяет отверждать эпоксидные смолы различными отвердителями.

Благодаря своим разнообразным пленкообразующим, физико-химическим свойствам и наличию карбоксильной и ангидридной групп канифолетерпеномалеиновые аддукты (КТМА) [1] могут быть использованы в качестве отвердителей при разработке новых термоотверждаемых лаковых композиций. Однако лаковые покрытия, полученные с использованием таких отвердителей, не полностью соответствуют требованиям электротехнической промышленности.

Поэтому нами были синтезированы исходный аддукт КТМА$_{30/70}$ [1] и ряд продуктов на его основе с использованием ацетата цинка. Изучены физико-химические свойства, полученных продуктов (таблица 1).

Таблица 1. - Физико-химические свойства полученных продуктов

Аддукт	Физико-химические свойства		Модифицированный КТМА	Условия реакции		Физико-химические свойства	
	T_p, °С	КЧ, мг КОН/г				T_p, °С	КЧ, мг КОН/г
КТМА$_{30/70}$	67.3	277.4	МКТМА$_{30/70}{}^{Zn}_{1}$	КТМА$_{30/70}$	100	75.6	244.21
				$Zn(CH_3COO)_2$	1		
			МКТМА$_{30/70}{}^{Zn}_{3}$	КТМА$_{30/70}$	100	76.4	233.96
				$Zn(CH_3COO)_2$	3		
			МКТМА$_{30/70}{}^{Zn}_{5}$	КТМА$_{30/70}$	100	89.1	189.67
				$Zn(CH_3COO)_2$	5		

Примечание: $КТМА_{30/70}$ – терпентин состава 30/70 (30 % - смоляные кислоты, 70 % - терпеновые углеводороды), химически модифицированный малеиновым ангидридом.

Из данных таблицы 1 видно, что при увеличении глубины модифицирования $КТМА_{30/70}$ ацетатом цинка (от 1.0 до 5.0 мас. %) происходит снижение кислотного числа (КЧ, мг КОН/г) и увеличение температуры размягчения (T_p, °С) у полученных продуктов. В результате модифицирования происходит частично образование резинатов, которые позволяет снизить температуру и время отверждения лаковых покрытий.

Далее были впервые получены лаковые композиции с использованием следующего сырья: эпоксидная смола Э-40 (ТУ 2225-154-05011907-97), этиловый эфир уксусной кислоты (ГОСТ 22300-76), аддукт $КТМА_{30/70}$ и аддукт модифицированный ацетатам цинка. Покрытие наносили с использование аппликатора КА 1 на медную пластину.

Взаимодействие эпоксидной смолы и аддукта $КТМА_{30/70}$ предположительно происходит в три стадии и представлено в работе [1] (на примере одно из аддуктов входящих в состав $КТМА_{30/70}$).

Медные пластины с нанесенными на них термоотверждаемыми композициями помещали в термошкаф и при температуре 160±5 °С отверждали в течение 30 мин. При использовании в данных композициях МКТМА происходило снижение температуры отверждения до 110±5 °С и времени - до 15 мин. Толщина лакового покрытия 12 – 15 мкм. Нами были изучены физико-механические свойства полученных термоотверждаемых лаковых покрытий. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Рецептуры экспериментальных образцов термоотверждаемых композиций и физико-механические свойства лаковых покрытий.

Образец	Рецептура, мас. ч.						Физико-механические свойства		
	$КТМА_{30/70}$	$МКТМА^{Zn}_{30/70_1}$	$МКТМА^{Zn}_{30/70_3}$	$МКТМА^{Zn}_{30/70_5}$	Эпоксидная смола Э-40	Растворитель	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см	Твердость, отн.ед.
1	2	-	-	-	3	1.25	3	20	0.382
2	-	2	-	-	3	1.25	1	100	0.610
3	-	-	2	-	3	1.25	1	100	0.606
4	-	-	-	2	3	1.25	1	100	0.586

Из данных таблицы 2 видно, что химическое модифицирование аддукта $КТМА_{30/70}$ ацетатами металлов приводит к росту физико-механических характеристик полученных лаковых покрытий. При этом с увеличением глубины модифицирования наблюдается рост прочности при ударе (ГОСТ 4765-73) с 20 до 100 см, твердости (ГОСТ 5233-89) с 0.3 до 0.6 отн.ед. и адгезии (ГОСТ 31149-2014).

Таким образом, использование в качестве модификатора ацетата цинка приводит к снижению температуры (на 50.0 °С) и времени (в два раза) отверждения лакового покрытия. С увеличение глубины модифицирования $КТМА_{30/70}$ происходит рост физико-механических характеристик: прочность при ударе увеличивается в 5 раз, твердости – в 2 раза, и адгезии - до 1 балла.

Однако разработка таких композиций требует глубоких и всесторонних исследований. Для создания лаковых покрытий с широким диапазоном эксплуатационных свойств данные исследования целесообразно проводить по трем основным взаимосвязанным направлениям:

исследование влияния состава аддуктов КТМА на физико-механические и диэлектрические свойства получаемых лаковых покрытий;

разработка высокоэффективных отвердителей на основе аддуктов КТМА обладающих повышенными диэлектрическими, физико-химическими свойствами и термостабильностью, которые улучшают эксплуатационные свойства лаковых покрытий;

разработка технологии термоотверждаемых лаковых композиций и расширение областей их применения.

Разрабатываемые композиции являются экспортоориентированными.

Выражаю благодарность А. Ю. Клюеву, Н. Г. Козлову, Н. Р. Прокопчуку, Е. И. Гапаньковой.

Список литературы:

1. Латышевич И. А., Клюев А. Ю., Козлов Н. Г. и др. // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2017. Вып. 221. С. 294 – 308.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОЖИ НАПОЛНЕННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

Ниёзов А.К.

Узбекистан, БухИТИ, г. Бухара, Voxid7@mail.ru

Научно-технический прорыв во многих отраслях промышленности, в том числе в кожевенном и меховом производстве, невозможен без создания новых химических материалов, способных улучшить качественные показатели, увеличить срок эксплуатации, повысить экологичность и конкурентоспособность выпускаемой продукции.

В настоящее время кожевенная промышленность испытывает определённый дефицит химических материалов. Это связано с обострением экологических проблем, дефицитом и дороговизной синтетических материалов, истощением запаса минеральных веществ. Поэтому поиск новых источников химических веществ, пригодных для производства кожи и получения новых химических материалов на их основе, имеет большое значение.

Проведённые исследования по модификации разработки наполняющих полимерных композиций на основе крахмалофосфата, полиакриламида и серицина позволили сделать вывод о перспективности их использования в технологии производства кожи. Однако для внедрения новых материалов необходимо определить оптимальные условия обработки и установить влияние их на свойства готовой кожи. Исходя из состава, строения и свойств модифицированных полимерных композиций, наиболее обоснованным представляется оценить возможность их применения в качестве дубящих и наполняющих материалов [1].

В связи с этим на первом этапе исследования мы изучали влияние полимерных композиций на процесс дубления соединениями хрома и титана. В качестве объектов исследования использовалось гольё яловки легкой после двоения на толщину 2,2-2,4 мм. Обработку проводили в опытных барабанах объёмом 3 литра в вакер-шкафу. Процесс дубления проводили на отработанном пикельном растворе. Обработка дубителями в присутствии полимерных композиций проводилась при соотношениях дубители полимерных композиции добавляли в барабан одновременно с дубителем. В качестве контрольного варианта проводили хромовое дубление по типовой методике [2]. Варианты проведения процесса дубления представлены в табл. 1. Дубление осуществляли при Ж.К. 1,0, температуре 20°С, в течение 8 часов. Спустя 4 часа после начала процесса дубления для повышения основности добавляли 0,3% карбоната натрия. В качестве дубителя нами выбраны сухой хромовый дубитель (СХД), сульфатотицилат аммония (СТА)

Таблица 1. Варианты проведения процесса дубления

Варианты дубления	1	2	Контрольный
Дубитель	СХД	СТА	СХД
Расход дубителя, считая на технический продукт, %	8	10	10
Массовое соотношение дубитель: полимерные композиции	10:9	10:9	—

Дубящую способность исследуемых композиций дубитель-наполнитель оценивали по температуре сваривания образцов полуфабриката после окончания процесса дубления и после пролежки в течение 24 часов (табл. 2).

Из представленных данных следует, что в опытных вариантах на температуру сваривания дубленого полуфабриката большое влияние оказывает пролежка. Этот эффект можно объяснить дополнительным связыванием дубящих соединений с дермой, в том числе с образованием связей дубитель-полимерная композиция-коллаген. Чуть меньшая температура сваривания у варианта

хромового дубления с полимерной композицией (по сравнению с контрольным хромовым дублением), объясняется, вероятно, взаимной конкуренцией карбоксильных групп коллагена и полимерной композиции.

Таблица 2. Температура сваривания образцов после дубления

Вариант дубления	Температура сваривания, °С	
	После дубления	После пролёжки
1	95	103
2	67	74
Контрольный	102	108

Более высокие значения степени наполненности образцов с контрольным дублением СХД связаны с тем, что структура образцов продубленных с использованием полимерных композиций, как было показано ранее, более плотная, что сказывается на диффузии наполнителей в красильно-жировальных процессах.

В табл.3 приведены результаты физико-механических испытаний кож, выработанных по различным вариантам.

Таблица 3. Результаты физико-механических испытаний образцов

Вариант дубления	Вариант наполнения-додубливания	Предел прочности при растяжении, МПа	Удлинение, %	
			При нагрузке 9,8 МПа	При разрыве
СХД с полимерными композициями	СХД с полимерными композициями	21,06±0,7	33,9±2,5	51,0±2,4
СТА сполимерными композициями	СТА с полимерными композициями	20,15±0,7	36,8±1,8	56,7±2,3
Контрольный	СХД с полимерными композициями	20,32±0,8	35,1±2,9	55,0±3,2
Контрольный	СТА с полимерными композициями	23,30±1,4	32,2±1,6	51,0±1,9
Контрольный	Контрольный	20,15±1,6	37,3±2,3	54,6±2,6

Проанализировав данные, представленные в таблице, можно сделать вывод, что все представленные образцы удовлетворяют требованиям ГОСТ по прочности и удлинению [3]. Следует обратить внимание на более высокие прочностные характеристики образцов кож, наполненных составом на основе СТА и полимерных композиций.

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о возможности использования полимерных композиций совместно с хромовым и титановым дубителями как в процессе дубления, так и в процессе наполнения-додубливания. Образцы кож, выработанные с использованием систем СХД- полимерные композиции и СТА- полимерные композиции, характеризуются светлой окраской, высокими прочностными характеристиками, более высокой степенью наполненности по сравнению с образцами, выработанными по типовой технологии.

Таким образом, исследования технологических свойств комбинированного дубителя и наполнителя показали, что наполнение полимерной композиции на основе крахмалофосфата, полиакриламида и серицина по своим технологическим характеристикам не только не уступает отечественному, но и имеет ряд технологических и экологических преимуществ, а именно: меньший расход наполнителя, более быстрая диффузия наполнителя в толщу дермы.

Разработаны технологические режимы применения полимерной композиции в процессах наполнения и додубливания соединениями хрома и титана. Установлено, что применение полимерной композиции способствует получению наполненной кожи с высокой эластичностью, мягкостью и устойчивостью к биоповреждениям.

Соавторы: У.Б. Саидова, Ф.Ф.Рахимов, М.С.Рахматов.

Список литературы:

1. Маллашахбанов, Ш.А. Совершенствование технологии подготовительных процессов кожевенного производства с использованием химических материалов целевого назначения [Текст]: дисс. к. т.н.: 05.19.05 / Маллашахбанов Шахбан Алимагомедович. - М.: МГУДТ, 2005.-150 с.

2. Методика производства кож хромового дубления разных толщин и ассортимента для верха обуви и подкладки обуви из шкур крупного рогатого скота. - М.: ЦНИИКП, 1983. - 186 с.

3. Чурсин, В. И. Влияние растительных дубителей на упруго-пластические свойства кожи [Текст] / В. И. Чурсин, О. В. Дормидонтова // КОП. - 2002. -№1.- С. 36-38.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Ниёзов А.К.

Разработка новых химических препаратов и технологии, их использование в значительной мере направлено на решение экологических проблем кожевенного производства и эффективное использование кожевенного сырья. Рост цен на кожевенное сырье в сочетании с ухудшением его качества предопределяет поиск технических решений по более эффективному использованию сырьевых ресурсов.

По объёмам производства, широте ассортимента и востребованности, доминирующим видом кожтоваров являются хромовые кожи. Формирование улучшенных свойств кожи с применением додубливающих и наполняющих препаратов позволяет повышать качество, сокращать потери и увеличивать выход готовых кож для обувного производства. Применение различных додубливающих и наполняющих препаратов, в том числе полимеров в сочетании с хромовым дубителем позволяет получать кожи с повышенной износостойкостью, равномерными свойствами по топографическим участкам. Особенно это актуально для технологии кожи из низкосортного исходного сырья. Одним из основных критериев оценки качества наполняющих материалов является их способность увеличивать толщину кожи за счет заполнения меж фибриллярных пространств в структуре коллагена с образованием внутри дермы прочно связанной сетки. С целью выравнивания кожи по толщине и по плотности по всей площади наполнение рыхлых участков должно быть более интенсивным. Последнее обстоятельство является очень важным, т.к. создаются условия для более качественного шлифования кожи [1].

В связи с этим предоставляется перспективным использование в качестве наполнителя полимеров на основе крахмалфосфата (КМФ), полиакриламида (ПАА) и серицина. Однако, сведения по данному вопросу разработки наполняющих полимерных композиции и влияние их на свойство и технологию по применению вкожевенном производстве недостаточно изучены. В качестве объекта нами выбрано кожа из низкого сорта крупного рогатого скота.

Величиной прироста толщины кожи характеризовали формирующую способность полимера. Результаты проведенного исследования наполнения различных топографических участков кожи показывают, что при применении наполняющих препаратов прирост толщины полы изменяется в пределах 4,6-6,4% при прочих равных условиях, в чепраке 2,4-3,8% (табл.1). Наилучшие результаты достигаются при применении композиции КМФ-ПАА-серицин.

Таблица 1. Влияние наполняющих композиции на среднее увеличение толщины кожи

Состав композиции и его расход	Прирост толщины по топографическим участкам после наполнения, %	
	Пола	Чепрак
КМФ 0,5 г/л- ПАА 0,5 г/л	4,6	2,4
КМФ 0,6 г/л- ПАА 0,6 г/л	5,2	2,8
КМФ 0,5 г/л- ПАА 0,5 г/л – серицин 0,075 г/л	5,8	3,2
КМФ 0,5 г/л- ПАА 0,5 г/л– серицин 0,1 г/л	6,4	3,8

Вместе с тем следует отметить, что увеличение толщины, в основном наиболее существенного для преполной части образцов.

В результате процесса наполнения между полимером и дубителем происходит дополнительное скрепление структуры дермы: повышается устойчивость кожи, упрочняется её волокнистая структура, улучшается формирование объёма дермы.

В зависимости от химической природы полимера и его реакционной способности количество прочно связанных молекулярных сегментов с функциональными группами коллагена и наполняющими соединениями может быть различным.

Таблица 2. Предел текучести и степень тиксотропного восстановления растворов крахмалофосфата с различным содержанием серицина

Состав и содержание компонентов			Предел текучести, Па	Степень тиксотропного восстановления, %
КМФ г/л	ПАА, г/л	Серицин г/л		
0,5	0,5	-	3,89	88,5
		0,0,5	3,58	94,1
		0,075	32,6	96,3
		0,1	36,44	97,4
		0,125	42,15	98,6
0,6	0,6	-	5,14	89,8
		0,05	9,45	97,1
		0,075	59,65	98,7
		0,1	71,24	97,3
		0,125	89,63	98,9

Различными методами показано, что в жидкостных системах полимеров, используемых в технологии, существуют одновременно различные формы дисперсий - от молекулярных ассоциатов и коллоидных частиц до их агрегатов. Повышение дисперсности коллоидных частиц приводит к ускорению их поглощения из растворов, с одной стороны, и выборке тонкодисперсных форм наполняющего вещества в зонах контакта частиц с волокнами, с другой [2-3].

О стабильности структуры можно судить по значениям степени тиксотропного восстановления (табл.2). Из таблицы видно, что наполняющие полимерных композиции, содержащие КМФ, ПАА и серицина, характеризуются более высокими значениями степени тиксотропного восстановления.

Кожа предназначена для изготовления деталей низа кожаной обуви, подошв и рантов, и должна обеспечивать защиту стопы человека от неблагоприятных факторов окружающей среды: влажности, температуры, механических воздействий. При оценке степени пригодности кож по назначению важным представляется проанализировать насколько они способны обеспечить нормальные условия жизнедеятельности человека.

Сопротивление кожи механическим воздействиям может характеризоваться рядом физико-механических показателей, а также показателями долговечности. Среди гигиенических показателей при оценке качества кож для низа обуви наиболее важными можно назвать такие показатели водостойкости как влагоемкость и намокаемость. Показатели гигроскопичности, влагоотдачи, паро-и воздухопроницаемости, часто применяемые для характеристики гигиенических свойств кожи, менее важны, поскольку в большинстве известных конструкций обуви непосредственно не контактирует со стопой.

Натуральная кожа является лучшим материалом для обуви в отношении гигиенических свойств, которые, в свою очередь, обусловлены каппилярно-пористой структурой и гидрофильной природой коллагена [1]. И пористая структура, и гидрофильно-гидрофобные свойства дермы изменяются в процессе кожевенного производства, в том числе и при наполнении. В связи с этим в данном статье рассматривается влияние соотношение компонентов, входящих в состав наполняющих композиции на гигиенические свойства кож. В качестве наполнителя кож для низа обуви в состав композиции включили следующие полимеры: крахмалофосфат (КМФ), полиакриламид (ПАА) и серицин – отход шелкомотальных фабрик.

Гигиенические свойства кож для низа обуви характеризовали следующим комплексом показателей: влагоемкость, намокаемость, гигроскопичность и влагоотдача, которые определяли в соответствии с нормативно-технической документацией.

Таким образом, в работе изучено влияние концентрации и природы полимеров на показатели влагоёмкости и намокаемости кож для низа обуви, наполненных полимерными композициями. Применение наполняющих полимерных композиции позволяет не только значительно интенсифицировать этот процесс, но и положительным образом повлиять на такие свойства кож для низа обуви, как прочность, влагостойкость, долговечность.

Список литературы:

1. Мякунова Н.Н. Итоги работы кожевенно – обувной отрасли за последние пять лет. Задачи РСКО на ближайшие годы // Журн. Кожевенно-обувная промышленность. М.: – 2007. №4.– С. 10–12.

2. Кухарчик М.М. Физико-химические основы применения водорастворимых полимеров и их смесей в процессах отделки кожи и меха. Автореф. дис. д-ра тех. наук. М.: МТИЛП, 1988. – 46с.

3. Виницкий Б.Д. Наполнение и додубливание хромовых кож полимерами нового поколения// Журн. Кожевенно-обувная промышленность. М.: – 2003. №1. – С.33-34.

ИЗУЧЕНИЕ ГИГИЕНИЧЕСКИХ И БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ КОЖИ ОБРАБОТАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

Ниёзов А.К.

Узбекистан, БухИТИ, Voxid7@mail.ru

Характеристика гигиенических свойств кожи зависит от характера и места распределения полимерных частиц в коже. На гигиенические показатели кожи, наполненной полимерами, влияет механизм переноса влаги в капиллярно - пористых телах, который зависит от радиуса капилляров. Перенос воды через капиллярно – пористую систему натуральной кожи может осуществляться в результате свободной диффузии водяных паров по макрокапиллярам.

При пропитке кож наполнителя дисперсиями различных полимеров установлено [1], что при заполнении структуры кожи частицами полимеров уменьшается её паропроницаемость. Механизм паропроницаемости кожи определяется в значительной мере путём конденсации паров воды в капиллярах с последующим испарением с лицевой поверхности. В целом, на гигиенические свойства кожи существенное влияние оказывает химическая природа полимера, место отложения наполняющих частиц. При исследовании паропроницаемости создается разность в упругости паров воды по обе стороны испытуемого образца и устанавливается количество паров воды, прошедших через единицу площади образца кожи за единицу времени. В результате экспериментального исследования проведена сравнительная характеристика препаратов крахмалфосфата (КМФ), серицина, полиакриламида (ПАА) и их композиции (Табл.1).

Таблица 1. Показатели кожи после проведения процессов наполнения

Наименование показателей	Крахмал-фосфат	Серицин	Полиакри-ламид	КМФ+ Сери-цин	КМФ+ ПАА	КМФ+ ПАА+ Серицин	Нормативные требования
Содержание влаги, %	9,7±0,5	8,0±0,5	9,5±0,5	10,4	10,1	12,9	ГОСТ 939-88 10-16%
Содержание золы, %	8,4±0,3	7,4±0,3	7,9±0,3	9,2	9,8	12,4	ГОСТ 939-88 10-14%
Содержание полимеров, %	3,74± 0,60	3,40 ±0,50	3,40 ±0,50	3,4	3,4	3,4	Не нормирует

Эти полимеры и их композиций предназначены для наполнения кожи, pH = 6,0.

При распределении частиц наполнителя на коже, её гигиенические свойства согласуются с механизмом паропроницаемости, основанным на конденсации паров влаги в капиллярах с последующим испарением влаги с поверхности кожи. При переносе парообразной влаги через

капиллярную структуру кожи в микрокапиллярах происходит капиллярная конденсация водяных паров, в результате путь для свободной диффузии водяного пара закрывается.

Пористость кожи зависит от плотности шкуры, т.е. компактности укладки её структурных элементов и от характера производственных процессов, связанных с разделением или уплотнением волокнистой структуры шкуры. Распределение наполняющих веществ по поверхности фибрилл неравномерное.

У кож, выработанных по технологии с применением КМФ-Серицин-ПАА гигиенические свойства выше по сравнению с кожами, выработанными с использованием крахмалфосфата, серицина и ПАА в отдельности. Для кож, полученных с применением КМФ-Серицин-ПААниже паропроницаемость и водопроницаемость, выше пароёмкость и водопромокаемость (Табл.2).

Таблица 2. Сравнение гигиенических свойств наполняющих полимерных композиций образцов кожи для низа обуви

Наимено-вание показателей	Крахмал-фосфат	Серицин	Поли-акри-ламид	КМФ+ Серицин	КМФ+ ПАА	КМФ+ ПАА+ Серицин	Нормативные требования
Паропроница-емость, 10^{-3}г/(см^3 -ч)	5,1±0,5	6,5±0,3	6,5±0,3	7,2	7,6	7,9	Не нормируется
Пароёмкость, %	16,7±0,3	15,4±03	15,4±03	14,6	15,8	16,8	Не менее 14 ТУ 8630-012-05431555-93
Водопромо-каемость, мин.	28,0±0,5	21,0±0,5	21,0±0,5	22,0	24,0	27,0	Не нормируется
Водопрони-цаемость, 10^{-2} г/час	2,6 ±0,3	2,7±0,3	2,7±0,3	2,2	2,7	3,1	Не нормируется

Капиллярная конденсация парообразной влаги протекает только в микрокапиллярах с радиусом меньше 10~^{5}см. На основании многочисленных результатов исследований процессов сорбции влаги капиллярнопористыми телами сделан вывод, что максимальное влагосодержание микрокапилляров является некоторой постоянной, определяемой объёмом микрокапилляров в теле, а также зависит от смачиваемости поверхности [2-3].

С образованием водоустойчивых поперечных связей при дублении сокращается длина незакрепленных участков молекулярных цепей обводненного коллагена, снижается деформируемость, возрастает скорость релаксационных процессов при деформации, что проявляется в повышении упругих свойств кожи. Установлена зависимость между температурой сваривания кожи с формированием её пористой структуры. Величина температуры сваривания кожи при использовании полимерной композиции в готовой коже для низа обуви соответствует ГОСТ 938.25-73 и находится в пределах от 104 до 110°С.

В работе определяли пористость по экспериментальным величинам кажущейся и истинной плотности. Истинную плотность определяли методом гидростатического взвешивания в градиентной трубке.Распределениепорпоразмерамопределялиметодомгидродинамическойдифференциальнойпоро метрии. Форма, размеры, количество, и расположение пор различаются в зависимости оттопографического участка. Установлено, что большинство пор имеет округлую форму, и ориентировано в направлении хребтовой линии. Подсчитано, что на участке кожи длиной 2,1 мм^2 располагается от60 до 150 пор.

Таким образом, синтезированный нами серицин – крахмалфосфат – полиакриламид содержащую полимерную композицию на его основе, обладают повышенной антибактериальной активностью в отношении микроорганизмов, что способствует получению кожи.

Соавторы: У.Б. Саидова, Н.Ж. Жамолова, В.Н. Ахмедов.

Список литературы:

1. Сидорин В.Ф. Влияние состава сложных комплексных металл — содержащих дубителей на свойства и качество кожи. Автореф. дис. к.т.н.- М.: Моск. тех. ин.-т лёгкой промышленности, 1985.

2. Кавказов Ю.Л. Взаимодействие кожи с влагой. - М.: Гизлегпром, 1952.- 319с.

3. Кавказов Ю.Л. Изменчивость состава и свойств кожи // Научно-исследовательские труды. Сборник 34. - М.: Легкая индустрия, 1964. -с.76-123.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

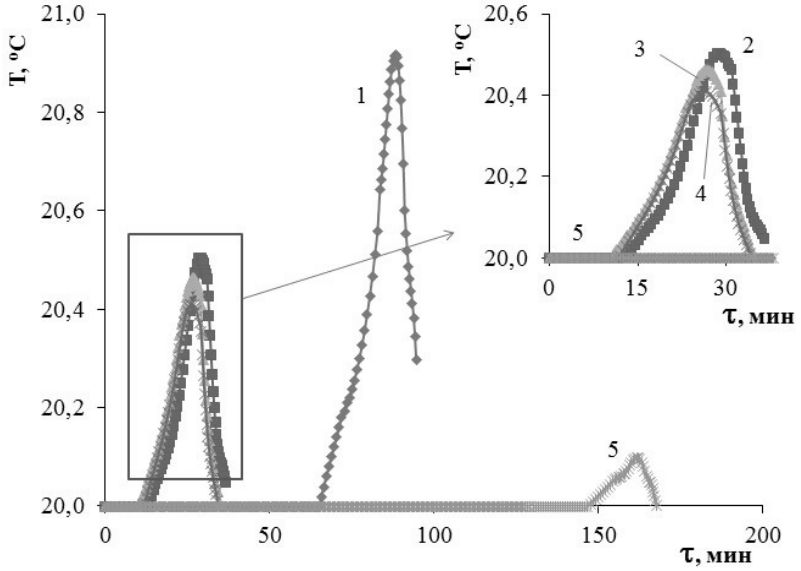
Пугачева Т.А.

Россия, Ярославский государственный технический университет, kurbatovvg@ystu.ru

Введение неорганических наполнителей в систему, в которой формируется полианилин (ПАНи), может привести к образованию частиц, состоящих из неорганического ядра и полимерной оболочки. Такие материалы могут использоваться в качестве керновых пигментов, позволяющих получить покрытия для защиты металла от коррозии, проводящие пленки и др. [1-3]. Однако принимая во внимание различный характер поверхности неорганических наполнителей, необходимо оценить их влияние на процесс получения ПАНи.

Керновые пигменты были получены окислительной полимеризацией анилина в присутствии неорганических наполнителей, таких как тальк, каолин, слюда и бентонит. В качестве окислителя использовался пероксидисульфат аммония. Содержание ПАНи в керновом пигменте варьировалось от 10 до 50%.

Реакция получения ПАНи является экзотермичной, что позволяет отслеживать процесс синтеза по изменению температуры реакционной массы. Наличие в реакционной системе неорганического наполнителя будет оказывать влияние на процесс синтеза ПАНи. Кривые изменения температуры при синтезе керновых пигментов с оболочкой из ПАНи представлены на рис. 1.



Содержание ПАНи, %: 1 – 100; 2 – 50; 3 – 33; 4 – 20; 5 – 10.

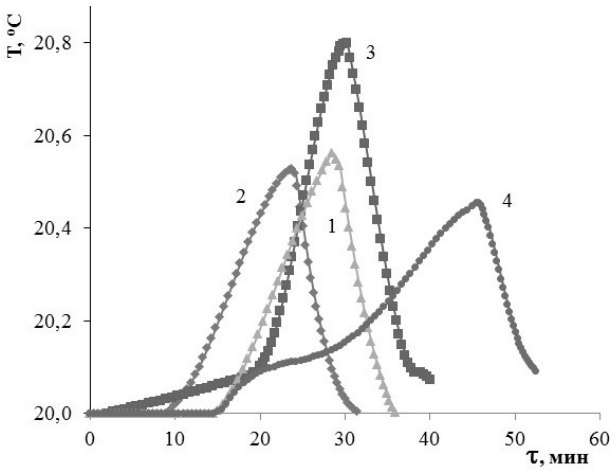
Рис. 1. Влияние содержания ПАНи, допированного серной кислотой, на изменение температуры реакционной массы в процессе синтеза керновых пигментов

Введение наполнителя позволяет снизить индукционный период полимеризации анилина. Видно, что введение неорганического наполнителя приведет к более быстрому формированию полимерной оболочки. Это, вероятно, может быть связано с тем, что ПАНи формируется только на поверхности носителей, а не во всем объеме. Однако, при большой доле наполнителя (~ 90%) в составе кернового пигмента скорость образования полимерной оболочки заметно снижается. Это может быть обусловлено повышением pH реакционной массы. Так же следует отметить, что увеличение доли наполнителя в реакционной массе снижает величину предельно достигаемой температуры в синтезе. Это может быть обусловлено тем, что часть выделяемого тепла диссипируется на частицах наполнителя.

Вид ядра кернового пигмента может оказывать влияние на кинетику формирования ПАНи. Это обусловлено различным кислотно-основным характером поверхности используемого ядра. Видно,

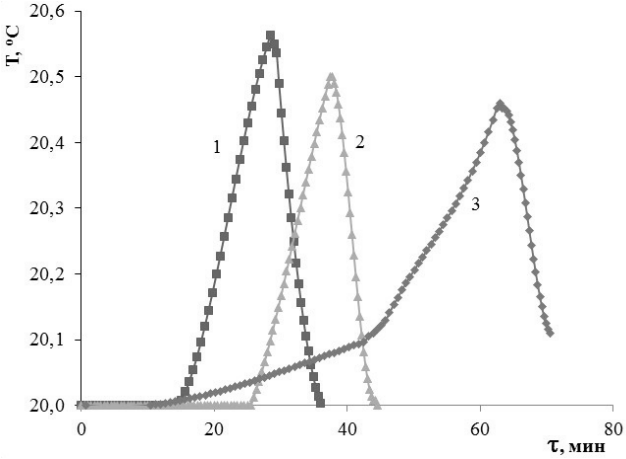
что индукционный период полимеризации минимален при использовании в качестве ядра кернового пигмента слюды, тогда как введение бентонита значительно замедляет образование ПАНи на поверхности частиц наполнителя (рис. 2). Вероятно, поверхность бентонита обработана алифатическими аминами, наличие которых, препятствует росту цепей ПАНи.

Значительное влияние на процесс получения ПАНи, оказывает допирующий агент (рис. 3). Следует отметить, что величина индукционного периода в синтезе ПАНи возрастает в ряду H_3PO_4 > HCl > H_2SO_4. Это обусловлено силой кислоты-допанта, используемой при синтезе. Чем больше сила кислоты, тем меньше индукционный период полимеризации. Кроме того, сила кислоты-допанта оказывает влияние не только на процесс синтеза ПАНи, но и на свойства образующихся керновых пигментов [3]. Следовательно, кислота-допант также влияет на соотношение между окисленными и восстановленными звеньями в ПАНи.



Ядро кернового пигмента: 1 – тальк; 2 – слюда; 3 – каолин; 4 – бентонит.

Рис. 2. Влияние ядра кернового пигмента с оболочкой из ПАНи на изменение температуры реакционной массы в процессе синтеза (Содержание ПАНи в керновых пигментах 50%)



Кислота-допант: 1 – серная кислота; 2 – хлористоводородная кислота; 3 – фосфорная кислота.

Рис. 3. Влияние кислоты-допанта ПАНи на изменение температуры реакционной массы при синтезе керновых пигментов (Содержание ПАНи в керновом пигменте 50%)

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н., доценту кафедры «Химическая технология органических покрытий» Курбатову В.Г.

Литература:

1. Kawata K. Preparation of polyaniline/TiO2 nanocomposite film with good adhesion behavior for dye-sensitized solar cell application/ K. Kawata, S.-N. Gan, D. Ang, K. Sambasevam, S.-W. Phang, N. Kuramoto// Polymer composition, 2013. Vol. 34. P. 1884-1891.

2. Vesely D. Corrosion Inhibition Properties of organic coatings with a polyaniline phosphate / D. Vesely, A. Kalendova, I. Sapurina, J. Stejskal, P. Kalenda // 8th International conference «Advances in coatings technology»: Conference papers. Warsaw, 2008. P. 601–610.

3. Курбатов В.Г., Индейкин Е.А. Противокоррозионные пигменты с оболочкой из допированного полианилина / В.Г. Курбатов, Е.А. Индейкин // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2017. Т. 53. № 2. С. 204-209.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ СОЗДАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Титкова Ю.М.

Россия, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, chrum147@mail.ru

Обеспечение электромагнитной совместимости бортового радиоэлектронного оборудования (БРЭО) является актуальной задачей. Один из подходов к решению данной задачи связан с использованием широкополосных радиоэкранирующих и радиопоглощающих материалов, в том числе и конструкционного назначения.

Во ФГУП «ВИАМ» были проведены работы, направленные на исследование возможности создания стеклопластиков радиотехнического назначения на основе нанокомпозитов с углеродными нанотрубками (УНТ). Армирующим слоем являлась электроизоляционная стеклоткань низкой плотности. В качестве основы полимерной композиции при изготовлении стеклопластика выступало эпоксидное связующее. Изготовленные образцы стеклопластика способны обеспечивать рабочую температуру до 200°С.

В ходе проведенных экспериментов по исследованию влияния концентраций углеродных нанотрубок на электропроводность изготовленных стеклопластиков на их основе, было установлено, что с ростом концентрации углеродных нанотрубок наблюдается заметное снижение значений поверхностного электросопротивления материала. Так при концентрации УНТ более 1 масс. % по отношению к связующему, среднее значение поверхностного электросопротивления составляет – 0,23 кОм/$см^2$, в то время как при концентрации не более 0,25 – 16 кОм/$см^2$.

Введение УНТ в состав полимерной композиции осуществлялось посредством предварительного диспергирования в растворителе с использованием ультразвука. Продолжительность диспергирования, выбор аппрета, а также концентрация УНТ по отношению к массе растворителя и полимерной композиции являлись основными параметрами, влияющими на пространственную организацию УНТ в объеме материала.

Радиотехнические свойства (коэффициент отражения, диэлектрическая проницаемость) полученных стеклопластиков зависели от пространственной организации и концентраций УНТ. Сочетание слоев с различными концентрациями УНТ в объеме одного образца стеклопластика позволило снизить коэффициенты отражения практически во всех исследуемых диапазонах частот (от 8 до 12 ГГц и от 18 до 26 ГГц). Наиболее эффективным с точки зрения радиопоглощения является образец стеклопластика с согласующим входным слоем (ненаполненный слой или слой с низким содержанием УНТ). Значения коэффициентов отражения электромагнитного излучения такого стеклопластика в диапазонах частот от 8 до 12 ГГц и от 18 до 26 ГГц не превышали -10 дБ при толщине не более 2,2 мм и среднем значении удельной плотности не более 1,6 г/$см^3$. По результатам проведенных исследований физико-механических характеристик образцов стеклопластиков радиотехнического назначения было установлено, что введение УНТ при концентрации более 0,75% приводит к снижению значений предела прочности при растяжении не более чем на 13%. Среднее значение предела прочности при растяжении для образцов стеклопластика радиотехнического назначения (толщиной 1 мм) составило 302 МПа. Результаты проведенных исследований продемонстрировали перспективу использования УНТ при создании конструкционных ПКМ радиотехнического назначения.

Выражаю благодарности своему научному руководителю Олиховой Ю.В., к.т.н., а также Сорокину А.Е., к.т.н., Краеву И.Д., Шипину Н.О.

Сборник трудов

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

Материалы опубликованы в авторской редакции.

ООО «Буки Веди»
115093, г. Москва, Партийный переулок, д.1 , корп.58, стр. 3 пом.11
Подписано в печать 08.10.2018
Тираж 56 экз. Заказ № _____

ISBN 978-5-4465-1999-6