НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ
ПО ФИЗИКЕ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ
МАТЕРИАЛОВ

ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

МОНОГРАФИЯ

В двух томах

Том 2

Минск
БГУИР
2026

УДК 620.22
ББК 30.3
П 27

Авторы:

Ngo Thi Anh Tuyet, Абзаев Ю.А., Акбаров Р.Ю., Арипова М.Х., Багрец Д.А., Бобарикин Ю.Л., Веремейчик А.И., Грунтович Н.В., Даминов А.С., Дородейко В.Г., Каримов М.А., Карпачёва М.С., Клопотов А.А., Клубович В.В., Коледова Е.С., Колобов Ю.Р., Константинов В.М., Короткевич С.В., Костюкевич П.А., Кузей А.М., Кулак М.М., Лазарев М.А., Лецко А.И., Лешок В.А., Липатникова Я.Д., Лукьянова Е.А., Манохин С.С., Мартыненко Н.С., Мартьянов Ю.В., Марукович Е.И., Мелентьев С.В., Мозжаров С.Е., Окунев В.В., Пантелеенко Ф.И., Петрова-Буркина О.А., Плескачевский Ю.М., Поддубная Н.Н., Попов Р.Ю., Ражаматов О.Т., Реутёнок Ю.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Рыбальченко О.В., Семенченко М.В., Соловьева Ю.В., Стеценко А.В., Стеценко В.Ю., Талако Т.Л.,Токмачева-Колобова А.Ю., Томило В.А.,Филиппова В.П., Хафизова Э.Д., Хвисевич В.М., Холодарь Б.Г., Шеина О.Д.,Шерматов Ж.З., Шиманская А.Н., Югов Н.Т., Юхин Ю.М.

Рецензенты:

академик Национальной академии наук Беларуси,
доктор технических наук, профессор Е.И. Марукович;
член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси,
доктор технических наук, профессор Ф.И. Пантелеенко

Под редакцией члена-корреспондента Национальной академии наук Беларуси,
доктора технических наук, профессора В.В. Рубаника

Перспективные материалы и технологии: монография : в 2 т. Т. 2 / Ngo Thi Anh Tuyet, Ю. А. Абзаев, Р. Ю. Акбаров [и др.] ; под ред. В. В. Рубаника. – Минск : БГУИР, 2026. – 342 с.
П 27 ISBN 978-985-543-894-7 (т.2).

Представлены результаты исследований конструкционных и функциональных материалов. Рассмотрен ряд наиболее актуальных направлений материаловедения и физики конденсированного состояния.

Адресована широкому кругу специалистов: научным и инженерно-техническим работникам, преподавателям, аспирантам и студентам, специализирующимся в области материаловедения и физики конденсированного состояния.

УДК 620.22
ББК 30.3

ISBN 978-985-543-894-7 (т.2)
ISBN 978-985-543-892-3

© Институт технической акустики НАН Беларуси, 2026
© Оформление. УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 2026

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие промышленности неразрывно связано с прогрессом в области материаловедения и физики конденсированного состояния. Создание новых и совершенствование существующих материалов с уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик, а также разработка инновационных, энергоэффективных и экологически безопасных технологий их обработки являются приоритетными задачами, стоящими перед исследователями и инженерами во всем мире. Настоящая монография, подготовленная коллективом авторов, представляет собой обзор актуальных научных и практических результатов в этих ключевых направлениях.

Представленные в двух томах исследования охватывают широкий спектр проблем – от фундаментальных вопросов физики прочности и пластичности, анализа структурных превращений на нано-, микро- и макроуровнях до прикладных разработок в области получения и обработки металлических, полимерных, керамических и композиционных материалов. Особое внимание уделено передовым технологическим процессам, таким как лазерная и плазменная обработка, интенсивная пластическая деформация, газотермическое напыление, электрохимический синтез, а также использование возобновляемых источников энергии, в частности, концентрированного солнечного излучения.

Монография предназначена для широкого круга специалистов – научных и инженерно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области материаловедения, физики конденсированного состояния, металлургии, машиностроения и смежных дисциплин. Авторы надеются, что представленные результаты будут способствовать углублению знаний в указанных областях, послужат основой для новых фундаментальных и прикладных исследований, а также будут востребованы при разработке и внедрении передовых технологий в промышленности.

Глава 20 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВОЛОЧЕНИЯ И СВИВКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО МЕТАЛЛОКОРДА

Томило В.А.[1], Бобарикин Ю.Л.[2*], Мартьянов Ю.В.[2]
[1]Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь
[2]Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого, Гомель, Беларусь
**e-mail: bobarikin@gstu.by*

На основе численных моделей свивки и изгиба металлокорда разработан критерий оценки стрелы прогиба металлокорда, который позволил оценить влияние режимов свивки на отклонение от стрелы прогиба и определить оптимальный диаметр деформирующего ролика для уменьшения данного отклонения. Для наиболее распространённого высокопрочного металлокорда 2х0,30 НТ расчетный и экспериментально подтверждённый диаметр деформирующего ролика составляет 44…45 мм, при натяжении металлокорда при намотке на приёмную катушку 25 Н.

Ключевые слова: проволока, металлокорд, стрела прогиба металлокорда, моделирование.

IMPROVEMENT OF DRAWING AND TWISTING PROCESSES IN HIGH-STRENGTH METAL CORD PRODUCTION

Tomilo V. A.1, Bobarikin Yu. L.2*, Martyanov Yu. V.2
1Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus
2Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, Belarus
*e-mail: bobarikin@gstu.by

Based on numerical models of steel cord layup and bending, a criterion for assessing steel cord deflection was developed. This criterion allowed us to evaluate the impact of layup conditions on the deviation from the deflection and determine the optimal deforming roller diameter to reduce this deviation. For the most common high-strength steel cord 2x0.30 HT, the calculated and experimentally confirmed deforming roller diameter is 44…45 mm, with a steel cord tension of 25 N when wound onto a take-up reel.

Keywords: wire, steel cord, steel cord deflection, modeling.

Введение

Производство высокопрочного металлокорда является частью метизного производства, представляющего собой четвертый металлургический передел. Основной заготовкой для этого процесса служит катанка с диаметром 5,5 мм. Технологический процесс производства высокопрочного металлокорда включает следующие этапы:

1. Очистка и промывка катанки.
2. Нанесение подсмазочного слоя.
3. Грубое или грубо-среднее волочение до диаметра 1–1,5 мм.
4. Конвективное патентирование-латунирование, включающее термообработку и химико-термическое нанесение латунного слоя.
5. Тонкое (мокрое) волочение на волочильных станах со скольжением до предельного диаметра 0,1 мм.
6. Свивка на канатных машинах двойного кручения.

На этапе тонкого волочения формируется окончательный комплекс механических свойств продукции. Тонкая проволока, являющаяся конечным продуктом этого этапа, имеет диаметр от 0,1 мм до 1 мм. Наиболее распространенным диаметром проволоки является 0,3 мм, на долю которого приходится около 80 %

производства в Республике Беларусь. Высокопрочная проволока класса прочности НТ (High Tensile) обладает пределом прочности около 3000 МПа, что достигается за счет значительной вытяжки на волочильном стане со скольжением и упрочнения проволоки вследствие деформации. Процесс волочения заключается в протягивании исходной заготовки (прутка или катанки) через ряд волок, что приводит к уменьшению поперечного сечения и одновременному удлинению материала. Интенсивность деформации проволоки зависит от угла зоны деформации волоки, а степень деформации определяется отношением диаметров проволоки до и после волочения. Увеличение значения отношения диаметров проволоки до и после волочения приводит к повышению степени деформации и неравномерности распределения деформации по слоям проволоки. При выполнении расчетов числа переходов необходимо учитывать данный фактор [1; 2, с. 312].

Периферийные слои проволоки подвергаются наибольшему деформированию и, как следствие, упрочняются в большей степени по сравнению с центральными слоями [3, с. 42–44; 4, с. 8]. Это упрочнение поверхностного слоя оказывает влияние на деформацию других слоев, приводя к неравномерности распределения деформации по сечению [5, с. 46–48; 6]. Внутренние слои проволоки наименее деформированы, что приводит к различиям в напряжениях и деформациях по слоям поперечного сечения и способствует развитию остаточных напряжений. Эти остаточные напряжения проявляются после намотки проволоки на катушку в виде эффекта «памяти формы» [2, с. 82; 6].

Следует отметить, что качество металлокорда, получаемого из тонкой проволоки, напрямую зависит от свойств данной проволоки. Высокопрочный металлокорд, изготовленный из высокопрочной тонкой проволоки, широко применяется в шинной промышленности как армирующий элемент для резиновых полотен и покрышек. В современном метизном производстве высокопрочный металлокорд чаще всего получают на канатных машинах двойного кручения.

Пластическая деформация проволоки в процессе волочения приводит к увеличению предела прочности, снижению относительного удлинения и ударной вязкости, что, в свою очередь, уменьшает пластичность металла проволоки [7; 8; 9, с. 93–95; 10, с. 99–103].

Канатные машины двойного кручения широко используются в современном производстве металлокорда благодаря высокой производительности, малой инерционности и относительной простоте конструкции. Однако к проволоке предъявляются повышенные требования к качеству, чистоте металла, количеству неметаллических включений и отсутствию дефектов на поверхности [11].

В настоящее время актуальной задачей является регулирование степени деформации кручения проволоки при свивке металлокорда. Особое внимание уделяется соблюдению минимальной деформации кручения при производстве высокопрочных металлокордов для крупногабаритных шин, подвергающихся сложным деформирующим воздействиям [11].

При свивке металлокорда возникают остаточные напряжения, влияющие на стрела прогиба, раскручиваемость и механические свойства металлокорда [10, с. 99–103; 11; 12, с. 9]. Для снижения этих напряжений в линии после свивочных плашек устанавливаются рихтовальные устройства в двух взаимно перпендикулярных плоскостях [13, с. 214; 14, с. 152]. Проволока, проходя между роликами, подвергается симметричному изгибу. В некоторых случаях применяется двухпластинчатый деформатор, придающий проволоке форму, соответствующую свитой пряди, и обеспечивающий равномерное натяжение отдельных проволок [15; 16; 17, с. 205].

В процессе свивки проволоки на канатных машинах могут возникать дополнительные напряжения изгиба по спиральной траектории, кручения и натяжения вдоль оси проволоки [18]. На внешних слоях металлокорда проволока, наиболее удаленная от оси, подвергается большим деформациям, достигая зоны пластической деформации и испытывая более высокую степень упрочнения по сравнению с внутренними слоями [19]. Эта неравномерность деформации и упрочнения приводит к неоднородности механических свойств, что влияет на остаточные напряжения внутри

проволоки. Эти напряжения проявляются не сразу после свивки, а спустя некоторое время после намотки на катушку, приводя к эффекту релаксации и увеличению пластической деформации за счет уменьшения упругой деформации, что выражается в «запоминании» формы катушки металлокордом [20]. Чем дольше металлокорд находится в свернутом состоянии, тем сильнее проявляется эффект «запоминания», что приводит к отклонению от стрелы прогиба.

Формирование неравномерности деформации в процессе волочения тонкой проволоки и ее свивки в металлокорд на канатных машинах оказывает значительное влияние на свойства готового продукта. Для контроля и управления характеристиками металлокорда необходимо понимать процесс свивки, для чего применяются аналитические методы.

На сегодняшний день существует несколько методик аналитического расчета технических и механических характеристик проволоки и металлокорда. Эти методики основаны на анализе смещения волокон проволоки при свивке и включают определение предела текучести проволоки, степени упрочнения, крутящего и изгибающего момента. Геометрические характеристики металлокорда определяются из условия касания эллипсов. Для расчета крутящего момента при свивке используются уравнения изгибающих моментов и диаграммы технологических крутящих моментов [21, с. 350]. Однако данные методики ограничены применением для сложных типов и конструкций металлокорда из-за аналитического характера уравнений.

Несмотря на наличие различных расчетных методик, они не всегда дают точные результаты при относительно больших деформациях проволоки [22]. Различные конструкции металлокорда и способы свивки требуют индивидуального подхода, что ограничивает применение аналитических методов. Поэтому необходимо более глубокое изучение данной проблемы, так как уровень проведенных исследований в этой области остается относительно низким.

Аналитические методы расчета напряженно-деформированного состояния проволоки при свивке эффективно работают в упругой зоне, то есть при наличии только упругой деформации [23, с. 47–48; 24]. Данный подход применим для расчета свивки определенных типов корда с большим шагом свивки и малым диаметром, при условии, что пластическая деформация незначительна и ею можно пренебречь. Однако после расплетения металлокорда проволока сохраняет форму спирали, что указывает на значительные пластические деформации в процессе свивки.

Для аналитических расчетов принимаются допущения, такие как игнорирование кручения проволоки при рассмотрении только изгибающей деформации [24]. Компьютерное моделирование позволяет получить высокоточную картину напряжений и деформаций проволоки в процессе свивки в металлокорд [25; 26]. При построении сетки конечных элементов необходимо, чтобы элементы располагались вдоль оси проволоки и были параллельны друг другу, что позволяет избежать искажения геометрических размеров более чем на 30 %.

После выбора типа конечного элемента и построения сетки задаются внутренние и внешние воздействия, граничные и начальные условия, включающие начальную температуру проволоки, материал проволок, коэффициенты контактного и внутреннего трения, скорость деформации и другие параметры.

На данный момент существуют работы, определяющие механические характеристики кордов и канатов методом стандартного испытания на разрыв при осевом натяжении готовой конструкции. Однако такой подход не позволяет проследить изменение напряженно-деформированного состояния проволоки в процессе свивки [3]. Основным недостатком данного метода является построение геометрической модели уже в готовом свитом виде (Рисунок 1), что не позволяет анализировать изменение внутренних напряжений в каждом слое проволоки непосредственно в процессе свивки. Для более точного определения характеристик металлокорда необходимо моделирование непосредственно процесса свивки проволок.

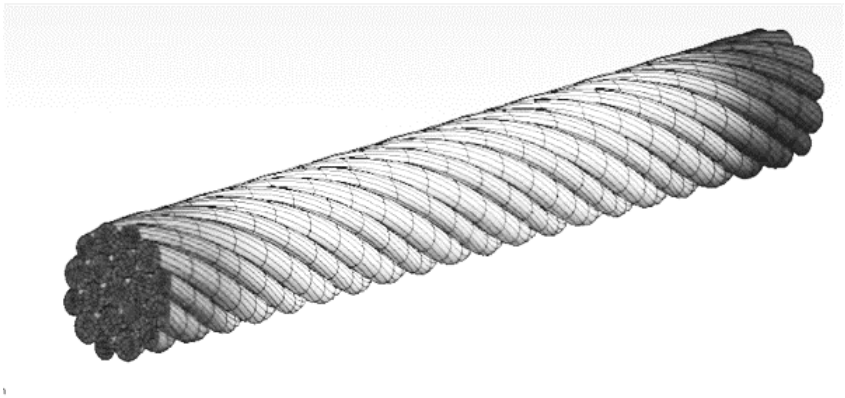


Рисунок 1 – Геометрическая модель сложного металлокорда

Компьютерное моделирование, в отличие от аналитических методов, демонстрирует высокую точность в описании распределения напряжений и деформаций не только в области упругой, но и пластической деформации. Это является ключевым преимуществом перед аналитическими расчетами, подтвержденными исследованиями [24,25].

Одним из наиболее распространенных методов компьютерного моделирования является метод конечных элементов [26]. Для проведения анализа используются современные программные комплексы. Применение компьютерного моделирования на основе метода конечных элементов позволяет получить детализированную картину распределения напряжений и деформаций в проволоке в процессе её свивки в металлокорд с высокой степенью точности.

Компьютерное моделирование, при условии адекватности используемой модели, обеспечивает возможность проведения численных экспериментов с существенно меньшей временной затратой по сравнению с натурными испытаниями [27; 28]. Основным преимуществом компьютерного моделирования перед натурными экспериментами является возможность широкого варьирования диапазонов изменения исследуемых параметров. В то время как проведение натурных экспериментов затруднено обеспечением полной идентичности условий проведения испытаний, что связано с высокой степенью влияния внешних факторов на результаты. Кроме того, усложняется увеличение числа варьируемых параметров из-за значительного роста количества необходимых экспериментов.

Разработка способов уменьшения стрелы прогиба металлокорда

В настоящее время существует несколько методик аналитического расчета технологических и механических характеристик проволоки и металлокорда. Эти методики основаны на анализе смещения волокон проволоки при процессе свивки металлокорда и позволяют получить численные значения предела текучести проволоки, степени упрочнения при свивке, крутящего и изгибающего моментов. Геометрические параметры металлокорда определяются на основе условия касания эллиптических поверхностей.

В модели возможно применение допущений, которые незначительно влияют на конечный результат, но обеспечивают достаточную точность расчетов:

– Поверхность проволок принимается идеально гладкой;

– Две вспомогательные секущие плоскости располагаются в начале и конце шага свивки металлокорда, что соответствует шагу свивки;

– Коэффициент трения принимается постоянным и равным 0,15.

Допустимо использование абсолютно гладких тел и поверхностей, что исключает наличие дефектов и разрывов первого и второго рода, которые могли бы привести к критическим ошибкам в расчетах. Также нет необходимости в моделировании всего процесса свивки в канатной машине; достаточно имитировать процесс скручивания на одном шаге металлокорда. Коэффициент трения между

проволоками может быть определен на основе эмпирических данных о трении между двумя латунными поверхностями.

В моделировании влияния предварительного натяжения металлокорда на его стрела прогиба после намотки учитываются эквивалентные остаточные деформации и напряжения, возникающие в результате свивки. Определение выходных параметров позволяет разработать меры по улучшению технологических свойств металлокорда.

К технологическим свойствам металлокорда относятся стрела прогиба, остаточное кручение и раскручиваемость. Стрела прогиба определяется как способность металлокорда свободно располагаться в горизонтальной плоскости между двумя параллельными линиями, расположенными на заданном расстоянии друг от друга.

Одна из методик определения стрелы прогиба металлокорда включает использование стола длиной 6 м и шириной не менее 0,4 м, на котором параллельно длинным сторонам стола нанесены две линии на расстоянии 75 мм друг от друга. На одном конце стола установлено устройство, обеспечивающее свободное вращение катушки с металлокордом вокруг горизонтальной оси. Образец длиной 6 м после размотки с катушки без натяжения помещается между начерченными линиями. Металлокорд считается прямолинейным, если он не касается ни одной из линий. Пересечение свободного конца корда с любой из линий на длине до 0,5 м не учитывается. Методика определения стрелы прогиба может варьироваться в зависимости от специфики производственного процесса и места проведения анализа (в лаборатории или непосредственно в цеху). На рисунке 2 представлена условная «линейка» для измерения отклонения от стрелы прогиба металлокорда.

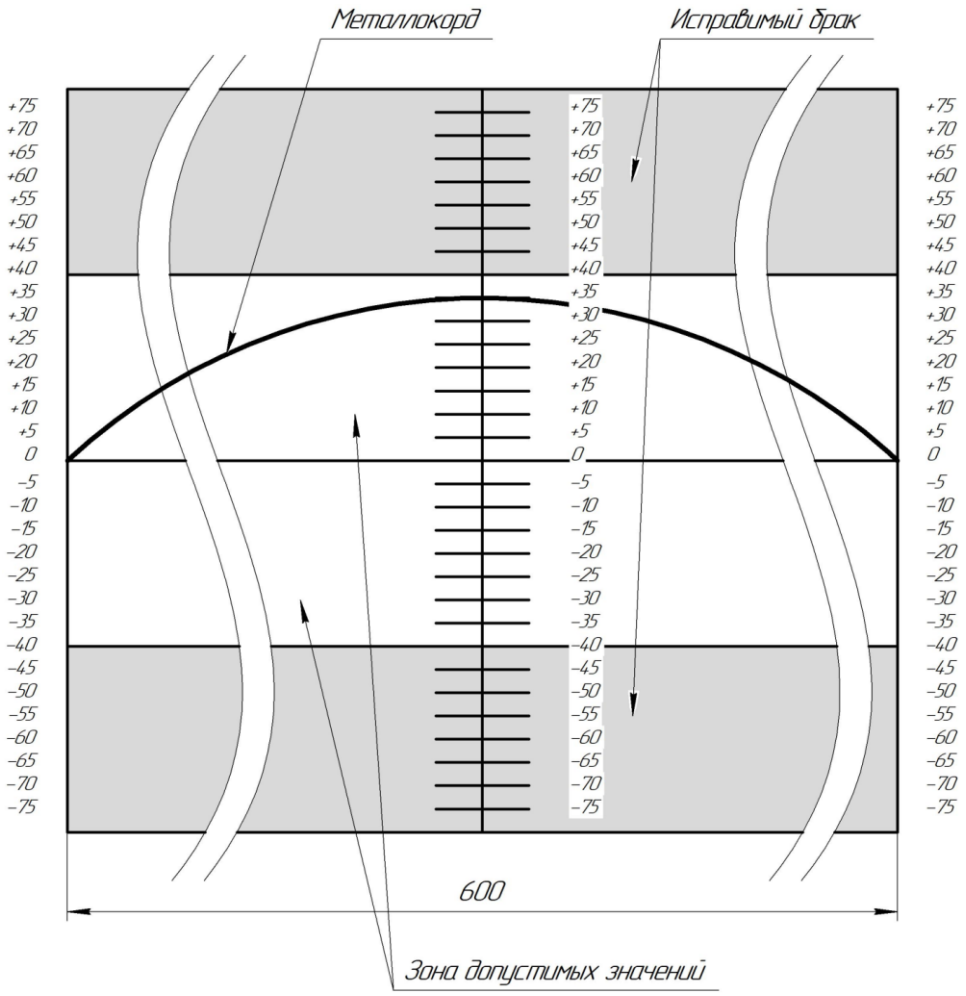


Рисунок 2 – Схема для определения величины прогиба металлокорда (база 600 мм)

В зоне деформации проволоки внешние слои подвергаются сжимающим напряжениям и деформациям, в то время как внутренние слои испытывают растягивающие напряжения и деформации. После процесса волочения в свободной зоне происходит перераспределение напряжений, что обусловлено упругой деформацией слоёв проволоки. Однако часть напряжений остаётся в металле в виде остаточных напряжений [29].

При приложении растягивающего воздействия к проволоке после волочения можно частично компенсировать напряжения в осевом направлении [30]. В связи с неравномерностью деформаций и напряжений в свободной зоне, а также неоднородностью напряжений натяжения, слои проволоки по-разному реагируют на данное воздействие. Осевые слои, находящиеся под действием сжимающих напряжений, наиболее восприимчивы к нагрузке натяжения. Слои на расстоянии R/2 уже были растянуты, поэтому эффект растягивающих напряжений для них минимален. Периферийные слои, благодаря радиальной упругой деформации и трению в калибрующей зоне волоки, снижают своё напряжённое состояние, что приводит к удовлетворительному эффекту от воздействия напряжений натяжения.

Необходимо учитывать, что натяжение вызывает деформации в слоях проволоки. Хотя за счёт натяжения эпюра деформаций несколько выравнивается, сохраняется чёткий максимум в осевом слое. Натяжение проволоки снижает запас пластической деформации металла, что уменьшает эффект релаксации напряжений. В результате проволока не пластически деформируется при намотке на катушку и не «запоминает» её форму, что проявляется в меньшем отклонении от стрелы прогиба.

При волочении преобладающей деформацией является деформация осевого натяжения, которая направлена вдоль оси проволоки. Действие сжимающих деформаций направлено вдоль радиуса волоки. Наличие контактного трения в очаге деформации приводит к неравномерному распределению деформаций. Максимальная деформация натяжения расположена в центре, а минимальная на поверхности контакта проволоки с волокой. В расчётах часто принимают усреднённое по сечению значение растягивающей деформации.

Для изучения и прогнозирования уровня остаточных напряжений в проволоке после волочения необходимо построить и проанализировать компьютерную модель волочения проволоки с учётом снятия напряжений после деформации [31].

Для построения модели были приняты следующие допущения:

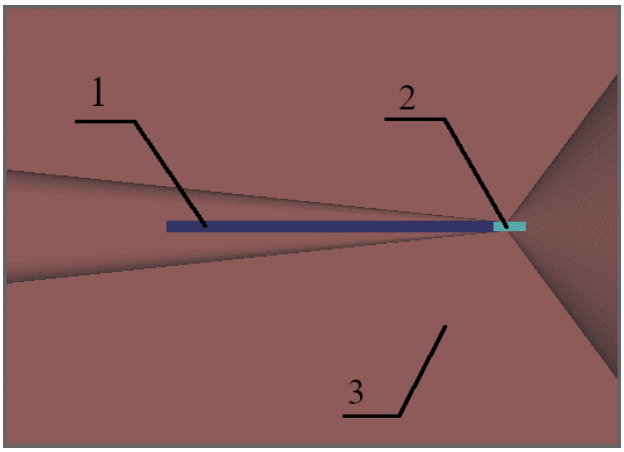
1. Проволока принимается сплошным цилиндрическим телом без поверхностных дефектов;
2. Рабочая поверхность волоки принимается гладкой и без дефектов;
3. Коэффициент трения принимается постоянным на всём промежутке исследования;
4. Задача осесимметричная;
5. Процесс безынерционный.

Для построения модели определены входные данные, начальные и граничные условия. Входные данные модели представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Входные данные модели волочения проволоки

Параметр	Значение
Диаметр проволоки	0,339 мм
Полуугол деформирующей зоны волоки	6°
Длина калибрующего зоны волоки	0,5d
Вытяжка	1,16
Скорость волочения	1–14 м/с
Температура окружающей среды	40°C
Коэффициент трения	0,15

Вид построенной модели представлен на рисунке 3.



1 – проволока, *2* – вспомогательный инструмент, *3* – волока

Рисунок 3 – Модель волочения проволоки

Проволока протягивается с использованием вспомогательного инструмента в виде цилиндра, диаметр которого меньше конечного диаметра проволоки. Протяжка осуществляется через все этапы волочения с постоянной скоростью в пределах от 1 до 14 м/с. Для измерения остаточных напряжений длина проволоки ограничивается 100 мм. Моделирование завершается, когда вся длина испытуемого образца проволоки проходит через волоку.

После завершения моделирования было получено цветокодированное изображение распределения остаточных напряжений по длине проволоки. Распределение напряжений соответствует теоретическим положениям. Это свидетельствует о корректности разработанной модели. Значения остаточных напряжений по поперечным сечениям проволоки от 0 (центр сечения проволоки) до R (радиус сечения проволоки) представлены на графике (Рисунок 4).

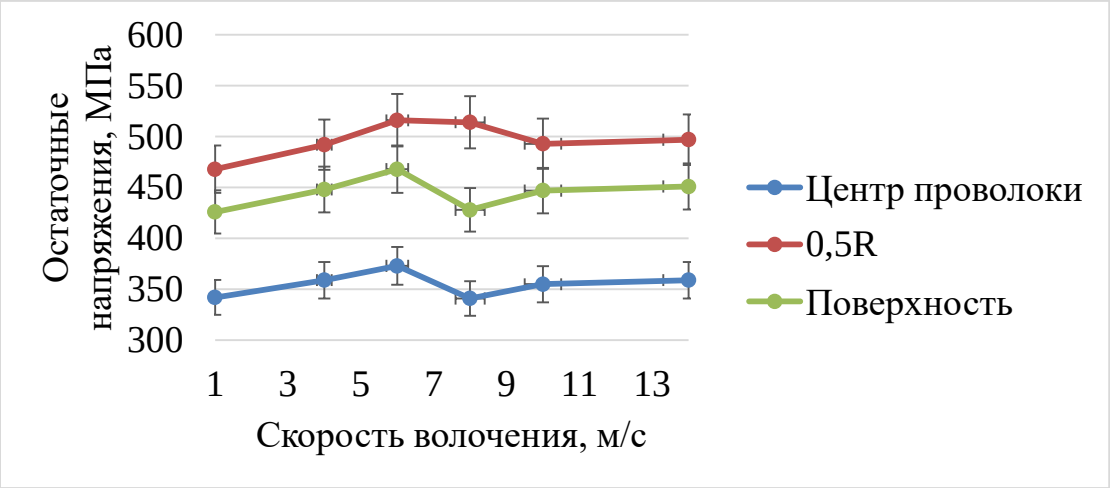


Рисунок 4 – Значения остаточных напряжений проволоки по сечениям для разных скоростей волочения

Согласно рисунку 3.3 максимальные остаточные напряжения после волочения преобладают в сечении 0,5R. В соответствии с принятым классом прочности проволоки максимальные остаточные напряжения составляют 15–17 % от предела прочности тонкой проволоки. Как видно по диаграмме, распределение остаточных напряжений неравномерное. Это может являться причиной последующей неравномерной релаксации и искажения формы проволоки при свивке металлокорда. Зависимость абсолютной разницы между максимальными и минимальными значениями напряжений Δ от скорости волочения V из полученных зависимостей (Рисунок 4) принимает вид:

$$\Delta = 133{,}38e^{0{,}0079V}. \quad (1)$$

Произведено расширенное моделирование процесса волочения на скорости 8 м/с с дополнительным натяжением от 50 % от предела прочности проволоки до 90 % от предела прочности проволоки с дискретностью 10 %.

Результаты расширенного моделирования представлены на рисунке 5.

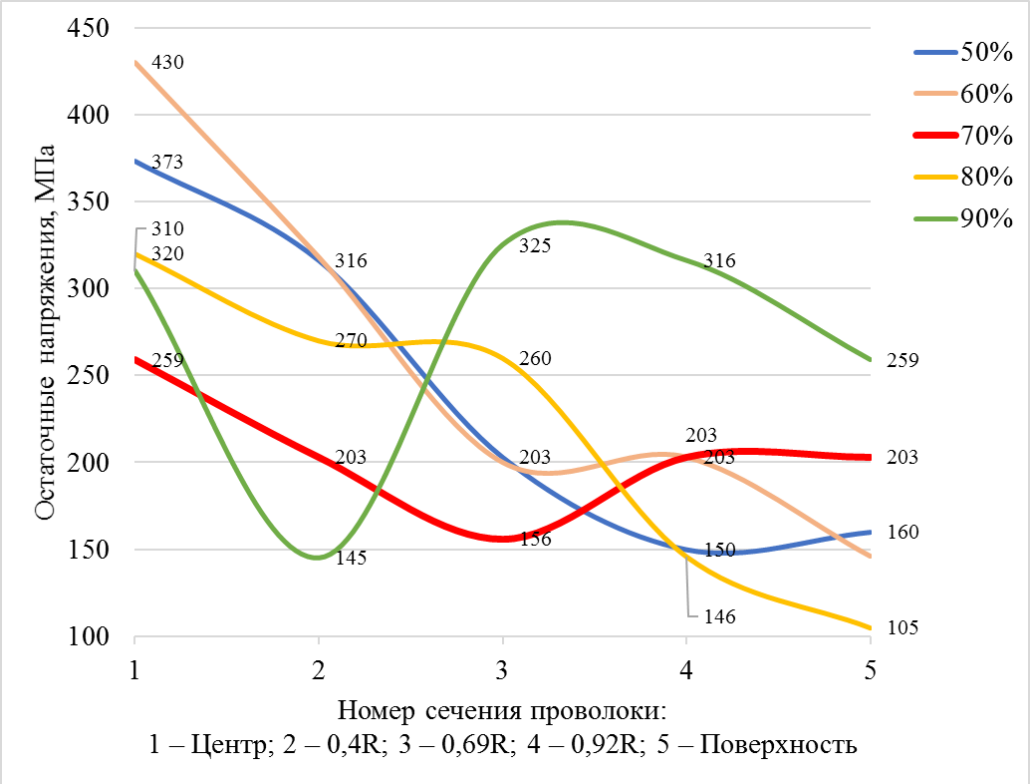
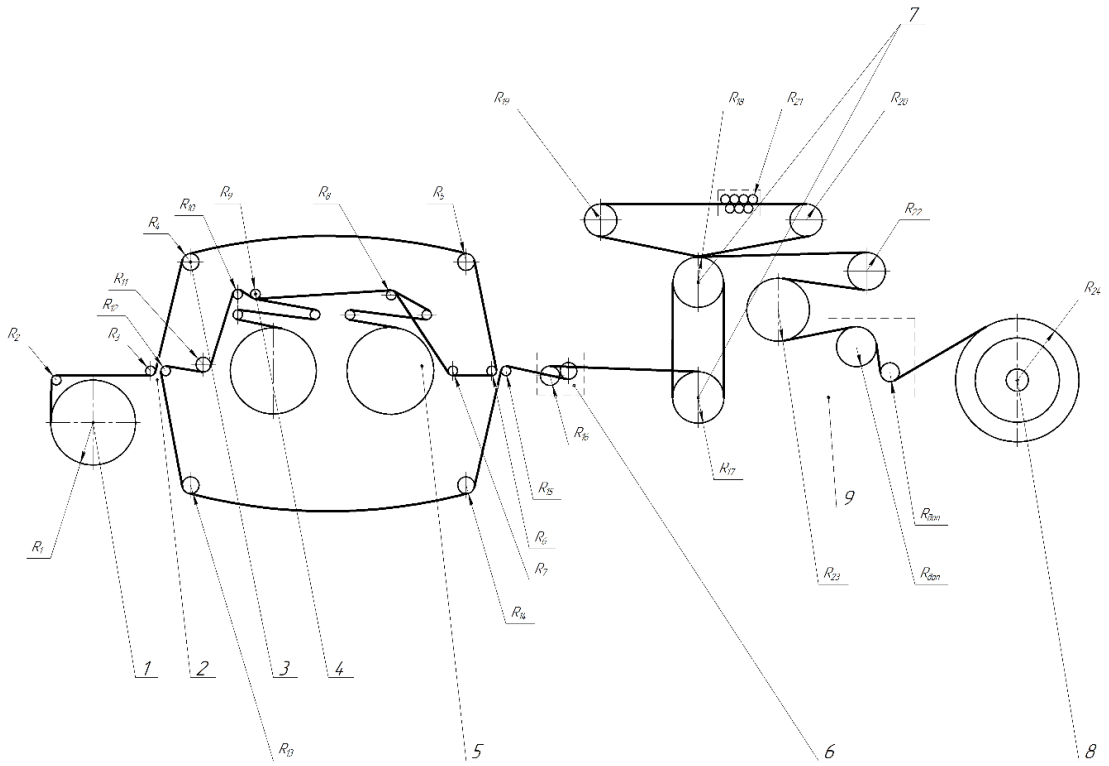


Рисунок 5 – Теоретические значения остаточных напряжений в проволоке по концентрическим сечениям проволоки для разных натяжений

По результатам моделирования видно, что наиболее равномерное распределение внутренних остаточных напряжений наблюдается при дополнительном натяжении тонкой проволоки в процессе волочения с усилием, обеспечивающим 70 % от предела прочности проволоки [32]. Равномерное распределение внутренних остаточных напряжений предположительно должно повысить стрела прогиба металлокорда, свитого из такой проволоки.

На стрела прогиба металлокорда влияют ролики самой канатной машины, через которые проходит проволока в процессе свивки. Исследование влияния диаметров роликов и их углов охвата в канатной машине на свойства металлокорда является актуальной научной задачей.

Типовая схема канатной машины представлена на рисунке 6.



R – радиус соответствующего элемента; *1* – выносная катушка питания;
2 – обводные ролики; *3* – обводной блок; *4* – направляющий ролик; *5* – внутренняя катушка;
6 – торсионный блок; *7* – вытяжной кабестан; *8* – приёмная катушка;
9 – дополнительные деформирующие ролики

Рисунок 6 – Типовая схема канатной машины

Согласно схеме (рисунок 6) в процессе свивки металлокорда тонкая проволока проходит через множество роликов. При этом напряжённо-деформированное эквивалентное состояние металлокорда неравновесное. Равновесное напряжённо-деформированное состояние металлокорда означает, что уровень внутренних остаточных напряжений равен или близок к нулю. При таком уровне остаточных внутренних напряжений релаксация будет минимальна. Это значит, что готовый металлокорд будет обладать высокими технологическими свойствами, в частности, высокой стрела прогибаю [33].

Предлагается принять следующее условие снижения показателя отклонения от стрелы прогиба металлокорда: произведение коэффициента степени проработки металлокорда и суммарной кривизны всех роликов канатной машины равняется нулю. Под кривизной ролика понимается величина, обратная радиусу ролика. Общее выражение имеет вид:

$$K \cdot \sum \frac{1}{R} = 0, \quad (2)$$

$$\sum \frac{K}{R} = \frac{K_1}{R_1} + \frac{K_2}{R_2} + \frac{K_3}{R_3} + \ldots + \frac{K_n}{R_n} + \frac{K_{доп}}{R_{доп}} = 0, \quad (3)$$

$$K = \frac{\alpha}{360}, \quad (4)$$

где K – коэффициент степени проработки металлокорда;
$K_{доп}$ – коэффициент степени проработки металлокорда на дополнительном ролике;
$1/R$ – кривизна соответствующего ролика, мм$^{-1}$;
$R_{доп}$ – радиус дополнительного деформирующего ролика, мм;
α – угол охвата соответствующего ролика, град.

При расчётах по формуле (3) необходимо принять условное направление изгиба проволоки в канатной машине. При проходе по ролику по часовой стрелке

принимается положительное значение кривизны, против часовой стрелки принимается отрицательное значение кривизны. Суммарная кривизна должна стремиться или быть равна нулю. Если значение ненулевое, то необходимо добавить ролик, кривизна которого приводила бы значение суммарной кривизны к нулю. В процессе свивки металлокорда напряжённо-деформированное состояние металлокорда неравновесное. Размеры используемых роликов на примере канатной машины *TD* 2/401 представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Размеры используемых роликов на канатной машине

Наименование	Обозначение	Значение диаметра, мм	Кривизна, мм$^{-1}$	Угол охвата ролика, град.
Питающая катушка	R_1	135	0,0148	360
Обводной ролик	R_2	40	0,05	44
Обводной ролик	R_3	40	–0,05	55
Обводной блок	R_4	43	0,0465	25
Обводной блок	R_5	43	0,0465	25
Обводной ролик	R_6	40	0,05	55
Обводной ролик	R_7	38	0,0536	25
Обводной ролик	R_8	36	–0,055	25
Профилирующий ролик	R_9	3,125	0,64	10
Обводной ролик	R_{10}	36	–0,055	39
Обводной ролик	R_{11}	30	0,066	25
Обводной ролик	R_{12}	40	–0,05	55
Обводной блок	R_{13}	43	–0,0465	25
Обводной блок	R_{14}	43	–0,0465	25
Обводной ролик	R_{15}	56	0,0357	55
Ролики торсионного блока	R_{16}	56	0,0357	190
Тяговый кабестан	R_{17}	134	0,0149	190
Тяговый кабестан	R_{18}	134	0,0149	175
Направляющий ролик к рихтовальному устройству	R_{19}	100	–0,02	30
Направляющий ролик к рихтовальному устройству	R_{20}	100	–0,02	35
Ролик рихтовального устройства	R_{21}	14	–0,1428	140
Направляющий ролик намоточного устройства	R_{22}	100	0,02	290
Направляющий ролик намоточного устройства	R_{23}	195	0,01	180
Направляющий деформирующий ролик	$R_{доп}$	–	0	–
Деформирующий ролик	R_n	–	0	–
Приёмная катушка	R_{24}	167,5	0,0119	360

В рамках данного исследования предполагалось, что суммарная кривизна роликов торсионного устройства равна нулю, и само торсионное устройство не учитывается в расчетах. Согласно таблице 2 и выражению (3), суммарная кривизна с учетом угла охвата роликов составляет 0,04628 мм-1. При использовании направляющего деформирующего ролика с дополнительным диаметром Rдоп 84 мм и деформирующего ролика с диаметром Rn 44 мм суммарная кривизна с учетом угла охвата роликов составляет 0,0415 мм-1, что на 10-11% лучше, чем без использования дополнительных роликов.

Особенностью данного подхода является отсутствие учета конструкции металлокорда и его натяжения при намотке при расчете необходимой кривизны дополнительных роликов. Поэтому этот подход рекомендуется для использования при анализе простых конструкций металлокорда.

Компьютерное моделирование предполагает упрощение некоторых факторов, принятие отдельных величин бесконечно малыми, а также учет начальных и граничных условий.

При проведении компьютерного эксперимента были приняты следующие основные гипотезы:

– Гипотеза сплошности: материал непрерывно заполняет весь объем тела, что позволяет применить анализ бесконечно малых величин и не учитывать молекулярное и кристаллическое строение вещества.

– Гипотеза однородности: свойства материала являются одинаковыми во всех точках тела.

– Гипотеза изотропности: свойства материала не зависят от направления.

Также в исследовании были приняты допущения:

– Тело ролика является абсолютно гладким с геометрической точки зрения, то есть цилиндр не имеет дефектов и разрывов.

– Контактное взаимодействие между проволоками описывается законом трения Амонтона-Кулона с коэффициентом трения, принятым постоянным и равным 0,15.

Одним из изменяемых параметров технологического процесса производства металлокорда является величина натяжения металлокорда перед его намоткой на приемную катушку. Этот параметр легко настраивается без значительного изменения общей технологии производства металлокорда и может быть изменен без остановки оборудования. Второй изменяемый параметр в исследовании — диаметр деформирующего ролика деформатора. Настройка данного параметра требует остановки оборудования и замены узла деформатора.

Несмотря на наличие различных расчетных методик и подходов, существующие варианты расчетов не обеспечивают точного результата при относительно больших деформациях проволоки. Различные конструкции металлокорда и способы свивки требуют индивидуального подхода, что делает аналитические методы не всегда подходящими для расчетов, так как их унификация невозможна.

В модели приняты допущения, незначительно влияющие на конечный результат, но обеспечивающие достаточную точность расчетов:

– Два длинномерных цилиндрических тела (проволоки) диаметром 0,30 мм скручиваются между собой, образуя объемную спираль (металлокорд) с шагом спиральной линии 14 мм.

– Поверхность проволок принимается абсолютно гладкой.

– Две вспомогательные секущие плоскости расположены в начале и конце шага свивки металлокорда, то есть расстояние между ними равно шагу свивки металлокорда.

– На верхнюю и нижнюю вспомогательные секущие плоскости действует натяжение варьируемой величины: на верхнюю в направлении +Z, на нижнюю в направлении –Z.

– Полученная конструкция металлокорда изгибается на гладком цилиндре диаметром D = 45 мм.

– Коэффициент трения принят постоянным и равным 0,15.

При построении модели были учтены математические зависимости, отражающие положение точек спиральной линии вокруг базисной спирали.

В моделировании влияния натяжения металлокорда перед намоткой на его стрелу прогиба после намотки учтены эквивалентные остаточные деформации и эквивалентные остаточные напряжения, возникающие в результате свивки металлокорда. Зоны пиковых напряжений, полученные в моделировании, соотносятся с зонами разрушения металлокорда.

Конструкция металлокорда включает точки контакта между проволоками. В процессе изгиба металлокорда на деформирующем ролике формируются напряжения

изгиба и смещения в конструкции металлокорда, выраженные в смещении точек контакта (Рисунок 7).

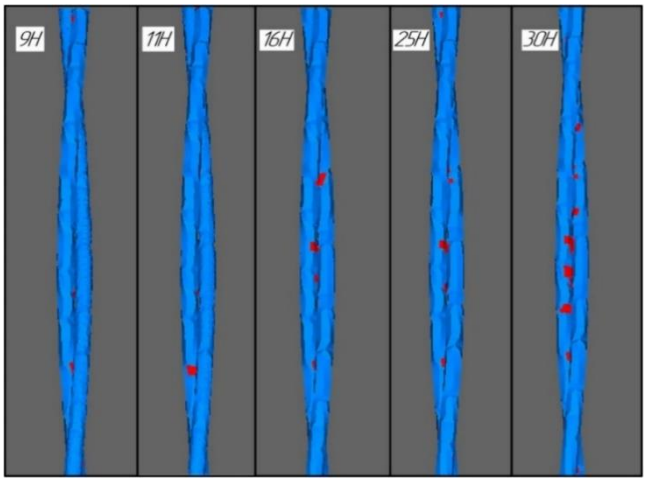


Рисунок 7 – Влияние натяжения металлокорда 2х0,30 НТ при прохождении через деформирующий ролик перед намоткой

Смещение элементов конструкции металлокорда, проявляющееся в изменении точек контакта в пределах шага свивки, вызывает нарушение равновесного состояния металлокорда. Это нарушение приводит к возникновению остаточных напряжений, стремящихся восстановить равновесие после намотки. Вследствие этого, металлокорд после намотки демонстрирует отклонение от стрелы прогиба. Для минимизации или устранения данного отклонения необходимо приблизить состояние металлокорда к равновесному, при котором остаточные напряжения будут равномерно распределены по сечению проволоки. Это достигается за счет обеспечения условий изгиба металлокорда на деформирующем ролике, при которых смещение точек контакта и изменение эквивалентных напряжений в пределах шага свивки металлокорда являются минимальными.

Входные данные модели представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Входные данные модели для компьютерного эксперимента

Название	Значение
Конструкция металлокорда	2х0,30 НТ
Количество проволок	2
Диаметр проволоки, мм	0.30 мм
Предел прочности	3000 МПа
Тип конструкции металлокорда	закрытый
Длина шага свивки, мм	14 мм
Тип устройства натяжения	пружина
Направление натяжения	±Z

Выходными параметрами компьютерной модели являются эквивалентные активные напряжения в металлокорде при изгибе и средние перемещения узлов сетки конечных элементов в местах наложения проволок друг на друга.

Для компьютерного эксперимента были приняты границы исследования. Для ролика диаметр варьируется от 20 до 80 мм. Для натяжения приняты значения: 9 Н, 11 Н, 16 Н, 25 Н, 30 Н.

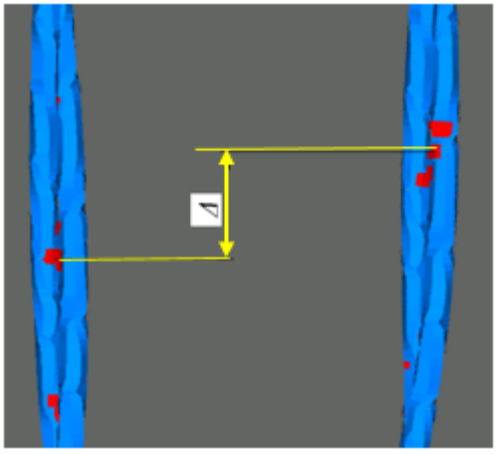
По выбранным границам построен план компьютерного эксперимента. План компьютерного эксперимента представлен в таблице 4.

Таблица 4 – План компьютерного эксперимента (диаметр ролика, мм/натяжение, Н)

20/11	20/16	20/25	20/30
30/11	30/16	30/25	30/30
40/11	40/16	40/25	40/30
50/11	50/16	50/25	50/30
60/11	60/16	60/25	60/30
70/11	70/16	70/25	70/30
80/11	80/16	80/25	80/30

Для анализа полученных данных применяется критериальный метод, основанный на оценке стрелы прогиба металлокорда. Основным преимуществом данного подхода является возможность комплексного анализа измерений, оценки и принятия решений исключительно на основании входных данных системы. В контексте производства металлокорда это означает возможность качественной оценки показателей готовой продукции до её изготовления и выпуска, основываясь на количественных параметрах технологического процесса.

В результате процесса свивки проволоки имеют неравномерный контакт друг с другом внутри конструкции металлокорда (Рисунок 8). Неравномерность контакта выражается в неравномерном распределении сил взаимодействия между проволоками, что приводит к формированию неравномерно распределенных напряжений в конструкции металлокорда. Релаксация этих напряжений вызывает отклонение от стрелы прогиба металлокорда. С течением времени после изготовления данное отклонение увеличивается вследствие накопления остаточных деформаций, обусловленных остаточными напряжениями.



а ***б***

а – до изгиба на ролике; *б* – после изгиба на ролике

Рисунок 8 – Осевое смещение проволок металлокорда на одном участке

В качестве критерия для определения оптимального диаметра деформирующего ролика используется следующий принцип: оптимальный диаметр должен обеспечивать максимальную стабильность осевых смещений и упругих напряжений в проволоках металлокорда при их изгибе на деформирующем ролике. Под стабильностью понимается сохранение значений осевых смещений и напряжений при изменении диаметра деформирующего ролика. Стабильность осевых смещений проводов способствует достижению максимальной равномерности контактных взаимодействий между проводами в металлокорде. Высокая степень равномерности контактных взаимодействий снижает уровень релаксации остаточных напряжений и деформаций, что предотвращает отклонения металлокорда от прямолинейной траектории. Шаг варьируемого параметра (диаметр ролика) составляет 10 мм. В случае, если результаты анализа не позволяют достичь окончательного вывода,

проводится дополнительный расчёт в промежуточных точках с дискретностью 5 мм. В основу методики положен принцип обеспечения максимальной стабильности изменений напряжений и макроперемещений точек контакта между проводами в конструкции металлокорда. Это означает, что при изгибе металлокорда на деформирующем ролике относительная разница изменений напряжений и макроперемещений по сравнению с предыдущим шагом расчётов является минимальной. Соблюдение данного условия позволяет определить момент перехода изгиба металлокорда на ролике в установившийся режим. После выполнения моделирования были получены данные по напряжениям при изгибе и по осевому смещению проволок в металлокорде. Относительная разница по значениям напряжений и осевому сдвигу между текущим значением и предыдущим определялась согласно выражениям:

$$\varepsilon\sigma_i = \frac{\sigma_i - \sigma_{i-1}}{\sigma_i}, \quad (5)$$

$$\varepsilon\Delta_i = \frac{\Delta_i - \Delta_{i-1}}{\Delta_i}, \quad (6)$$

где $\varepsilon\sigma_i$ – относительная разница значений напряжений;
σ_i – напряжения изгиба, МПа;
$\varepsilon\Delta_i$ – относительная разница значений осевого сдвига;
Δ_i – осевой сдвиг, мм.

Так как изменения напряжений и смещений связаны, но разнородны, то в мнимом пространстве всех параметров, влияющих на свойства металлокорда, их можно представить, как две непараллельные плоскости. В этой связи для обеспечения принципа работы предлагаемого критерия справедливо следующее:

$$\begin{cases} \varepsilon\bar{\sigma}_i \to 0 \\ \varepsilon\bar{\Delta}_i \to 0 \end{cases}, \quad (7)$$

$$\bar{\nabla}_n = \left(\frac{\partial\varepsilon\sigma}{\partial Sg}; \frac{\partial\varepsilon\Delta}{\partial Sg}\right), \quad (8)$$

$$|\bar{\nabla}_n| \to \min, \quad (9)$$

$$Sg_i = \sqrt{\varepsilon\sigma_i^2 + \varepsilon\Delta_i^2} \to 0, \quad (10)$$

где $\overline{\nabla}_n$ – градиент изменения относительных разниц напряжений и смещений;
$\left|\overline{\nabla}_n\right|$ – модуль градиента;
Sg_i – скалярное значение суммы относительных изменений напряжений и перемещений.

В рамках метода локальной оптимизации функции при постоянном значении параметра R и изменяющемся значении натяжения в выбранной точке расчета модели, модуль градиента должен стремиться к минимальным значениям для обеспечения выполнения основного положения критерия (9). Данное условие выражается следующим образом:

$$Sg \to \min. \quad (11)$$

Реализация условия (11) обеспечивает минимум градиента смещений точек контакта в конструкции металлокорда [34]. Это способствует повышению стабильности процесса изменения контактного взаимодействия между проволоками и напряжений, возникающих при изгибе. Под стабильностью понимается состояние, при котором значения осевых сдвигов и напряжений остаются неизменными при изменении диаметра деформирующего ролика. Стабильность осевых смещений проволок обеспечивает максимальную равномерность контактных взаимодействий между

проволоками в металлокорде. Высокая степень равномерности контактных взаимодействий способствует снижению уровня релаксации остаточных напряжений и деформаций, которые вызывают отклонения металлокорда от стрелы прогиба.

Заключение

Разработана численная модель процесса волочения тонкой проволоки в чистовой волоке, учитывающая механические характеристики тонкой проволоки, материал проволоки, скорость волочения и натяжение в узле намотки волочильного стана. Это позволило определить распределение остаточных напряжений по поперечному сечению тонкой проволоки. Выявлена зависимость разницы величин остаточных напряжений от скорости волочения. Установлено, что наиболее равномерное распределение остаточных напряжений достигается при скорости волочения 11–12 м/с и натяжении 65–70% от предела прочности проволоки в узле намотки. Экспериментальные исследования подтвердили, что указанные параметры волочения обеспечивают получение проволоки с наиболее равномерным распределением остаточных напряжений. Разработана численная модель процесса свивки металлокорда, учитывающая механические характеристики тонкой проволоки, материал проволоки, скорость свивки, натяжение проволоки и металлокорда. Это позволило определить величину и распределение остаточных напряжений в проволоках заданной конструкции металлокорда. Дополнительно разработана численная модель изгиба металлокорда на деформирующем ролике, учитывающая конструкцию металлокорда, напряжённо-деформированное состояние после свивки, диаметр деформирующего ролика и натяжение металлокорда. Модель позволила определить величину эквивалентных напряжений и макроперемещений точек контакта проволок в конструкции металлокорда. На основе численных моделей свивки и изгиба металлокорда разработан критерий оценки стрелы прогиба металлокорда, который позволил оценить влияние режимов свивки на отклонение от стрелы прогиба и определить оптимальный диаметр деформирующего ролика для уменьшения данного отклонения. Для наиболее распространённого высокопрочного металлокорда 2х0,30 НТ расчетный и экспериментально подтверждённый диаметр деформирующего ролика составляет 44–45 мм, при натяжении металлокорда при намотке на приёмную катушку 25 Н.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бреславцева, И. В. Напряженно-деформированное состояние проволок каната при свивке и метод расчета параметров преформаторов : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.03.05 / И. В. Бреславцева. – М., 2007. – 19 с.

2. Губкин, С. И. Теория обработки металлов давлением : учебник / С. И. Губкин. – М. : Металлургиздат, 1947. – 532 с.

3. Сторожев, М. В. Теория обработки металлов давлением : учебник для вузов / М. В. Сторожев, Е. А. Попов. – 4–е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1977. – 423 с.

4. Одинцов, Л. Г. Упрочнение и отделка деталей поверхностным пластическим деформированием / Л. Г. Одинцов. – М. : Машиностроение, 1987. – 328 с.

5. Смелянский, В. М. Механика упрочнения деталей поверхностным пластическим деформированием / В. М. Смелянский. – М. : Машиностроение, 2002. – 300 с.

6. Поверхностное пластическое деформирование как метод повышения качества деталей машин / Бутаков Б. И. [и др.] // Труды ГОСНИТИ. – 2011. – Т. 107, № 2. – С. 85–87.

7. Харитонов, В. А. Повышение комплекса механических свойств стальной проволоки на основе разработки совмещенно-комбинированного способа волочения / В. А. Харитонов, Д. Э. Галлямов // Обработка сплошных и слоистых материалов. – 2016. – № 1(44). – С. 43–48.

8. Харитонов, В. А. Управление напряженно-деформированным состоянием в стальных канатах / В. А. Харитонов, А. И. Зайнуллин // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2023. – Т. 14, № 1. – С. 22–25.

9. Малинин, Н. Н. Прикладная теория пластичности и ползучести : учебник для студентов вузов / Н. Н. Малинин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : «Машиностроение», 1975. – 400 с.

10. Касаткин, Б. С. Экспериментальные методы исследования деформаций и напряжений : справочное пособие / Б. С. Касаткин, А. Б. Кудрин, Л. М. Лобанов. – Киев : Наукова Думка, 1981. – 581 с.

11. Технологические причины возникновения остаточных напряжений / А. В. Королев [и др.] // Современные материалы, техника и технологии. – 2016. – № 5 (8). – С. 116–119.

12. Гурьянов, Г. Н. Технологические факторы формирования неоднородных физико-механических свойств в поперечном сечении холоднотянутой проволоки / Г. Н. Гурьянов, В. Н. Яременко // Обработка сплошных и слоистых материалов. – 2011. – № 37. – С. 151–162.

13. Буркин, С. П. Остаточные напряжения в металлопродукции: учебное пособие / С. П. Буркин, Г. В. Шимов, Е А. Андрюкова. – Екатеринбург : Изд-во Уральского ун-та, 2015. – 248 с.

14. Колмогоров, Г. Л. Технологические остаточные напряжения и их влияние на долговечность и надежность металлоизделий / Г. Л. Колмогоров, Е. В. Кузнецова, В. В. Тиунов. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехнического ун-та, 2012. – 226 с.

15. ГОСТ 10447–93 Проволока. Метод испытания на навивание. – М. : Издательство стандартов, 1993. – С. 83–85.

16. Даненко, В. Ф. Исследование сопротивления деформации растяжения стального каната одинарной свивки после кругового пластического обжатия / В. Ф. Даненко, Л. М. Гуревич // Сталь. – 2016. – № 3. – С. 38–41.

17. Hosford, W. F. Mechanical Behavior of Materials. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 421 p.

18. Веденеев, А. В. Анализ деформаций элементов витых структур и их влияние на потери прочности при производстве металлокорда / А. В. Веденеев., А. С. Желтков // Вести национальной академии наук Беларуси. – 2000. – М3. – С. 23–27.

19. Иванов, С. И. К определению остаточных напряжений в цилиндре методом снятия части поверхности / С. И. Иванов, И. В. Григорьева // Вопросы прочности элементов авиационных конструкций. – Куйбышев : КуАИ, 1971. – Вып. 48. – С. 179–183.

20. Релаксация остаточных напряжений в поверхностно упрочненных вращающихся призматических элементах конструкций в условиях ползучести / В. П. Радченко, Т. И. Бербасова, М. Н. Саушкин, М. М. Акинфиева // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Математика. Механика. Информатика. – 2023. – Т. 23, № 4. – С. 512–530.

21. Губкин, С. И. Пластическая деформация металлов : в 3-х т. / С. И. Губкин. – М. : Металлургиздат, 1960. – Т. 3 : Теория пластической обработки металлов. – 306 с.

22. Применение метода термоупругости при конечно-элементном моделировании остаточного напряжённого состояния в поверхностно упрочнённых деталях / В. С. Вакулюк, В. П. Сазанов, В. К. Шадрин, Н. Н. Микушев, А. С. Злобин // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т. 16, № 4. – С. 168–174.

23. Холодарь, Б. Г. Диаграммы обратного нагружения и напряжения в сечении изогнутого стержня при реверсе нагрузки / Б. Г. Холодарь // Механика. Исследования и инновации. – 2021. – № 14. – С. 234–243.

24. Зайдес, С. А. Определение остаточных напряжений с использованием шумов Баркгаузена при реверсивном поверхностном пластическом деформировании / С. А. Зайдес, Х. Х. Нгуен // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – 2023. – Т. 21, № 3. – С. 51–61.

25. Калентьев, Е. А. Численный анализ НДС каната с линейным касанием при натяжении и кручении / Е. А. Калентьев, В. В. Тарасов // Вычислительная механика

сплошных сред. – Ижевск : Институт прикладной механики УрО РАН. – 2010. – Т. 3, № 4. – С. 16–28.

26. Стружанов, В. В. Об одной задаче определения оптимального поля остаточных напряжений / В. В. Стружанов // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. – 2021. – № 1. – С. 55–63.

27. Recent progress of residual stress measurement methods: A review / J. Guo [et al.] // Chinese Journal of Aeronautics. – 2021. – Vol. 34, is. 2. – P. 54–78.

28. Hobbs, R. E. Changes in wire curvature as a wire rope is bent over a sheave / R. E. Hobbs, S. Nabijou // [J]. Journal of Strain Analysis for Engineering Design. – 1995. – № 30 (2). – P. 155–165.

29. Бобарикин, Ю. Л. Способы повышения стрелы прогиба металлокорда / Ю. Л. Бобарикин, Ю. В. Мартьянов // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. трудов : в 3 кн. / ред.: А. В. Белый (гл. ред) [и др.]. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2017. – Кн. 3: Обработка металлов давлением. – С. 77–85.

30. Бобарикин, Ю. Л. Исследование влияния скорости грубого волочения стальной высокоуглеродистой проволоки на распределение напряжений и деформаций по сечению проволоки [Research of the influence of highcarbon steel wire drawing speed on stresses and deformations on wire cross section] / Ю. Л. Бобарикин, Ю. В. Мартьянов // Литье и металлургия. – 2019. – № 1. – С. 73–77.

31. Исследование влияния степени осевого растяжения тонкой проволоки на стрела прогиба металлокорда / Ю. Л. Бобарикин, М. Н. Верещагин, С. В. Авсейков, Ю. В. Мартьянов // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. – 2016. – № 2. – С. 11–17.

32. Веденеев, А. В. Зависимость стрелы прогиба металлокорда от параметров деформации перед намоткой на катушку / А. В. Веденеев, Ю. Л. Бобарикин, Ю. В. Мартьянов ; под ред. В.В. Смильтиной // Центр. науч.-исслед. нн-т инф. и технико-экономич. исследов. черной металлургии. – Москва, 2017. – С. 77–81.

33. Бобарикин, Ю. Л. Влияние диаметра деформирующего ролика на макроперемещения в металлокорде / Ю. Л. Бобарикин, Ю. В. Мартьянов // Современные проблемы машиноведения: тез. докл. XI междунар. науч.-техн. конф. (науч чтения, посвящ. П. О. Сухому), Гомель, 20–21 окт. 2016 г. / под общ. ред. С. И. Тимошина. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2016. – С. 117–118.

REFERENCES

1. Breslavceva, I. V. Napryazhenno-deformirovannoe sostoyanie provolok kanata pri svivke i metod rascheta parametrov preformatorov : avtoref. dis. … kand. tekhn. nauk : 05.03.05 / I. V. Breslavceva. – M., 2007. – 19 s. (in Russian).

1. Gubkin, S. I. Teoriya obrabotki metallov davleniem : uchebnik / S. I. Gubkin. – M. : Metallurgizdat, 1947. – 532 s (in Russian).

2. Storozhev, M. V. Teoriya obrabotki metallov davleniem : uchebnik dlya vuzov / M. V. Storozhev, E. A. Popov. – 4–e izd., pererab. i dop. – M. : Mashinostroenie, 1977. – 423 s.

3. Odincov, L. G. Uprochnenie i otdelka detalej poverhnostnym plasticheskim deformirovaniem / L. G. Odincov. – M. : Mashinostroenie, 1987. – 328 s. (in Russian).

4. Smelyanskij, V. M. Mekhanika uprochneniya detalej poverhnostnym plasticheskim deformirovaniem / V. M. Smelyanskij. – M. : Mashinostroenie, 2002. – 300 s. (in Russian).

5. Poverhnostnoe plasticheskoe deformirovanie kak metod povysheniya kachestva detalej mashin / Butakov B. I. [i dr.] // Trudy GOSNITI. – 2011. – T. 107, № 2. – S. 85–87. (in Russian).

6. Haritonov, V. A. Povyshenie kompleksa mekhanicheskih svojstv stal'noj provoloki na osnove razrabotki sovmeshchenno-kombinirovannogo sposoba volocheniya / V. A. Haritonov, D. E. Gallyamov // Obrabotka sploshnyh i sloistyh materialov. – 2016. – № 1(44). – S. 43–48. (in Russian).

7. Haritonov, V. A. Upravlenie napryazhenno-deformirovannym sostoyaniem v stal'nyh kanatah / V. A. Haritonov, A. I. Zajnullin // Aktual'nye problemy sovremennoj nauki, tekhniki i obrazovaniya. – 2023. – T. 14, № 1. – S. 22–25. (in Russian).

8. Malinin, N. N. Prikladnaya teoriya plastichnosti i polzuchesti : uchebnik dlya studentov vuzov / N. N. Malinin. – 2-e izd., pererab. i dop. – M. : «Mashinostroenie», 1975. – 400 s. (in Russian).

9. Kasatkin, B. S. Eksperimental'nye metody issledovaniya deformacij i napryazhenij : spravochnoe posobie / B. S. Kasatkin, A. B. Kudrin, L. M. Lobanov. – Kiev : Naukova Dumka, 1981. – 581 s. (in Russian).

10. Tekhnologicheskie prichiny vozniknoveniya ostatochnyh napryazhenij / A. V. Korolev [i dr.] // Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii. – 2016. – № 5 (8). – C. 116–119 (in Russian).

11. Gur'yanov, G. N. Tekhnologicheskie faktory formirovaniya neodnorodnyh fiziko-mekhanicheskih svojstv v poperechnom sechenii holodnotyanutoj provoloki / G. N. Gur'yanov, V. N. YAremenko // Obrabotka sploshnyh i sloistyh materialov. – 2011. – № 37. – S. 151–162. (in Russian).

12. Burkin, S. P. Ostatochnye napryazheniya v metalloprodukcii: uchebnoe posobie / S. P. Burkin, G. V. SHimov, E A. Andryukova. – Ekaterinburg : Izd-vo Ural'skogo un-ta, 2015. – 248 s. (in Russian).

13. Kolmogorov, G. L. Tekhnologicheskie ostatochnye napryazheniya i ih vliyanie na dolgovechnost' i nadezhnost' metalloizdelij / G. L. Kolmogorov, E. V. Kuznecova, V. V. Tiunov. – Perm' : Izd-vo Perm. nac. issled. politekhnicheskogo un-ta, 2012. – 226 s. (in Russian).

14. GOST 10447–93 Provoloka. Metod ispytaniya na navivanie. – M. : Izdatel'stvo standartov, 1993. – S. 83–85. (in Russian).

15. Danenko, V. F. Issledovanie soprotivleniya deformacii rastyazheniya stal'nogo kanata odinarnoj svivki posle krugovogo plasticheskogo obzhatiya / V. F. Danenko, L. M. Gurevich // Stal'. – 2016. – № 3. – S. 38–41. (in Russian).

16. Hosford, W. F. Mechanical Behavior of Materials. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 421 p.

17. Vedeneev, A. V. Analiz deformacij elementov vityh struktur i ih vliyanie na poteri prochnosti pri proizvodstve metallokorda / A. V. Vedeneev., A. S. ZHeltkov // Vesti nacional'noj akademii nauk Belarusi. – 2000. – M3. – S. 23–27. (in Russian).

18. Ivanov, S. I. K opredeleniyu ostatochnyh napryazhenij v cilindre metodom snyatiya chasti poverhnosti / S. I. Ivanov, I. V. Grigor'eva // Voprosy prochnosti elementov aviacionnyh konstrukcij. – Kujbyshev : KuAI, 1971. – Vyp. 48. – S. 179–183. (in Russian).

19. Relaksaciya ostatochnyh napryazhenij v poverhnostno uprochnennyh vrashchayushchihsya prizmaticheskih elementah konstrukcij v usloviyah polzuchesti / V. P. Radchenko, T. I. Berbasova, M. N. Saushkin, M. M. Akinfieva // Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Ser. Matematika. Mekhanika. Informatika. – 2023. – T. 23, № 4. – S. 512–530. (in Russian).

20. Gubkin, S. I. Plasticheskaya deformaciya metallov : v 3-h t. / S. I. Gubkin. – M. : Metallurgizdat, 1960. – T. 3 : Teoriya plasticheskoj obrabotki metallov. – 306 s. (in Russian).

21. Primenenie metoda termouprugosti pri konechno-elementnom modelirovanii ostatochnogo napryazhyonnogo sostoyaniya v poverhnostno uprochnyonnyh detalyah / V. S. Vakulyuk, V. P. Sazanov, V. K. SHadrin, N. N. Mikushev, A. S. Zlobin // Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN. – 2014. – T. 16, № 4. – S. 168–174. (in Russian).

22. Holodar', B. G. Diagrammy obratnogo nagruzheniya i napryazheniya v sechenii izognutogo sterzhnya pri reverse nagruzki / B. G. Holodar' // Mekhanika. Issledovaniya i innovacii. – 2021. – № 14. – S. 234–243 (in Russian).

23. Zajdes, C. A. Opredelenie ostatochnyh napryazhenij s ispol'zovaniem shumov Barkgauzena pri reversivnom poverhnostnom plasticheskom deformirovanii / C. A. Zajdes, H. H. Nguen // Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G. I. Nosova. – 2023. – T. 21, № 3. – S. 51–61. (in Russian).

24. Kalent'ev, E. A. CHislennyj analiz NDS kanata s linejnym kasaniem pri natyazhenii i kruchenii / E. A. Kalent'ev, V. V. Tarasov // Vychislitel'naya mekhanika sploshnyh sred. – Izhevsk : Institut prikladnoj mekhaniki UrO RAN. – 2010. – T. 3, № 4. – S. 16–28 (in Russian).

25. Struzhanov, V. V. Ob odnoj zadache opredeleniya optimal'nogo polya ostatochnyh napryazhenij / V. V. Struzhanov // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. – 2021. – № 1. – S. 55–63. (in Russian).

26. Recent progress of residual stress measurement methods: A review / J. Guo [et al.] // Chinese Journal of Aeronautics. – 2021. – Vol. 34, is. 2. – P. 54–78.

27. Hobbs, R. E. Changes in wire curvature as a wire rope is bent over a sheave / R. E. Hobbs, S. Nabijou // [J]. Journal of Strain Analysis for Engineering Design. – 1995. – № 30 (2). – P. 155–165.

28. Bobarikin, YU. L. Sposoby povysheniya pryamolinejnosti metallokorda / YU. L. Bobarikin, YU. V. Mart'yanov // Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: sb. nauch. trudov : v 3 kn. / red.: A. V. Belyj (gl. red) [i dr.]. – Minsk : FTI NAN Belarusi, 2017. – Kn. 3: Obrabotka metallov davleniem. – S. 77–85 (in Russian).

29. Bobarikin, YU. L. Issledovanie vliyaniya skorosti grubogo volocheniya stal'noj vysokouglerodistoj provoloki na raspredelenie napryazhenij i deformacij po secheniyu provoloki [Research of the influence of highcarbon steel wire drawing speed on stresses and deformations on wire cross section] / YU. L. Bobarikin, YU. V. Mart'yanov // Lit'e i metallurgiya. – 2019. – № 1. – S. 73–77. (in Russian).

30. Issledovanie vliyaniya stepeni osevogo rastyazheniya tonkoj provoloki na pryamolinejnost' metallokorda / YU. L. Bobarikin, M. N. Vereshchagin, S. V. Avsejkov, YU. V. Mart'yanov // Vestnik GGTU im. P. O. Suhogo. – 2016. – № 2. – S. 11–17. (in Russian).

31. Vedeneev, A. V. Zavisimost' pryamolinejnosti metallokorda ot parametrov deformacii pered namotkoj na katushku / A. V. Vedeneev, YU. L. Bobarikin, YU. V. Mart'yanov ; pod red. V.V. Smil'tinoj // Centr. nauch.-issled. nn-t inf. i tekhniko-ekonomich. issledov. chernoj metallurgii. – Moskva, 2017. – S. 77–81. (in Russian).

32. Bobarikin, YU. L. Vliyanie diametra deformiruyushchego rolika na makroperemeshcheniya v metallokorde / YU. L. Bobarikin, YU. V. Mart'yanov // Sovremennye problemy mashinovedeniya: tez. dokl. XI mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. (nauch chteniya, posvyashch. P. O. Suhomu), Gomel', 20–21 okt. 2016 g. / pod obshch. red. S. I. Timoshina. – Gomel' : GGTU im. P. O. Suhogo, 2016. – S. 117–118. (in Russian).

Глава поступила в редакцию25.03.2026

Глава 21 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВИСМУТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Юхин Ю.М.[1*], Коледова Е.С.[1], Даминов А.С.[2], Шеина О.Д.[1]
[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
[2] ООО «Завод редких металлов», Новосибирская обл., Россия
**e-mail:yukhin@solid.nsc.ru*

В главе исследованы условия растворения оксида висмута в некоторых неорганических и органических кислотах, проведено сравнение способов растворения висмута и свинцово-висмутового сплава в азотной кислоте. Показана целесообразность гидролитической переработки висмутсодержащего азотнокислого раствора с целью очистки висмута от примесных металлов в две стадии. На первой стадии проводить водный гидролиз висмутсодержащего раствора добавлением раствора азотнокислого висмута в нагретую до 60 °С воду, а на второй – осаждать висмут из раствора после водного гидролиза добавлением к нему раствора карбоната аммония до pH 1. Разработаны экологически безопасные технологии получения висмута нитрата основного и нитрата пятиводного, а также оксида висмута квалификации «осч». В результате восстановления оксида висмута в расплаве гидроксида натрия, содержащем серу при температуре 500 °С, получен металлический висмут высокой чистоты. Показана целесообразность переработки свинцово-висмутового сплава по гидролитической технологии в результате селективного растворения сплава в азотной кислоте.

Ключевые слова: висмут, свинцово-висмутовый сплав, неорганические и органические кислоты, соединения висмута, соединения свинца, высокая чистота

ADVANCED TECHNOLOGIES OF BISMUTH AND ITS HIGH-PURITY COMPOUNDS

Yukhin Yu.M.[1]*, Koledova E.S.[1], Daminov A.S.[2], Sheina O.D.[1]
[1]Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
[2]Rare Metals Plant LLC, Novosibirsk Region, Russia
**e-mail: yukhin@solid.nsc.ru*

This chapter examines the conditions for dissolving bismuth oxide in several inorganic and organic acids and compares methods for dissolving bismuth and a lead-bismuth alloy in nitric acid. The feasibility of hydrolytic processing of a bismuth-containing nitric acid solution for the purification of bismuth from impurity metals in two stages is demonstrated. In the first stage, aqueous hydrolysis of the bismuth-containing solution is performed by adding a bismuth nitrate solution to water heated to 60°C. In the second stage, bismuth is precipitated from the solution after aqueous hydrolysis by adding an ammonium carbonate solution to pH 1. Environmentally friendly technologies for producing bismuth nitrate basic and nitrate pentahydrate, as well as bismuth oxide of special purity grade, have been developed. High-purity bismuth metal is obtained by reducing bismuth oxide in a sodium hydroxide melt containing sulfur at 500°C. The feasibility of processing lead-bismuth alloy using hydrolytic technology as a result of selective dissolution of the alloy in nitric acid is shown.

Keywords: bismuth, lead-bismuth alloy, nitric acid, bismuth compounds, lead compounds, high purity

Введение

Висмут относится к редким металлам. Мировое его потребление составляет 21 тыс. тонн в год. Из литературного обзора следует, что мировой рынок в 2023 г. оценивался в 464,17 млн. долларов, а к 2032 г. ожидается 759,17 млн. долларов США при среднегодовом темпе роста 5,8 %. Исходным сырьем для получения соединений висмута является металл марки Ви1, содержащий не менее 98 % висмута и

получаемый в процессе пирометаллургической переработки свинцовых, медных, оловянных, вольфрам-молибденовых концентратов. При этом промежуточным продуктом является свинцово-висмутовый сплав, а процесс его переработки с получением металлических висмута и свинца связан с многочисленными и сложными стадиями рафинирования.

В данной главе исследованы условия растворения оксида висмута в некоторых неорганических и органических кислотах, проведено сравнение способов растворения висмута и свинцово-висмутового сплава в азотной кислоте и показано, что экологически чистые способы основаны на предварительном окислении висмута или свинцово-висмутового сплава, а также на использовании при растворении карбамида или нитрата аммония. Показано, что растворение висмута в присутствии нитрата аммония позволяет устранить выделение токсичных оксидов азота в газовую фазу и получать раствор с высокой концентрацией по висмуту.

Показана целесообразность гидролитической переработки висмутсодержащего азотнокислого раствора с целью очистки висмута от примесных металлов в две стадии. На первой стадии проводить водный гидролиз висмутсодержащего раствора добавлением раствора азотнокислого висмута в нагретую до 60 °С воду при объемном отношении воды и висмутсодержащего раствора 9 : 1, а на второй – доосаждать висмут из раствора после водного гидролиза добавлением к нему раствора карбоната аммония до pH 1 при температуре (55±5) °С.

На основании проведенных исследований разработаны экологически безопасные технологии получения висмута нитрата основного и нитрата пятиводного, а также оксида висмута квалификации «осч». Показано, что висмут нитрат основной состава $Bi_6O_5(OH)_3(NO_3)_5 \cdot 3H_2O$, широко используемый в технике и медицине, целесообразно обрабатывать водным раствором аммиака с получением висмута нитрата основного мелкодисперсного, практически нерастворимого в воде состава $Bi_6O_7(OH)_2(NO_3)_2$ и с меньшим содержанием токсичных нитрат ионов. Показана целесообразность получения соединений висмута высокой чистоты с использованием реакций твердый висмут нитрат высокой чистоты – раствор неорганической или органической кислоты.

В результате восстановления оксида висмута в расплаве гидроксида натрия, содержащем серу при температуре 500 °С и при соотношении оксид висмута : гидроксид натрия : сера, равном 1 : 1,31 : 0,20, получен металлический висмут высокой чистоты, содержащий не менее 99,999% висмута.

Показана целесообразность переработки свинцово-висмутового сплава по гидролитической технологии в результате селективного растворения сплава в азотной кислоте с получением раствора нитрата свинца и висмута нитрата основного в виде осадка.

Примеры некоторых основных синтетических принципов и путей получения висмута и его соединений высокой чистоты для техники и медицины из висмута технической чистоты и свинцово-висмутового сплава приведены в данной главе.

1. Получение растворов солей висмута

Соединения висмута получают обычно из металла марки Ви1 путем растворения его гранул в азотной кислоте с концентрацией 7−9 моль/л с последующей гидролитической очисткой висмута на стадии осаждения в виде основного нитрата [6]. При этом порядка 50% азотной кислоты выделяется в газовую фазу в виде токсичных оксидов азота, а процесс растворения может быть описан следующим уравнением [6]:

$$Bi + 6HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O. \quad (1)$$

Основными примесными металлами в висмуте марки Ви1 являются свинец, серебро и медь, а содержание висмута в нем не менее 98,0 %.

Следует отметить, что растворение гранул металла в соляной и серной кислоте протекает медленно, и с ростом концентрации кислоты скорость растворения возрастает. Однако, даже при растворении в концентрированных (12 моль/л)

растворах данных кислот в течение 36 ч, значения концентраций висмута в растворе не превышают 3 г/л. Растворение гранул металла в хлорной кислоте протекает со взрывом [9].

Перспективным способом получения растворов солей висмута является использование в качестве исходного соединения оксида висмута, поскольку в этом случае реакция его растворения в азотной кислоте не сопровождается образованием оксидов азота и протекает по уравнению 2:

$$Bi_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Bi(NO_3)_3 + 3H_2O. \quad (2)$$

На рисунке 1 приведены кривые растворения оксида висмута в некоторых неорганических кислотах, из которых видно, что наибольшая концентрация достигается в случае использования хлорной кислоты (1 моль кислоты растворяет ~ 1 моль оксида), поскольку в хлорнокислых растворах висмут находится в виде полиядерного комплекса $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$ [10]. Концентрация висмута в растворе снижается в ряду $HClO_4$ > HNO_3 > HCl. Повышение температуры в случае $HClO_4$ практически не влияет на концентрацию висмута в растворе. При использовании соляной кислоты растворимость оксида висмута с ростом температуры возрастает. Это связано с тем, что комплексообразование висмута с хлорид-ионами протекает в основном по эндотермическим реакциям, и с ростом температуры значения констант устойчивости хлоридных комплексов висмута увеличиваются [11]. Для азотной кислоты кривая растворимости проходит через максимум, и нисходящий участок данной зависимости соответствует области кристаллизации пентагидрата нитрата висмута состава $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Повышение температуры процесса снижает растворимость Bi_2O_3, так как комплексообразование висмута с нитрат-ионами протекает в основном по экзотермическим реакциям.

Для получения висмуторганических растворов могут быть использованы реакции взаимодействия оксида висмута с различными карбоновыми кислотами (уксусной, молочной, муравьиной), описываемые уравнением 3:

$$Bi_2O_3 + 6HL \rightarrow 2BiL_3 + 3H_2O. \quad (3)$$

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что при обработке оксида висмута растворами уксусной кислоты при температуре 20 °С с увеличением концентрации кислоты в системе кривая зависимости C_{Bi} – C_{HAc} проходит через максимум в области концентрации уксусной кислоты 14 моль/л (n = 32,6) (рисунок 2). При этом в области максимума содержание висмута в растворе составляет 127 г/л, а осадок представляет собой ~ 80 % $BiOCH_3COO$ и ~ 20 % $Bi(CH_3COO)_3$. При дальнейшем увеличении концентрации уксусной кислоты содержание висмута в растворе снижается и при обработке концентрированной кислотой составляет 21,09 г/л, а осадок содержит при этом ~ 80 % $BiOCH_3COO$ и ~ 20 % $Bi(CH_3COO)_3$. В случае проведения процесса при температуре (70±3) °С с ростом концентрации уксусной кислоты содержание висмута в растворе возрастает, и при взаимодействии оксида висмута с уксусной кислотой с концентрацией 17,5 моль/л.концентрация висмута в растворе составляет 85 г/л.

В результате взаимодействия оксида висмута с растворами молочной кислоты различной концентрации (рисунок 2) кривая растворимости проходит через максимум в области концентрации молочной кислоты 3 моль/л, и на восходящем участке зависимости C_{Bi}–C_{C3H6O3} концентрация висмута в растворе возрастает до значений 96 г/л. В случае проведения процесса при (23±2) °С значения концентрации висмута в растворе несколько ниже, чем при (70±3) °С, что обусловлено, по-видимому, протеканием комплексообразования висмута с лактат-ионами в основном по эндотермическим реакциям, и с ростом температуры значения констант устойчивости данных комплексов увеличивается.

В случае муравьиной кислоты кривые растворимости, полученные при температурах (22±2) и (55±2) °С, состоят из двух ветвей. На восходящем участке

кривой с ростом концентрации муравьиной кислоты от 0,55 до 3,3 моль/л при 22 °С содержание висмута в растворе возрастает соответственно с 0,13 до 3,26 г/л, а при 55 °С с ростом концентрации кислоты от 1,1 до 4,4 моль/л – возрастает соответственно с 0,54 до 9,08 г/л. В случае дальнейшего увеличения концентрации муравьиной кислоты зависимость содержания висмута в растворе от концентрации кислоты проходит через максимум, и при концентрации муравьиной кислоты 25 моль/л при температуре 22 °С составляет 0,046 г/л, а при 55 °С – 0,68 г/л.

Для разрушения оксидов азота, выделяющихся при растворении висмута, предложено использовать карбамид, пероксид водорода или подачу кислорода в зону растворения. Следует отметить, что при добавлении в раствор азотной кислоты пероксида водорода (4,1–9,3 %) или карбамида (~ 5 %) удается устранить выделение в атмосферу оксидов азота, но при этом существенно снижается скорость растворения висмута. Последнее объясняют разрушением продуктов восстановления азотной кислоты, действующих каталитически на процесс растворения, и уменьшением активности кислоты. С целью устранения дорогостоящего окислителя (пероксида водорода) исследовано растворение металлического висмута в азотной кислоте с подачей кислорода и показано, что при растворении металла необходимо использовать разбавленную (~ 1,5 моль/л) кислоту. Однако концентрация висмута в данных растворах не превышает 60 г/л вследствие его гидролиза с образованием основного нитрата.

В работе [6] показано, что перевод металлического висмута в оксид может быть осуществлен предварительным диспергированием металла путем введения в его расплав оксида висмута с массовой долей 10–30 % при (350±50) ºС и перемешивании с последующим повышением температуры процесса до (600±50) ºС и времени перемешивания 6 ч. Окисление висмута проводили в реакторе из коррозионностойкой стали, снабженном шнеком для перемешивания расплава. Разовая загрузка висмута в реактор окисления составляла 150–160 кг. Плавили висмут при температуре 320 °С и при перемешивании загружали в расплав 20 % вес. технического оксида висмута с предыдущей стадии окисления, повышали температуру расплава до 600 °С и проводили окисление висмута в течение 8 ч. Исходные висмутсодержащие растворы (380 г/л висмута, 110 г/л свободной азотной кислоты) получали растворением 685 кг технического оксида висмута в азотной кислоте с концентрацией 7,0 моль/л при перемешивании в реакторе из коррозионностойкой стали емкостью 2,0 м^3.

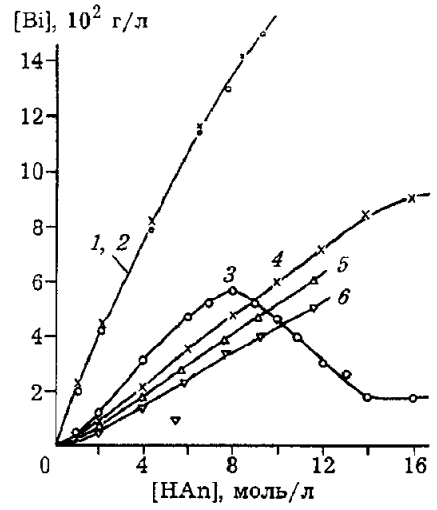


Рисунок 1 – Зависимость концентрации висмута в растворе от исходной концентрации кислоты при растворении Bi_2O_3: *1*, *2* – $HClO_4$; *3, 4* – HNO_3; *5, 6* – HCl; *t*,°C: 22 (*1, 3, 6*), 60 (*2, 4, 5*)

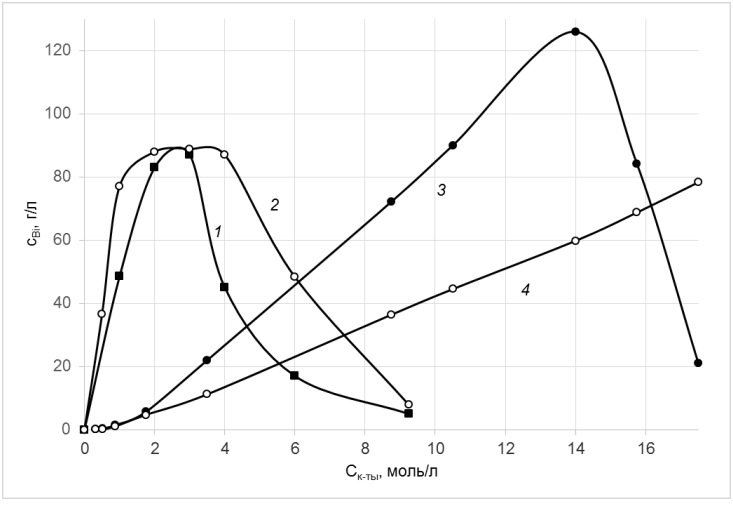


Рисунок 2 – Зависимость содержания висмута в растворе от концентрации молочной (*1, 2*) и уксусной (*3, 4*) кислоты. Температура, °С: 22±2 (*1, 3*), 60±2 (*4*), 70±3 (*2*). т = 4 ч

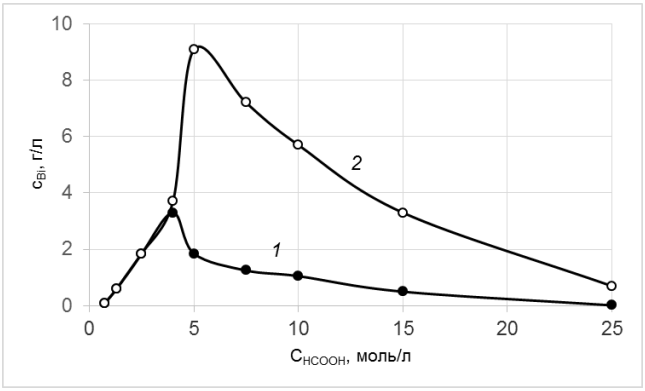


Рисунок 3 – Зависимость концентрации висмута в растворе от исходной концентрации муравьиной кислоты. Температура, °С: 22±2 (1), 55±2 (2)

При этом реакция окисления металлического висмута кислородом воздуха может быть представлена уравнением:

$$2Bi_{мет} + 3/2O_2 \rightarrow Bi_2O_3. \quad (4)$$

Предварительное окисление висмута позволяет получать хлорнокислые растворы, содержащие 1200 г/л висмута, азотнокислые – 500 г/л и солянокислые – 400 г/л. При использовании азотной кислоты удается сократить ее расход и устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота.

В работе [12] исследовано взаимодействие оксидов азота с растворами нитрата аммония и показано, что процесс протекает с дефиксацией связанного азота по реакциям:

$$2NO_2 + NH_4NO_3 \rightarrow 2HNO_3 + N_2\uparrow + H_2O \quad (5)$$
$$2NO + 3NH_4NO_3 \rightarrow 2HNO_3 + 3N_2\uparrow + 5H_2O \quad (6)$$

Растворение металлического висмута в азотной кислоте в присутствии нитрата аммония по реакции 7 позволяет устранить выделение токсичных оксидов азота в газовую фазу:

$$10Bi + 28HNO_3 + 20NH_4NO_3 \rightarrow 10Bi(NO_3)_3 + 19N_2\uparrow + 54H_2O. \quad (7)$$

При использовании смешанного растворителя, содержащего 6,0 моль/л азотной кислоты и 4,0 моль/л нитрата аммония, можно получать азотнокислые растворы с концентрацией висмута 450 г/л. При этом, в результате взаимодействия нитрата аммония и оксидов азота с образованием молекулярного азота N_2, удается сократить их выделение в атмосферу от 66,0 % до менее 0,01 %.

В таблице 1 приведены данные по растворению в азотной кислоте металлического висмута, оксида висмута, а также висмута в присутствии карбамида или нитрата аммония. Из таблицы видно, что при растворении висмута могут быть получены растворы, содержащие 370–410 г/л висмута, но содержание оксидов азота в газовой фазе составляет при этом 66–69%. В случае растворения технического оксида висмута, полученного в результате окисления висмута кислородом воздуха, концентрация висмута в растворе составляет 267 г/л, а содержание оксидов азота в газовой фазе менее 0,01 %. Из таблицы также видно, что при растворении висмута в присутствии 5% карбамида концентрация висмута в растворе составляет всего 282 г/л, а содержание оксидов азота в газовой фазе не превышает 0,01%. При этом не растворившийся осадок представляет собой как гранулы висмута, так и висмут нитрат основной. Из таблицы 1 также видно, что растворение металлического висмута в азотной кислоте в присутствии нитрата аммония при молярном отношении нитрата аммония к висмуту, равном 1,5–3,5, позволяет устранить выделение в газовую фазу оксидов азота и получать растворы, содержащие 415–447 г/л висмута. При этом в

качестве донора нитрата аммония могут быть использованы растворы нитрата аммония, получаемые в процессе гидролитической переработки азотнокислых растворов висмута.

Таблица 1 – Растворение металлического висмута марки Ви 1 и оксида висмута в азотной кислоте (14,3 моль/л) при температуре (70±5) °С в течение 4 ч

№ п/п	Условия растворения						Полученный раствор				
	V_{H2O}, мл	V_{HNO3}, мл	$HNO_{3\ исх.}$, моль/л	Bi, г	NH_4NO_3, г	$\frac{NH_4NO_3}{Bi}$	NO_2, %	V, мл	Bi, г/л	$HNO_{3\ равн.}$ моль/л	R, %
1.	130	70	5,0	70	–	–	–	185	238	0,83	64,1
2.	115	85	6,1	70	–	–	48,8	183	329	0,85	87,7
3.	100	100	7,15	80	–	–	66,0	183	372	0,92	86,7
4.	85	115	8,2	90	–	–	69,2	182	413	1,04	85,1
5.	100	100	7,15	90*	–	–	<0,01	194	267	0,60	75,4
6.	100	100	7,15	80**	–	–	<0,01	190	282	0,98	68,3
7.	100	100	7,15	90	25	0,74	2,8	186	397	0,85	83,6
8.	100	100	7,15	90	50	1,48	0,02	199	413	0,62	93,1
9.	100	100	7,15	90	70	2,07	0,01	205	415	0,62	96,4
10.	100	100	7,15	90	100	2,96	<0,01	215	447	0,60	98,0
11.	100	100	7,15	90	120	3,55	<0,01	220	441	0,60	98,8

Примечания. * висмут представляет собой оксид Bi_2O_3; ** висмут растворяли в присутствии 4,0 г карбамида.

2. Гидролитическая очистка азотнокислых растворов висмута

Соединения висмута обладают высокой склонностью к гидролизу с образованием малорастворимых основных солей. Последнее широко используется в аналитической химии висмута и перспективно для широкого использования в технологии его соединений высокой чистоты.

Процесс получения соединений висмута в настоящее время связан с переработкой азотнокислых растворов. При этом очистку висмута от примесных металлов (свинца, серебра, меди, железа, цинка и др.) осуществляют на стадии гидролиза при добавлении к висмутсодержащему раствору водного раствора аммиака или карбоната натрия до pH 1,5–2,0 [6]. Температура процесса составляет обычно (22±2) °С, Гидролитическая переработка висмутсодержащих азотнокислых растворов с получением соединений висмута высокой чистоты рассмотрена в монографии [3]. В процессе получения соединений висмута исходные растворы содержат 320–420 г/л висмута и 60–140 г/л свободной азотной кислоты. При осаждении висмута из данных растворов с помощью щелочных реагентов (аммиака, едкого натра, карбонатов натрия или аммония) степень извлечения висмута (*R*) в осадок существенно зависит от pH среды, температуры процесса и практически не зависит от природы щелочного реагента (рисунок 4).

С ростом pH степень извлечения висмута в осадок увеличивается и при pH 0,8–1 и температуре процесса 20–25 °С составляет 93–97 % (остаточная концентрация висмута в растворе 10–5 г/л). Повышение температуры процесса способствует тому, что количественное осаждение висмута достигается при меньших значениях pH. Так, при 60 °С в области pH 0,8–1,0 R составляет 97–99% (остаточная концентрация висмута в растворе 5–2 г/л). Увеличение pH раствора до 3 позволяет достичь практически полного (*R* = 99,99 %) осаждения висмута (остаточная концентрация висмута в растворе 0,030–0,015 г/л).

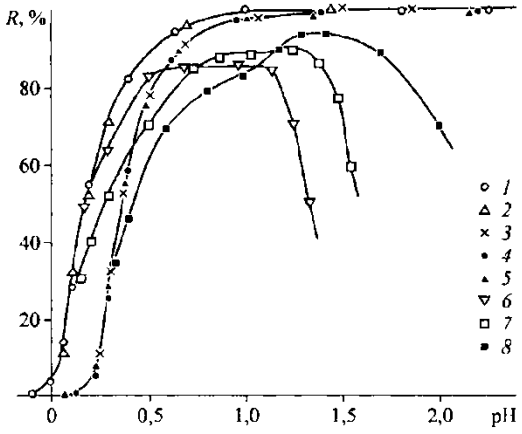


Рисунок 4 – Зависимость степени осаждения висмута из азотнокислых растворов от величины pH среды при добавлении щелочных реагентов и воды. Реагент: 1,3 – NH_3; 2,4 – Na_2CO_3; 5 – $(NH_4)_2CO_3$; 6–8 – вода. Температура процесса, °С: 3 – 5, 8 – 20; 1, 2, 7 – 60; 6 – 90

В случае осаждения висмута из азотнокислых растворов при разбавлении их водой значение степени осаждения проходит через максимум, но полного осаждения висмута достичь не удается даже при 200-кратном (pH 1,7) и более разбавлении растворов. При температуре процесса 20 °С в области pH 1,2–1,6 степень осаждения висмута максимальна и составляет 90–92 % (остаточная концентрация висмута в растворе 10–7 г/л). Наличие максимумов на кривой *R*–pH можно объяснить тем, что, наряду с образованием гексаядерного комплекса $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$, ответственного за образование основного нитрата, выделяющегося из раствора в виде осадка [13], при pH ≥ 1,7 наблюдается образование полиядерных комплексов $Bi_9(OH)_{20}^{7+}$, $Bi_9(OH)_{21}^{6+}$, $Bi_9(OH)_{22}^{5+}$ [14]. Концентрация комплексов при дальнейшем росте pH возрастает, что и снижает соответственно степень осаждения висмута в виде основного нитрата.

При повышении температуры процесса осаждение висмута при разбавлении растворов водой, так же, как и при добавлении щелочных реагентов, начинается при более низких значениях pH. Это вызвано тем, что комплексообразование висмута с нитрат-ионами протекает в основном по экзотермическим реакциям [15].

Исследования по влиянию природы щелочного реагента и температуры процесса на состав и чистоту продуктов гидролиза висмутсодержащих азотнокислых растворов позволили заключить, что требованиям чистоты отвечает продукт, полученный осаждением висмута из данных растворов при температуре не менее 50 °С с использованием в качестве щелочного реагента карбоната аммония. В работе [3] приведены значения коэффициентов очистки висмута от основных примесных металлов, из которой следует, что при добавлении воды к висмутсодержащим азотнокислым растворам удается достичь более эффективной очистки висмута, чем в случае использования растворов карбоната аммония.

Эффективная очистка висмута от металлов примесей обусловлена тем, что висмут при высокой концентрации в растворе в области pH 0–3 присутствует в виде наноразмерного полиядерного комплекса $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$ и при гидролизе висмут осаждается при температуре выше 50 °С в виде хорошо окристаллизованного основного нитрата состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$. При этом такие примесные металлы, как свинец, цинк, железо, медь, серебро, кадмий хорошо растворимы в слабо азотнокислых растворах и остаются в маточном растворе. Кроме того, при промывке водой имеет место перекристаллизация данного соединения с образованием основного нитрата состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ по реакции:

$$[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O + 2H_2O \rightarrow [Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O + H^+ + NO_3^-. \quad (8)$$

Это приводит к дополнительной очистке осадка от примесных металлов, захваченных в ходе осаждения.

Гидролиз при повышенной температуре (≥ 50 °С) позволяет получать легкофильтруемый осадок основного нитрата висмута и эффективно отделять его от раствора, содержащего примесные металлы. Полученный при этом основной нитрат висмута состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ представляет собой хорошо окристаллизованные сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим

размером единичного кристалла в базисной плоскости 10–20 мкм, а по толщине 2–5 мкм (рисунок 5, *а*). Необходимо отметить, что отстаивание растворов и фильтрация осадка, полученного при обычной температуре процесса (25±5) °С, протекают приблизительно в 5 раз медленнее. Это связано с тем, что кристаллическая структура основного нитрата висмута состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$, полученного в этих условиях, представляет собой ориентированные сростки пластинчатых (плоскопризматических) кристаллов с преобладающим размером в базисной плоскости кристаллов-индивидов 5–20 мкм, а по толщине порядка 0,1–0,3 мкм. Последнее способствует захвату большого количества раствора, содержащего примесные металлы, и соответственно снижает чистоту продукта. На стадии промывки продуктов гидролиза указанных составов азотнокислым раствором с pH ≥ 1 или водой имеет место перекристаллизация осадка с образованием $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$, представляющего собой удлиненные плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 10–50 мкм и толщиной порядка 1–5 мкм (рисунок 5, *б*). При этом в результате перекристаллизации удается осуществлять также дополнительную очистку висмута от веществ, захваченных в объеме микрокристаллов в ходе кристаллизации. Высокие значения коэффициентов очистки висмута от примесных металлов при гидролизе азотнокислых растворов делают возможным широко использовать процесс гидролиза для синтеза оксида, нитратов и других соединений висмута повышенной чистоты, используемых в технике и медицине.

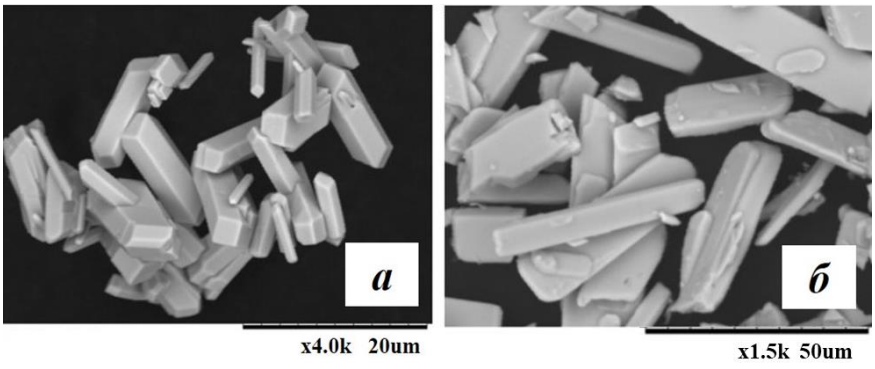


Рисунок 5 – Микрофотографии основных нитратов висмута составов $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ (*а*) и $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ (*б*)

В монографии [3] показано, что наиболее эффективная очистка висмута от примесных металлов имеет место при гидролизе висмутсодержащих азотнокислых растворов в результате добавления к ним воды при температуре процесса не менее 50 °С. Однако даже при 30-кратном их разбавлении водой степень осаждения висмута не превышает 90 %. Так, при добавлении висмутсодержащего раствора в предварительно нагретую до 70 °С дистиллированную воду при объемном отношении вода : висмутсодержащий раствор, равном 5 : 1, 9 : 1 и 14 : 1, степень извлечения висмута в осадок (*R*) составляет 68,2, 82,8 и 84,3 % соответственно. В связи с этим переработку висмутсодержащего азотнокислого раствора (380 г/л Bi, 110 г/л HNO_3) целесообразно проводить при температуре (60±3) °С, разбавляя висмутсодержащий раствор в 10 раз дистиллированной водой и промывая осадок раствором азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, нагретой до 60 °С. При этом концентрация висмута в маточном растворе составляет 5,8 г/л, в промывном – 0,92 г/л, а степень извлечения висмута в основной нитрат – 81,1 %. Следует отметить, что при нейтрализации смеси водным раствором аммиака до pH 1 степень извлечения висмута в осадок составляет 97,9 %, но при добавлении в систему щелочного реагента основной нитрат начинает сорбировать примесные металлы, что существенно снижает чистоту продукта. В связи с этим переработку висмутсодержащих азотнокислых растворов рекомендовано осуществлять в две стадии. На первой стадии проводят водный гидролиз раствора, а на второй – доосаждение висмута из маточного и

промывного растворов добавлением к ним водного раствора карбоната аммония до pH 1 при температуре (55±5) °С.

3. Висмут азотнокислый пятиводный

Висмут азотнокислый пятиводный находит широкое применение в химической промышленности при синтезе висмут-молибденовых и висмут-сурьмяных катализаторов, используемых для селективного окисления углеводородов, а также в медицине при получении висмутсодержащих фармакопейных препаратов, в парфюмерии и лакокрасочной промышленности. Данное соединение (молекулярная масса 485,071) представляет собой бесцветные триклинные кристаллы в форме призм, плотностью 2,800 г/см$^{-3}$ (25 °С).

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ обычно получают из металлического висмута, который растворяют в азотной кислоте с последующим упариванием раствора до плотности 1,9 г/см^3 и охлаждением [6, 8]. Растворение металла в азотной кислоте протекает согласно уравнению 1. Основным недостатком данного способа является выделение в атмосферу токсичных оксидов азота, как на стадии получения висмутсодержащего раствора, так и при его упаривании. С экологической точки зрения более целесообразно получать нитрат висмута безупарочным способом по реакции взаимодействия оксида или основного нитрата висмута с концентрированными растворами азотной кислоты.

На рисунке 1 приведены данные по взаимодействию висмута оксида с растворами азотной кислоты. Кривая растворимости в системе Bi_2O_3–H_2O–HNO_3 при обычной температуре характеризуется двумя областями кристаллизации. При недостатке кислоты степень перехода висмута в раствор ограничена его гидролизом с образованием осадка висмута нитрата основного, а при избытке кислоты – образованием осадка висмута азотнокислого пятиводного. Согласно данным РФА восходящая ветвь отвечает кристаллизации висмута нитрата основного состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$, а нисходящая ветвь соответствует кристаллизации висмута азотнокислого состава $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Исходя из данных рисунка 1 получение висмута азотнокислого пятиводного возможно при обычной температуре процесса в результате взаимодействия оксида висмута с концентрированными растворами азотной кислоты. Он может быть получен также из концентрированных растворов висмута (~ 620 г/л), полученных в результате растворения оксида висмута в концентрированных растворах азотной кислоты (12,0–15,0 моль/л) при температуре 60–70 °С, с последующим охлаждением.

Основными примесными металлами в металлическом висмуте марки Ви1 являются свинец (не более 1,8 %), серебро (не более $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ %) и медь (не более $1 \cdot 10^{-1}$ %). При получении из него висмута азотнокислого пятиводного содержание свинца в продукте составляет не менее $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ %, а серебра и меди $6 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ % соответственно. Высокое содержание свинца в продукте обусловлено тем, что свинец так же, как и висмут, кристаллизуется в концентрированных растворах азотной кислоты с образованием соединения состава $Pb(NO_3)_2$, что препятствует эффективной очистке висмута от свинца. В связи с этим для получения висмута азотнокислого пятиводного реактивной чистоты из металлического висмута следует использовать металл с содержанием свинца не более 0,010 %.

Из исследований, приведенных в разделе 2, следует, что гидролитическая переработка азотнокислых растворов позволяет эффективно очищать висмут от примесных металлов, в том числе и от свинца. Из таблицы 2 видно, что в результате проведения очистки висмута от примесных металлов осаждением его из азотнокислых растворов при температуре 50–70 °С в виде соединения состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ с последующей обработкой концентрированными растворами азотной кислоты может быть получен висмут азотнокислый пятиводный высокой чистоты.

Таблица 2 –Взаимодействие $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ (II) с растворами азотной кислоты различной концентрации. Навеска исходного образца основного нитрата висмута – 100 г, исходный объем раствора азотной кислоты – 100 мл, время обработки - 2 ч

№ опыта	$[HNO_3]$ исх., *M*	*t*,^{0}C	$[HNO_3]$ равн., *M*	[Bi], г/л	$V_{р\text{-}ра}$, мл	Тип соединения	% Bi в осадке
1	2	*3*	4	5	6	7	8
1	0,10	22	0,102	0,49	64,0	II, I	99,96
2	0,20	22	0,199	1,76	63,0	II, I	99,84
3	0,50	22	0,360	9,55	64,5	II, I	99,13
4	1,0	22	0,505	32,8	65,0	II, I	96,98
5	2,0	22	0,71	109,3	69,2	II, I	89,29
6	4,0	22	0,85	318,3	86,3	III	61,10
7	6,0	22	0,94	471,2	96,0	III	35,93
8	7,0	22	0,96	503,5	99,0	III	29,40
9	8,0	22	0,98	568,1	98,0	III, *	21,14
10	9,0	22	1,68	526,1	80,9	*	39,72
11	10,0	22	2,84	452,3	71,3	*	54,32
12	12,0	22	6,06	286,4	60,5	*	75,54
13	13,0	22	7,60	258,6	52,4	*	80,81
14	13,0	25	7,56	265,3	52,5	*	80,27
15	13,0	30	7,42	332,2	53,8	*	74,69
16	13,0	15	7,63	132,5	35,2	*	93,4
17	13,0	10	7,65	121,2	14,1	*	97,6
18	14,0	22	10,60	165,8	43,8	*	89,71
19	17,0	22	12,55	173,2	62,0	*	84,79

Примечание: I - $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$; III - $[Bi_6(H_2O)(NO_3)O_4(OH)_4](NO_3)_5$; * - $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

Показано, что висмут азотнокислый пятиводный высокой чистоты может быть получен, минуя стадию упаривания висмутсодержащего азотнокислого раствора в результате обработки висмута нитрата основного состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ концентрированными растворами азотной кислоты. При взаимодействии с относительно концентрированными (4–7 моль/л) растворами кислоты исходный оксогидроксонитрат переходит в соединение состава $[Bi_6(H_2O)(NO_3)O_4(OH)_4](NO_3)_5$, и при дальнейшем увеличении исходной концентрации азотной кислоты (9,0 моль/л и выше) образуется висмут нитрат пятиводный состава $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Взаимодействие висмута нитрата основного состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ с азотной кислотой с получением висмута азотнокислого пятиводного можно описать реакцией:

$$[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O + 12HNO_3 \rightarrow 6Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 4H_2O. \quad (9)$$

Процесс получения висмута азотнокислого пятиводного высокой чистоты из висмута нитрата основного осуществляли следующим образом. В чашу из коррозионно-стойкой стали с механической мешалкой заливали 100 л азотной кислоты с концентрацией 13,9 моль/л, при перемешивании загружали постепенно 100 кг висмута нитрата основного и проводили обработку в течение 1 ч. При этом имеет место разогрев реакционной смеси до температуры (40±5) °С, что способствует полному переводу исходного висмута нитрата основного в висмут азотнокислый пятиводный. После охлаждения смеси до 20 °С с помощью вакуума производили забор маточного раствора, а влажные кристаллы переносили на центрифугу. Отжатые на центрифуге кристаллы сушили при температуре 55±5 °С. Полученный продукт состава $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ содержал, %: барий – < $1 \cdot 10^{-4}$, ванадий – < $1 \cdot 10^{-6}$, вольфрам – < $1 \cdot 10^{-4}$, железо – < $5 \cdot 10^{-5}$, кальций – < $1 \cdot 10^{-4}$, кобальт – < $2 \cdot 10^{-5}$, магний – < $5 \cdot 10^{-5}$, марганец – < $5 \cdot 10^{-6}$, медь – < $5 \cdot 10^{-5}$, молибден – < $4 \cdot 10^{-5}$, натрий – < $1 \cdot 10^{-4}$, никель – < $4 \cdot 10^{-5}$, свинец – < $1 \cdot 10^{-4}$, титан – < $3 \cdot 10^{-5}$, хром – < $1 \cdot 10^{-5}$, цинк – < $5 \cdot 10^{-5}$. Маточный раствор с

концентрацией висмута 162 г/л и свободной азотной кислоты 10,8 моль/л укрепляли концентрированной азотной кислотой и использовали при следующей обработке висмута нитрата основного. Прямое извлечение висмута в конечный продукт составляет 85,2 %.

4. Висмут азотнокислый основной

Висмут азотнокислый основной применяется в медицине для приготовления препаратов Викалин и Викаир, которые используются при лечении желудочно-кишечных заболеваний. Его применяют также при синтезе салицилата (Бисантол, Десмол), галлата (Дерматол) и трибромфенолята (Ксероформ) висмута – соединений, которые являются основными компонентами присыпок, мазей, паст при лечении кожных заболеваний. Висмут азотнокислый основной находит также широкое применение в промышленности для синтеза оксида висмута реактивной чистоты.

Кристаллическая структура данного соединения исследована Лазарини и она состоит из нитрат-ионов, молекул воды и поликатионов, в которых две клеткоподобные группы $[Bi_6O_5(OH)_3]^{5+}$ соединены через центр симметрии двумя мостиковыми атомами О, а соединение имеет состав $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ [16]. Молекулярная масса соединения составляет 1748,97, а массовая доля оксида висмута 79,93 %.

В работе [17] приведены результаты промышленных испытаний способа получения висмута нитрата основного фармакопейного состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ с содержанием примесных металлов менее $1 \cdot 10^{-3}$ % из металлического висмута марки Ви1 (98 % висмута). Исходные висмутсодержащие растворы (380 г/л висмута, 110 г/л свободной азотной кислоты) получали растворением 685 кг технического оксида висмута в азотной кислоте с концентрацией 7,0 моль/л при перемешивании в реакторе из коррозионностойкой стали емкостью 2,0 $м^3$.

Получено 330 кг висмута субнитрата, содержащего (в %): окись висмута – 79,89; свинец – 0,0006; цинк – 0,0001; железо – 0,0005; сурьма – < 0,0001; медь – 0,0003; серебро – 0,0003; мышьяк – < 0,0001; кадмий – < 0,00005; теллур – < 0,0001; кальций – 0,0004; магний – 0,0004; натрий – 0,0003; хлориды – < 0,001; соли аммония – < 0,002; карбонаты – < 0,003; сульфаты – < 0,005, что соответствует требованиям ФСП 42-0587612404. Прямое извлечение висмута в продукт из металлического висмута составляет 94,6 %, удельная поверхность полученного основного нитрата равна 0,58 $м^2/г$, а насыпная плотность 1,55 $г/см^3$.

Висмут нитрат основной состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ используется в медицине (ФС.2.2.0052) для получения лекарственных средств и в технике (ТУ 2624-272-05785359-99) для получения висмутсодержащих оксидных материалов. Соединение представляет собой удлиненно-призматические хорошо ограненные кристаллы длиной от 10 до 50 мкм и в поперечном сечении от 1х1 до 5х5 мкм (рисунок 5, б); растворимость его в воде составляет 600-900 мкг/мл, что затрудняет использование данного соединения в виде мазей и присыпки для лечения воспалительных заболеваний кожи, а высокое содержание токсичных нитрат-ионов (17,38 %) усложняет его использование в противоязвенных лекарственных средствах Викалин и Викаир. В связи с этим практический интерес представляет получение мелкокристаллического висмута нитрата основного, не растворимого в воде и с меньшим содержанием токсичных нитрат ионов.

В работе [18] исследовано взаимодействие висмута нитрата основного состава $Bi_6O_5(OH)_3(NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ с водным раствором аммиака и показано, что в области pH 8,5 – 11 образуется мелкокристаллический висмут нитрат основной состава $Bi_6O_7(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Практический интерес для техники и медицины представляет получение мелкокристаллического висмута нитрата основного с меньшим содержанием нитрат-ионов и нерастворимого в воде.

Укрупненные лабораторные исследования проводили следующим образом: 1,0 кг висмута оксида состава Bi_2O_3 (квалификации «хч», содержащего 89,3% висмута (ГОСТ10216-75), обрабатывали при перемешивании 2,50 л раствора азотной кислоты с концентрацией 7,0 моль/л в течение 3 ч. Раствор фильтровали и получали 2,44 л

раствора с концентрацией висмута 360 г/л и азотной кислоты 1,0 моль/л. Добавляли данный раствор при перемешивании в водный раствор аммиака объемом 15 л и с концентрацией 2 моль/л до pH смеси 11,0. Перемешивали смесь в течение 1 ч поддерживая значение pH смеси 11,0 добавлением водного раствора аммиака и давали отстой в течение 2 ч. Осадок отфильтровывали и обрабатывали в течение 2 ч дистиллированной водой объемом 8,0 л при температуре 95 °С и двукратно 8,0 л дистиллированной воды нагретой до 60 °С. Промытый осадок висмута нитрата основного сушили на противне из нержавеющей стали при температуре 100 ºС в течение 4 ч. Получено 1,06 кг висмута нитрата основного состава $Bi_6O_7(OH)_2(NO_3)_2$. Нерастворимый остаток висмута в количестве 17 г направляли на стадию растворения следующей партии висмута, а маточный и промывные растворы, содержащие соответственно 2,8 и 1,6 мкг/мл висмута, – на стадию получения аммонийной селитры. Прямое извлечение висмута в продукт из висмута оксида составляет 98,0%. Полученный висмут нитрат основной имеет состав $Bi_6O_7(OH)_2(NO_3)_2$, содержит 91,7% висмута оксида и 8,14% нитрат ионов, его растворимость в воде составляет 0,59 мкг/мл, удельная поверхность 9,2 $м^2/г$, а насыпная плотность 0,38 $г/см^3$. Для сравнения висмут нитрат основной состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O$ содержит 80,75% висмута оксида и 17,38% нитрат-ионов, его растворимость в воде составляет 760 мкг/мл, удельная поверхность 0,58 $м^2/г$, а насыпная плотность 1,55 $г/см^3$.

По данным электронной микроскопии (рисунок 6) частицы образцов основных нитратов висмута составов $Bi_6O_7(OH)_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$ и $Bi_6O_7(OH)_2(NO_3)_2$ являются мелкокристаллическими. Для сравнения на рисунке 5, б приведена электронная микрофотография висмута нитрата основного состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O$. Исходя из данных электронной микроскопии и химического анализа, полученные образцы основных нитратов висмута составов $Bi_6O_7(OH)_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$ и $Bi_6O_7(OH)_2(NO_3)_2$ являются мелкокристаллическими, нерастворимы в воде и содержат меньше токсичных нитрат-ионов.

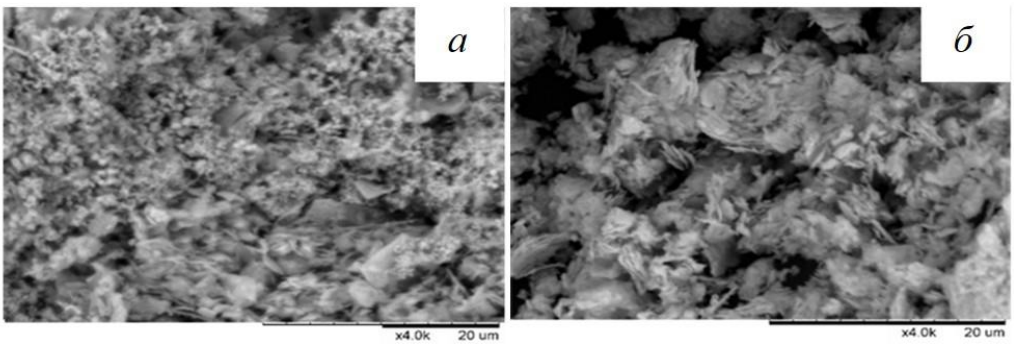


Рисунок 6 – Электронные микрофотографии образцов основных нитратов висмута состава $[Bi_6O_7(OH)_2](NO_3)_2{\cdot}2H_2O$ (*а*) и $[Bi_6O_7(OH)_2](NO_3)$ (*б*)

5. Реакции твердый висмут нитрат основной – раствор в синтезе соединений висмута

Приведенные в разделе 2 результаты исследований по гидролитической очистке висмутсодержащих азотнокислых растворов разбавлением их водой свидетельствуют об эффективной очистке висмута от примесных металлов с получением висмута нитратов основных составов $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6{\cdot}H_2O$ и $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O$ высокой чистоты. Реакции взаимодействия твердого висмута нитрата основного с растворами азотной кислоты использованы нами, как показано выше, при разработке безупарочного способа получения висмута нитрата пятиводного. И данные реакции могут быть использованы также при получении других соединений висмута высокой чистоты для техники и медицины.

Так, наряду с оксогидроксонитратом висмута в качестве фармакопейного препарата широко используется оксокарбонат висмута, который проявляет антибактериальные свойства в отношении бактерии *Helicobacter pylori*, оказывающей гастропатогенное действие. С целью получения оксокарбоната висмута с высокой

чистотой и удельной поверхностью исследован процесс обработки висмута нитрата основного состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ водным раствором карбоната аммония. При этом имеет место образование оксокарбоната висмута состава $(BiO)_2CO_3$ по реакции:

$$[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O + 3(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 3(BiO)_2CO_3 + 6NH_4NO_3 + 3H_2O. \quad (10)$$

На рисунке 7 приведены электронные микрофотографии образцов моногидрата нитрата оксогидроксовисмута, тригидрата нитрата оксогидроксовисмута, а также оксокарбонатов и цитратов висмута, полученных из данных оксогидроксонитратов. Получаемый при этом оксокарбонат представляет собой агрегаты размером до 10 мкм, состоящие из сферических частиц размерами порядка 1–2 мкм. В свою очередь сферические частицы состоят из тонких пластинчатых кристаллов (рисунок 7, ***в***). Оксокарбонат висмута получали в результате обработки оксогидроксонитрата раствором карбоната аммония при pH 8 и температуре 22 °С в течение 2 ч, промывали его двукратно дистиллированной водой и сушили при 70 °С. Полученный в результате укрупненных испытаний оксокарбонат висмута содержал (в %): 81,9 висмута, $8 \cdot 10^{-5}$ свинца, $1 \cdot 10^{-5}$ серебра, $1 \cdot 10^{-5}$ меди, $3 \cdot 10^{-5}$ железа, $< 1 \cdot 10^{-5}$ мышьяка, $< 1 \cdot 10^{-5}$ кадмия, $4 \cdot 10^{-5}$ цинка, 0,036 нитрат-ионов, что соответствует требованиям USP 40 для оксокарбоната висмута фармакопейного. Удельная поверхность продукта составляет 8,4 $м^2/г$.

Реакции твердый висмут нитрат основной – раствор карбоновой кислоты использованы нами при получении соединений висмута для медицины. Так, предложено получать цитрат висмута обработкой висмута нитрата основного водным раствором лимонной кислоты. Висмут цитрат получен в результате обработки висмута нитрата основного состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ водным раствором лимонной кислоты при массовом отношении жидкое : твердое (Ж : Т), равном 2,3, и температуре (22±2) °С, а также при обработке соединения состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ водным раствором лимонной кислоты при Ж : Т, равном 10.4, при pH 0,1–0,3 и температуре процесса (22±2) °С [4]. Удельная поверхность цитратов висмута в первом случае равна 1,79 $м^2/г$, а во втором – 2,49 $м^2/г$, и они представляют собой агрегаты размерами 10–15 мкм, состоящие из чешуйчатых частиц с размерами порядка 1–3 мкм (рисунок 7, ***д***, ***е*** соответственно).

В работе [4] показана целесообразность получения висмута галловокислого основного высокой чистоты, используемого в медицине в виде препарата «Дерматол», взаимодействием соединения состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ с водными растворами галловой кислоты. Синтез осуществляли при молярном отношении галлат-ионов к висмуту, равном 1,0–1,1, концентрации азотной кислоты в растворе 0,5–1,0 моль/л и температуре процесса 20–70 °С.

Висмут салицилат основной состава $Bi(C_7H_5O_3)O$ широко используется в медицине при изготовлении антидиарейного препарата «Десмол» (США). В монографии [4] показана возможность синтеза данного соединения высокой чистоты взаимодействием оксогидроксонитрата состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ с водным раствором салициловой кислоты при молярном соотношении салициловой кислоты к висмуту, равном 1,0–1,2, pH раствора 0,9–3,0 и температуре процесса 70 °С.

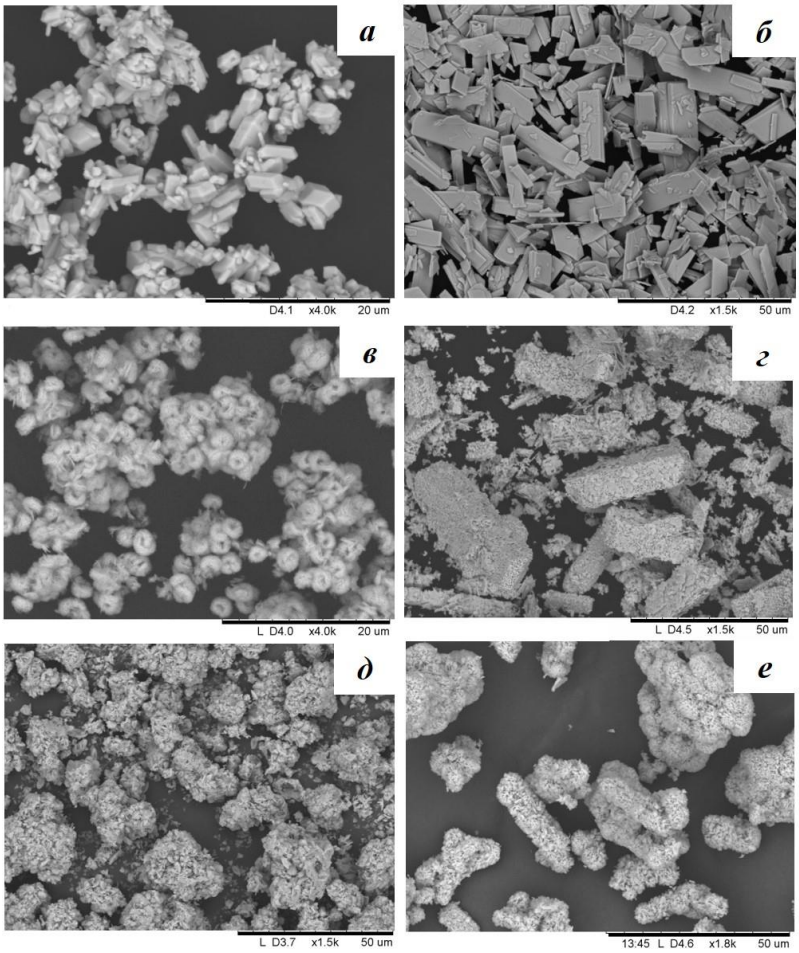


Рисунок 7 – Электронные микрофотографии образцов моногидрата нитрата оксогидроксовисмута (*а*), тригидрата нитрата оксогидроксовисмута (*б*), а также оксокарбонатов (*в, г*) и цитратов (*д, е*) висмута, полученных из данных оксогидроксонитратов, соответственно

6. Получение оксида висмута

Висмут осаждается из азотнокислых растворов при температуре процесса (60±3) °С и pH 1 в виде хорошо окристаллизованного оксогидроксонитрата состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$. На стадии промывки осадка раствором азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л при температуре 60 °С он сохраняет свой состав, а при двукратной промывке осадка дистиллированной водой он полностью переходит в результате гидролиза в оксогидроксонитрат состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ Прокаливанием данного оксогидроксонитрата висмута при температуре (620±20) °С получен оксид висмута моноклинной модификации (PDF № 14-699). Частицы оксида висмута представляют собой сростки оплавленных зерен размером 10–30 мкм (рисунок 8, а). Размер зерен, составляющих сростки, - 2–6 мкм. Для них характерны сглаженные ребра и углы. Области плотного срастания зерен перемежаются пустотами сложной конфигурации с размером в десятки микрон.

В результате прокаливания висмута нитрата основного при температуре (620±20) °С получен оксид висмута с массовой долей основного вещества 99,6 % с содержанием примесей (в %): азот – $< 5 \cdot 10^{-3}$; сульфаты – $< 5 \cdot 10^{-3}$; хлориды – $< 1 \cdot 10^{-3}$; барий – $< 3 \cdot 10^{-4}$; ванадий - $< 1 \cdot 10^{-6}$; вольфрам – $< 1 \cdot 10^{-4}$; железо – $< 1 \cdot 10^{-5}$; кальций – $< 1 \cdot 10^{-3}$; кобальт – $< 3 \cdot 10^{-4}$; магний - $< 5 \cdot 10^{-4}$; марганец – $< 2 \cdot 10^{-5}$; медь - $< 1 \cdot 10^{-5}$; молибден – $< 1 \cdot 10^{-4}$; натрий – $< 1 \cdot 10^{-3}$; никель - $< 1 \cdot 10^{-5}$; свинец – $< 5 \cdot 10^{-6}$; серебро – $< 1 \cdot 10^{-5}$; титан – $< 3 \cdot 10^{-4}$, что соответствует требованиям ТУ 6-091853-77 для квалификации «осч 13-3». Удельная поверхность оксида висмута 0,52 $м^2/г$, а насыпная плотность 1,90 $г/см^3$.

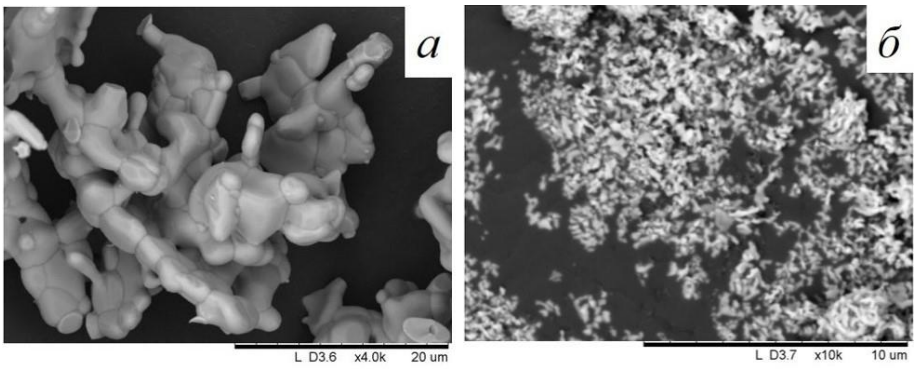


Рисунок 8 – Электронные микрофотографии оксидов висмута, полученных термическим разложением висмута нитрата основного (*а*) и висмута карбоната основного (*б*)

С целью получения мелкокристаллического оксида висмута и устранения выделения в газовую фазу оксидов азота на стадии прокаливания основного нитрата рассмотрен вариант предварительного его перевода в основной карбонат в результате обработки раствором карбоната аммония при молярном отношении карбоната аммония к основному нитрату висмута, равном 0,55. В результате обработки оксогидроксонитрата висмута состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ раствором карбоната аммония при pH ≥ 8 имеет место замещение нитрат-ионов на карбонат-ионы с образованием основного карбоната состава $(BiO)_2CO_3$ (PDF № 84-1752) по реакции

$$[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O + 3(NH_4)_2CO_3 \rightarrow \quad (11)$$
$$\rightarrow 3(BiO)_2CO_3 + 6NH_4NO_3 + NH_4OH + 3H_2O.$$

В результате прокаливания основного карбоната при (380±20) °С в течение 5 ч получен оксид висмута квалификации «хч», представляющий собой оплавленные частицы размером 0,5–0,7 мкм (рисунок 8, б). Удельная поверхность оксида висмута в данном случае равна 4,40 $м^2/г$, а насыпная плотность 0,85 $г/см^3$.

7. Получение металлического висмута высокой чистоты

В процессе гидролитической переработки металлического висмута марки Ви1 получают оксид висмута квалификации «осч». Представляет практический интерес получение металлического висмута высокой чистоты восстановлением оксида висмута в расплаве гидроксида натрия, содержащем серу. Проведенные исследования свидетельствуют (таблица 3), что восстановление оксида висмута в расплаве гидроксида натрия в присутствии серы позволяет получать металлический висмут высокой чистоты. Из таблицы 2 видно, что высокие показатели по восстановлению оксида имеют место при весовом отношении гидроксида натрия и висмута в оксиде равном 0,8–1,6, серы и висмута 0,2–0,5. При увеличении соотношения гидроксида натрия и висмута более 1,5 имеет место рост концентрации висмута в шлаке, что соответственно снижает степень извлечения.

Полученный в результате переработки 1,0 кг висмута марки Ви1 оксид висмута квалификации «осч» в количестве 893 г загружали при перемешивании при температуре 400 °С в предварительно расплавленный и обезвоженный гидроксид натрия (1,17 кг), содержащий 180 г серы и проводили восстановление висмута при температуре 500 °С в течение 30 мин (соотношение оксид висмута : гидроксид натрия : сера составляет 1 : 1,31 : 0,20). Получено 785 г висмута, содержащего (в %): свинец – < $5 \cdot 10^{-6}$; цинк – < $1 \cdot 10^{-5}$; железо – <$1 \cdot 10^{-5}$; сурьма – < $5 \cdot 10^{-6}$; медь – < $1 \cdot 10^{-5}$; серебро – < $1 \cdot 10^{-5}$; мышьяк – < $1 \cdot 10^{-5}$; кадмий – < $1 \cdot 10^{-6}$. Прямое извлечение висмута в продукт из оксида висмута составляет 98,6%.

Таблица 3 – Результаты плавки оксида висмута

Загружено, г					Получено висмута, г	Извлечено висмута, %
Оксид	Гидроксид натрия	NaOH/Bi	Сера	S/Bi		
153	200	1,46	20	0,15	39,1	31,0
153	200	1,46	30	0,22	124,5	98,8
153	200	1,46	40	0,29	125,0	99,2
153	200	1,46	50	0,36	125,5	99,6
153	200	1,46	70	0,51	125,8	99,8
153*	80	0,58	30	0,22	91,4	72,7
153	120	0,88	30	0,22	123,2	97,8
153	160	1,17	30	0,22	124,2	98,6
153	200	1,46	30	0,22	124,5	98,8
153	240	1,75	30	0,22	120,0	95,2
153	300	2,19	30	0,22	99,4	78,9
153	480	3,50	80	0,58	74,1	58,8
153	600	4,38	100	0,73	44,1	35,0
383	500	1,46	75	0,22	310,9	98,7

Примечание: * - шлак очень густой

8. Гидрометаллургическая переработка свинца висмутистого с получением соединений висмута и свинца высокой чистоты

Соединения свинца и висмута широко используются в различных областях современной техники. Исходным сырьем для их получения являются чистые металлы: свинец марки С2 (не менее 99% Pb) и висмут марки Ви1 (не менее 98% Bi).

При производстве свинца по схеме: агломерация – шахтная плавка – рафинирование висмут концентрируется в свинце. В процессе рафинирования чернового свинца на стадии выделения из него висмута получают полупродукт – свинец висмутистый, который содержит 8–15% висмута и является основным продуктом при получении висмута [19]. Свинец висмутистый получают также при пирометаллургической переработке медных, вольфрам-молибденовых и оловянных концентратов [5, 20]. Следует отметить, что висмут по своим химическим свойствам – самый близкий к свинцу элемент, и, в связи с этим, очистка висмута от свинца – сложная задача.

Свинец висмутистый перерабатывают обычно электролизом в кремнефтористоводородном электролите либо с использованием электролита на основе хлоридов $PbCl_2 – ZnCl_2 – KCl – NaCl$. Недостатками данных способов является необходимость использования сложного аппаратурного оформления процесса электролиза, использование агрессивных растворов, расплавов солей и щелочей, а также получение свинца и висмута в виде черновых металлов, что требует дальнейшей сложной очистки их от примесных металлов.

Укрупненные лабораторные испытания по гидрометаллургической переработке свинцово висмутового сплава проводили следующим образом: в реактор из нержавеющей стали емкостью 20 л заливали 12,0 л азотной кислоты с концентрацией 4,2 моль/л и добавленными в нее 150 г карбамида. Нагревали раствор до 60 °С, добавляли к нему при перемешивании 3,0 кг свинцово висмутового сплава в виде гранул и проводили выщелачивание свинца в течение 4 ч при 70–75 °С. К полученному раствору, содержащему 230,0 г/л свинца, 19,75 г/л висмута и 0,56 моль/л азотной кислоты, добавляли при перемешивании 277 г карбоната свинца со стадии переработки маточного раствора до установления pH раствора 2,0–3,0 и перемешивали раствор 1 ч при 60°С. Осадок, содержащий висмут отфильтровывали, промывали на фильтре 1,0 л дистиллированной воды нагретой до 60 °С и направляли промывной раствор, содержащий 24,8 г/л свинца и 0,015 г/л висмута на стадию растворения сплава.

Раствор (11,4 л), содержащий 260,7 г/л свинца и 0,003 г/л висмута упаривали до объема 740 мл при pH 2,0–2,3, который создавали добавлением раствора азотной кислоты. Кристаллы азотнокислого свинца отфильтровывали и сушили при 80 °С.

Маточный раствор в количестве 740 мл, содержащий 290 г/л свинца и 0,003 г/л висмута разбавляли в 4 раза дистиллированной водой, добавляли к раствору при перемешивании и 22 °С раствор карбоната аммония до pH 7–8 и перемешивали раствор в течение 1 ч. Осадок карбоната свинца отфильтровывали и сушили при 100 °С. Получено 277 г карбоната свинца и его направляли на стадию корректировки свинецсодержащего раствора. Маточный раствор, содержащий нитрат аммония, а также 0,001 г/л свинца и менее 0,001 г/л висмута направляли на стадию упаривания для получения аммонийной селитры.

Осадок в количестве 330 г с содержанием висмута 71,7% и свинца – 0,11% обрабатывали при перемешивании раствором, содержащим 750 мл азотной кислоты с концентрацией 6,0 моль/л при температуре 60–70 °С в течение 2 ч. Раствор фильтровали и 700 мл раствора, содержащего 338 г/л висмута и 75 г/л азотной кислоты, разбавляли в два раза дистиллированной водой. Очистку висмута от примесных металлов осуществляли путем добавления к раствору при перемешивании раствора карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/л до pH раствора 0,9 при температуре 55 °С. Маточный раствор в количестве 2,1 л с концентрацией висмута 4,8 г/л отделяли от висмутсодержащего осадка декантацией, осаждали из раствора висмут при pH 3 и направляли осадок на стадию растворения висмута, а свинецсодержащий раствор – на стадию осаждения карбоната свинца.

Осадок висмута нитрата основного промывали однократно 1,0 л раствора азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л и двукратно дистиллированной водой при температуре 60 °С, переносили осадок на противень из нержавеющей стали и сушили при температуре 100 °С в течение 4 ч.

В ходе проведения укрупненных лабораторных испытаний получено 4,32 кг свинца азотнокислого (нитрата) с массовой долей основного вещества не менее 99,5%, массовой долей нерастворимых в воде веществ не более 0,005% и хлоридов не более 0,0005%, с содержанием примесных металлов (в %): железа – 0,0002; меди – 0,0001; магния – 0,0006; суммы калия и натрия – менее 0,004; кальция – 0,0008; висмута – 0,0005; серебра – 0,0001, что соответствует требованиям ГОСТ 4236-77 для квалификации «хч». Прямое извлечение свинца в продукт из свинцово-висмутистого сплава составляет 97,8%.

Полученный висмут нитрат основной в количестве 312 г содержал (в %): окись висмута – 81,30,1; свинец – 0,0008; цинк – < 0,00004; железо – 0,0005; сурьма – < 0,00005; медь – 0,0001; серебро – 0,0004; мышьяк – < 0,00005; кадмий – < 0,000001; теллур – < 0,000005; кальций – 0,0003; магний – 0,0004; натрий – 0,0008; хлориды – < 0,003, что соответствует требованиям ТУ 2624-272-05785359-99 для квалификации «хч».

Прямое извлечение висмута в продукт из свинцово-висмутистого сплава с получением висмута нитрата основного квалификации «хч» составляет 94,5%.

В результате прокаливания висмута нитрата основного при 650°С получен оксид висмута с массовой долей основного вещества 99,6 % и с содержанием примесей (в %): азот – < 0,005; сульфаты -< 0,005; хлориды -<0,001; железо – 0,0009; кальций – 0,0006; магний – 0,0006; натрий – 0,0005; медь – 0,0005; свинец – 0,0008; серебро – 0,0006, что соответствует требованиям ГОСТ 10216-75 для квалификации «хч».

В работе исследован также процесс получения купрата висмута по реакции взаимодействия основного нитрата висмута с растворами нитрата меди. Так, при обработке 100 г основного нитрата состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ 100 мл раствора, содержащего 109,1 г/л меди при температуре 70°С и равновесной концентрации гидроксида натрия в растворе не менее 0,25 моль/л получен купрат состава Bi_2CuO_4 высокой чистоты и реакционной способности. При этом удельная поверхность продукта составляет 14,1 $м^2/г$, а насыпная плотность 1,98 $г/см^3$.

Заключение

Показано, что растворение металлического висмута в азотной кислоте в присутствии нитрата аммония при молярном отношении нитрата аммония к висмуту, равному 1,5–3,5 и температуре (70±5) °С, позволяет устранить выделение оксидов азота в газовую фазу и получать раствор с высокой концентрацией по висмуту.

Эффективную гидролитическую очистку висмутсодержащих азотнокислых растворов следует проводить путем водного гидролиза с осаждением висмута в виде оксогидроксонитрата состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ с последующим его переводом в соединение состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ при обработке водой. Установлено, что гидролитическую переработку висмутсодержащего азотнокислого раствора с целью очистки висмута от примесных металлов целесообразно проводить в две стадии. На первой стадии проводить водный гидролиз висмутсодержащего раствора добавлением раствора азотнокислого висмута в нагретую до 60 °С воду при объемном отношении воды и висмутсодержащего раствора 9 : 1, а на второй – доосаждать висмут из раствора после водного гидролиза добавлением к нему раствора карбоната аммония до pH 1 при температуре (55±5) °С.

Показано, что гидролитическая переработка азотнокислых растворов висмута позволяет получать висмут нитрат основной, висмут нитрат пятиводный и оксид висмута квалификации «осч», а также металлический висмут высокой чистоты в результате восстановления оксида висмута в расплаве гидроксида натрия, содержащем серу при температуре 500 °С и при соотношении оксид висмута : гидроксид натрия : сера равном 1 : 1,31 : 0,20.

Показана целесообразность получения соединений висмута высокой чистоты в результате взаимодействия висмута нитрата основного составов $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ или $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ с растворами различных неорганических или органических кислот. Установлено, что висмута нитраты основные данных составов могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения цитрата, основного галлата, оксид-салицилата, азотнокислого пятиводного и оксокарбоната висмута в результате их обработки растворами лимонной, галловой, винной, салициловой, азотной кислот или карбонатом аммония соответственно.

Показана целесообразность гидрометаллургического разделения свинца и висмута при переработке висмутистого свинца путем его растворения в азотной кислоте и осаждением висмута из раствора добавлением карбоната свинца до pH 2.0–3.0. Свинец азотнокислый состава $Pb(NO_3)_2$ квалификации «хч» получают упариванием свинецсодержащего раствора. Висмут нитрат основной состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ квалификации «хч» получают растворением висмутсодержащего осадка в азотной кислоте и его очисткой от примесных металлов добавлением к раствору карбоната аммония до pH 0.9 при температуре 55 °С.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (рег. № НИОКТР 121032500064-8).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated By China during Forecast Period 2016-2024. Persistence Market Research. July, 2016.

2. CMI Consulting LLC. Global Bismuth Market 2023–2032. URL: https://www.custommarketinsights.com/report/global-bismuth-market/ (дата обращения: 21.03.2024)

3. Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов Химия висмутовых соединений и материалов. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2001 г.

4. Ю.М. Юхин, Е.С. Коледова, О.А. Логутенко Висмут и его соединения в медицине. М.: РАН, 2022 г.

5. И.Р. Полывянный, А.Д. Абланов, С.А. Батырбекова Висмут. Алма-Ата: АН КазССР, Ин-т металлургии и обогащения, 1989 г.

6. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974 г.

7. Ю.М. Юхин, К.В. Мищенко, А.С. Даминов // ТОХТ. 2017. Т. 51. № 4. С. 470.

8. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 2 / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985 г.

9. А.И. Бусев Аналитическая химия висмута. М.: Изд-во АН СССР, 1953 г.

10. B. Sundwall // Acta Chem. Scand. 1980. V. A 34, N 2. P. 93.
11. В.Е. Миронов, Ф.Я. Кульба, В.А. Федоров, Т.Ф. Никитенко // Журн. неорг. химии. 1963. Т. 8. Вып. 8. С. 1852.
12. А.Б. Терещенко, М.Б. Позина, Н.Н. Башлачева // Журн. прикл. хим. 1969. Т. 42, вып. 12. С. 2678.
13. F. Lazarini // Bulletin Bismuth Institute. 1981. № 32. P. 3.
14. C.F. Baes, R.E. Mesmer The hydrolysis of cations. New York: J. Weley, 1976.
15. В.А. Федоров, Т.Н. Калош, В.Е. Миронов // Журн. неорг. химии. 1971. Т. 16. Вып. 4. С. 1014.
16. F. Lazarini // Acta Crystallogr. 1978. V. 34, N 11. P. 3169.
17. А.С. Даминов, Ю.М. Юхин, Е.С. Найденко // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 10. С. 434.
18. Ю.М. Юхин, Т.И. Лимасова, О.И. Подкопаев, Л.Е. Данилова // Сиб. хим. журн. 1992. Вып. 2. С. 71.
19. М.П. Смирнов Рафинирование свинца и переработка полупродуктов / М. П. Смирнов. М.: Металлургия, 1977 г.
20. В.Е. Дьяков Производство висмута и сурьмы из оловянного сырья. М.: БИБЛИО-ГЛОБУС, 2020 г.

REFERENCES

1. Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated By China during Forecast Period 2016-2024. Persistence Market Research. July, 2016.
2. CMI Consulting LLC. Global Bismuth Market 2023–2032. URL: https://www.custommarketinsights.com/report/global-bismuth-market/ (дата обращения: 21.03.2024)
3. YU.M. YUhin, YU.I. Mihajlov Himiya vismutovyh soedinenij i materialov. Izd-vo SO RAN, Novosibirsk, 2001 g. (in Russian)
4. YU.M. YUhin, E.S. Koledova, O.A. Logutenko Vismut i ego soedineniya v medicine. M.: RAN, 2022 g. (in Russian)
5. I.R. Polyvyannyj, A.D. Ablanov, S.A. Batyrbekova Vismut. Alma-Ata: AN KazSSR, In-t metallurgii i obogashcheniya, 1989 g. (in Russian)
6. Karyakin YU.V., Angelov I.I. CHistye himicheskie veshchestva. M.: Himiya, 1974 g. (in Russian)
7. YU.M. YUhin, K.V. Mishchenko, A.S. Daminov // TOHT. 2017. T. 51. № 4. S. 470. (in Russian)
8. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu: V 6-ti tomah. T. 2 / Pod red. G. Brauera. M.: Mir, 1985 g. (in Russian)
9. A.I. Busev Analiticheskaya himiya vismuta. M.: Izd-vo AN SSSR, 1953 g. (in Russian)
10. B. Sundwall // Acta Chem. Scand. 1980. V. A 34, N 2. P. 93.
11. V.E. Mironov, F.YA. Kul'ba, V.A. Fedorov, T.F. Nikitenko // ZHurn. neorg. himii. 1963. T. 8. Vyp. 8. S. 1852. (in Russian)
12. A.B. Tereshchenko, M.B. Pozina, N.N. Bashlacheva // ZHurn. prikl. him. 1969. T. 42, vyp. 12. S. 2678. (in Russian)
13. F. Lazarini // Bulletin Bismuth Institute. 1981. № 32. P. 3.
14. C.F. Baes, R.E. Mesmer The hydrolysis of cations. New York: J. Weley, 1976.
15. V.A. Fedorov, T.N. Kalosh, V.E. Mironov // ZHurn. neorg. himii. 1971. T. 16. Vyp. 4. S. 1014. (in Russian)
16. F. Lazarini // Acta Crystallogr. 1978. V. 34, N 11. P. 3169.
17. A.S. Daminov, YU.M. YUhin, E.S. Najdenko // Him. tekhnologiya. 2019. T. 20. № 10. S. 434. (in Russian)
18. YU.M. YUhin, T.I. Limasova, O.I. Podkopaev, L.E. Danilova // Sib. him. zhurn. 1992. Vyp. 2. S. 71. (in Russian)
19. M.P. Smirnov Rafinirovanie svinca i pererabotka poluproduktov / M. P. Smirnov. M.: Metallurgiya, 1977 g. (in Russian)
20. V.E. D'yakov Proizvodstvo vismuta i sur'my iz olovyannogo syr'ya. M.: BIBLIO-GLOBUS, 2020 g. (in Russian)

Глава принята в редакцию 25.03.2026

Глава 22 ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ИНИЦИИРУЕМЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ И ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Колобов Ю.Р.[1,2]*, Токмачева-Колобова А.Ю., Манохин С.С.
[1]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия
**e-mail: kolobov@icp.ac.ru*

Представлен сравнительный анализ влияния лазерной обработки (импульсами фемто- и наносекундной длительности) и плазменно-электролитической обработки (микродугового оксидирования) на структуру приповерхностных слоев, фазовый состав и механические свойства при квазистатическом и циклическом нагружении титановых сплавов медицинского применения (ВТ1-0, ВТ6).

Методами оптической металлографии, конфокальной лазерной и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и др. установлены закономерности и физические механизмы формирования и эволюции микроструктуры и фазового состава модифицированных воздействием лазерных импульсов и плазменно-электролитической обработки (ПЭО) приповерхностных слоев исследованных сплавов. Проведен анализ влияния таких слоев на сопротивление усталостному разрушению объемных образцов сплавов. Раскрыты физические механизмы наноструктурирования и дисперсного упрочнения приповерхностного слоя при лазерном воздействии — ротационная динамическая рекристаллизация, полиморфные фазовые превращения и фрагментация зерен под действием ударно-волновых нагрузок. Обобщены причины снижения циклической прочности при ПЭО (нанесении МДО-покрытий), связанные с пористостью формируемого биоактивного слоя и концентрацией напряжений на границе раздела «покрытие–подложка». На основе полученных результатов предложена комбинированная поверхностная обработка, сочетающая наносекундную лазерную обработку для создания высокопрочного наноструктурированного барьерного слоя и последующее нанесение тонких биоактивных покрытий для улучшения биосовместимости имплантатов.

Ключевые слова: титановые сплавы, лазерная обработка, наноструктурирование, рекристаллизация, фазовые превращения, микродуговое оксидирование, биоактивные покрытия, усталостная прочность

REGULARITIES AND MECHANISMS OF LASER-AND PLASMA-ELECTROLYTIC-INDUCED STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS AND THEIR INFLUENCE ON MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM ALLOYS

Kolobov Yu.R., Manokhin S.S., Tokmacheva-Kolobova A.Yu.
Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
e-mail: kolobov@icp.ac.ru

A comparative analysis of the influence of laser treatment (with femtosecond and nanosecond pulses) and plasma-electrolytic treatment (micro-arc oxidation) on the structure of surface layers, phase composition, and mechanical properties under quasi-static and cyclic loading of titanium alloys for medical use (VT1-0, VT6).

Using optical metallography, confocal laser and transmission electron microscopy, X-ray structural analysis, and other methods the regularities and physical mechanisms of the

formation and evolution of the microstructure and phase composition of the near-surface layers of the studied alloys modified by laser pulses and plasma-electrolytic treatment (PET) were established. The influence of such layers on the fatigue resistance of bulk alloy samples has been analyzed. The physical mechanisms of nanostructuring and dispersion strengthening of the near-surface layer under laser exposure were revealed: rotational dynamic recrystallization, polymorphic phase transformations and grain fragmentation under the action of shock wave loads. The reasons for the decrease in cyclic strength during PET (application of MAO coatings) associated with the porosity of the formed bioactive layer and the stress concentration at the coating-substrate interface are summarized. Based on the results obtained, a combined surface treatment is proposed, combining nanosecond laser treatment to create a high-strength nanostructured barrier layer and subsequent application of thin bioactive coatings to improve the biocompatibility of implants.

Keywords: titanium alloys, laser treatment, nanostructuring, recrystallization, phase transformations, micro-arc oxidation, bioactive coatings, fatigue strength

Введение

В последние десятилетия в материаловедческой научной литературе большое внимание уделяется исследованиям структуры, свойств и применению в качестве материала для медицинских имплантов и эндопротезов из чистого титана и малолегированных сплавов на его основе. Их востребованность обусловлена уникальным комплексом физико-химических и механических характеристик: высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью и биосовместимостью [1,2]. Для обеспечения требуемой биохимической совместимости титановых имплантатов предпочтительными при выборе материала имплантатов являются чистый или технически чистый титан (например, марки ВТ1-0 или его зарубежный аналог сплав Grade4), а также другие малолегированные титановые сплавы. Такие сплавы не содержат вредных для живого организма элементов (Al и V), что является их существенным преимуществом в сравнении с широко применяющимися в настоящее время во всём мире медицинскими сплавами системы Ti–Al–V. Однако по прочностным характеристикам нелегированные титановые сплавы значительно уступают легированным α- и особенно (α + β)-титановым сплавам.

Перспективным направлением повышения конструкционной прочности данных материалов является применение методов воздействия пластической деформацией в сочетании с традиционными способами механико-термической обработки. Эти методы позволяют формировать субмикрокристаллические (СМК) и наноструктурированные (НС) состояния с высоким уровнем прочности [2,3]. Так, в последние десятилетия активно исследуются полученные указанными методами металлы и сплавы в наноструктурированном (с размером элементов зеренно-субзеренной структуры порядка или менее 0,1 мкм), субмикрокристаллическом (размер элементов зеренно-субзеренной структуры в интервале 0,1–1 мкм) и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях (с размером зёрен 1–10 мкм). На примере сплава ВТ1-0 показана возможность за счет формирования СМК структуры существенного повышения его характеристик прочности, в том числе в условиях мало- и многоцикловой усталости до уровня, необходимого для широкого применения данного сплава в качестве материала для медицинских имплантатов [1].

Однако состояния с высокой удельной площадью внутренних поверхностей раздела обладают избыточным запасом свободной энергии и, вследствие этого, характеризуются термомеханической нестабильностью [4,5]. Задача стабилизации микроструктуры в условиях циклического нагружения представляет собой актуальную научную и практическую проблему.

Одним из способов повышения эксплуатационных характеристик титановых сплавов является модификация их приповерхностных слоёв методами высокоэнергетического воздействия, в том числе с использованием лазерных технологий. Лазерная обработка импульсами короткой (наносекундной) и ультракороткой (фемто- и пикосекундной) длительности позволяет без значительного разогрева объёма материала сформировать развитый поверхностный рельеф и модифицировать микроструктуру тонких приповерхностных слоёв. Последние могут оказывать существенное влияние на механические свойства объемных образцов, включая усталостную долговечность. В зависимости от параметров импульсного лазерного пучка, данные технологии принципиально различаются механизмами взаимодействия лазерных импульсов с материалом, эффективной глубиной модифицированного приповерхностного слоя, а также особенностями эволюции формируемой при их воздействии дефектной субструктуры. Применительно к титановым сплавам медицинского назначения особый научный и практический интерес представляют режимы импульсного воздействия нано- и фемтосекундной длительности [6,7]. В условиях пространственного ограничения плазмы наносекундные режимы реализуют интенсивное ударно-волновое нагружение приповерхностного слоя с генерацией давлений гигапаскального уровня, что инициирует процессы наноструктурирования по механизмам фазовой и ротационной динамической рекристаллизации при отсутствии протяжённой зоны термического влияния [8].

Технология плазменной электролитической обработки, в свою очередь, традиционно применяется для улучшения остеоинтеграции медицинских имплантов за счет формирования пористых биоактивных кальций-фосфатных слоев, тогда как импульсная лазерная обработка рассматривается как эффективный инструмент повышения усталостной прочности за счет формирования рельефа с многомасштабной шероховатостью в сочетании с модификацией структуры и фазового состава тонких приповерхностных слоев. Необходимость одновременного обеспечения высокой циклической прочности и требуемых характеристик биоактивности поверхности имплантата определяет научную актуальность такого сопоставления. Поэтому целью настоящего обзора является систематизация и анализ результатов исследований закономерностей и физических механизмов структурно-фазовых превращений в приповерхностных слоях титановых сплавов при лазерной обработке и микродуговом оксидировании, а также анализ влияния формируемой структуры на механические свойства, в том числе усталостную долговечность объемных образцов данных материалов.

1. Формирование модифицированных приповерхностных слоев при лазерном облучении и микродуговом оксидировании

В данном разделе проведён сравнительный анализ двух различных подходов к поверхностной модификации: воздействия лазерными импульсами фемто- и наносекундной длительности [6,7] и формирования биоактивных кальций-фосфатных покрытий методом ПЭО (МДО) [9,10].

1.1. Лазерное импульсное воздействие (фемто- и наносекундная длительность импульсов)

Лазерная обработка поверхности металлических материалов импульсами ультракороткой (фемто-) и короткой (нано-, субнаносекундной) длительности является перспективным методом модификации приповерхностных слоёв без существенного теплового воздействия на объём материала. Особенностью такого воздействия является возможность формирования наноструктурированных слоёв с уникальными физико-механическими свойствами. Воздействие на поверхность титановых сплавов

лазерных импульсов длительности сопровождается высокоскоростными процессами нагрева и плавления приповерхностных слоев, за которыми следует сверхбыстрое охлаждение со скоростями порядка 10^8 – 10^9 К/с. Однако важную роль в формировании наноструктуры играют не только термические параметры, но и ударно-волновые эффекты, генерируемые при данной обработке в приповерхностных слоях.

В исследованиях [8,11] методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучена микроструктура приповерхностных слоёв субмикрокристаллического технически чистого титана марки ВТ1-0 после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под слоем воды (плотность мощности ≈ 1 ГВт/см², длина волны 1064 нм). Важной особенностью процесса является инициируемый указанным воздействием эффект формирования развитой субмикрокристаллической зеренно-субзеренной структуры (Рисунок 1). Как показано в работах [8,12], Размер структурных элементов такой структуры в титане после ударно-волнового нагружения воздействием импульсами наносекундной длительности зависит от исходного размера зерна. Установлено, что при начальном размере зерна более 0.4–1.0 мкм происходит интенсивное измельчение структуры до уровня субмикрокристаллической. Так в слое глубиной порядка 1 мкм наблюдается дальнейшее измельчение исходной СМК-структуры до наноструктурированного состояния, представляющего собой зеренно-субзеренную смесь с размером элементов структуры менее 100 нм. Электронограммы, полученные с указанной области на рисунке 1 (см. область 1), имеют квазикольцевой вид, что свидетельствует о высокой степени разориентации элементов наноструктуры. Азимутальное размытие некоторых рефлексов указывает на наличие микронапряжений 2-го рода, связанных с повышенной плотностью дефектов кристаллического строения. Данные рентгеноструктурного анализа и микродифракции подтверждают присутствие в модифицированном слое титана ω-фазы, образующейся в результате полиморфного превращения α→ω при высоких давлениях, возникающих в условиях ударно-волнового воздействия. Исследования показали, что при наносекундном лазерном воздействии формируются давления, достигающие десятков гигапаскалей. Так, согласно детальному анализу, представленному в работе [8] (Рисунок 1), наноструктурирование приповерхностного слоя происходит в результате конкуренции и последовательной реализации двух основных физических механизмов. Первый механизм — фазовая перекристаллизация, связанная с полиморфным превращением α → ω под действием высокого давления (более 2 ГПа) и последующим обратным превращением ω → α или распадом метастабильной фазы при разгрузке и охлаждении. Второй механизм — ротационная динамическая рекристаллизация, реализующаяся за счет пластической деформации в условиях высоких сжимающих напряжений.

Важно отметить, что при фемтосекундном лазерном воздействии на интерметаллические соединения, в частности на никелид титана (TiNi), аналогичным образом проявляется эффект измельчения структуры в приповерхностном слое. Однако ввиду особенностей природы данного сплава так же возможно и формирование аморфного состояния. Исследования [13] показали, что сверхбыстрое нагревание и последующая закалка при фемтосекундной обработке приводят к формированию субмикрокристаллической структуры с размером зерен 130±100 нм в слое толщиной около 500 нм в исходном крупнозернистом материале. Возможности поверхностной модификации функциональных материалов представляет значительный интерес для дальнейшего практического применения с точки зрения улучшения их коррозионной стойкости, трибологических и антибактериальных свойств [13].

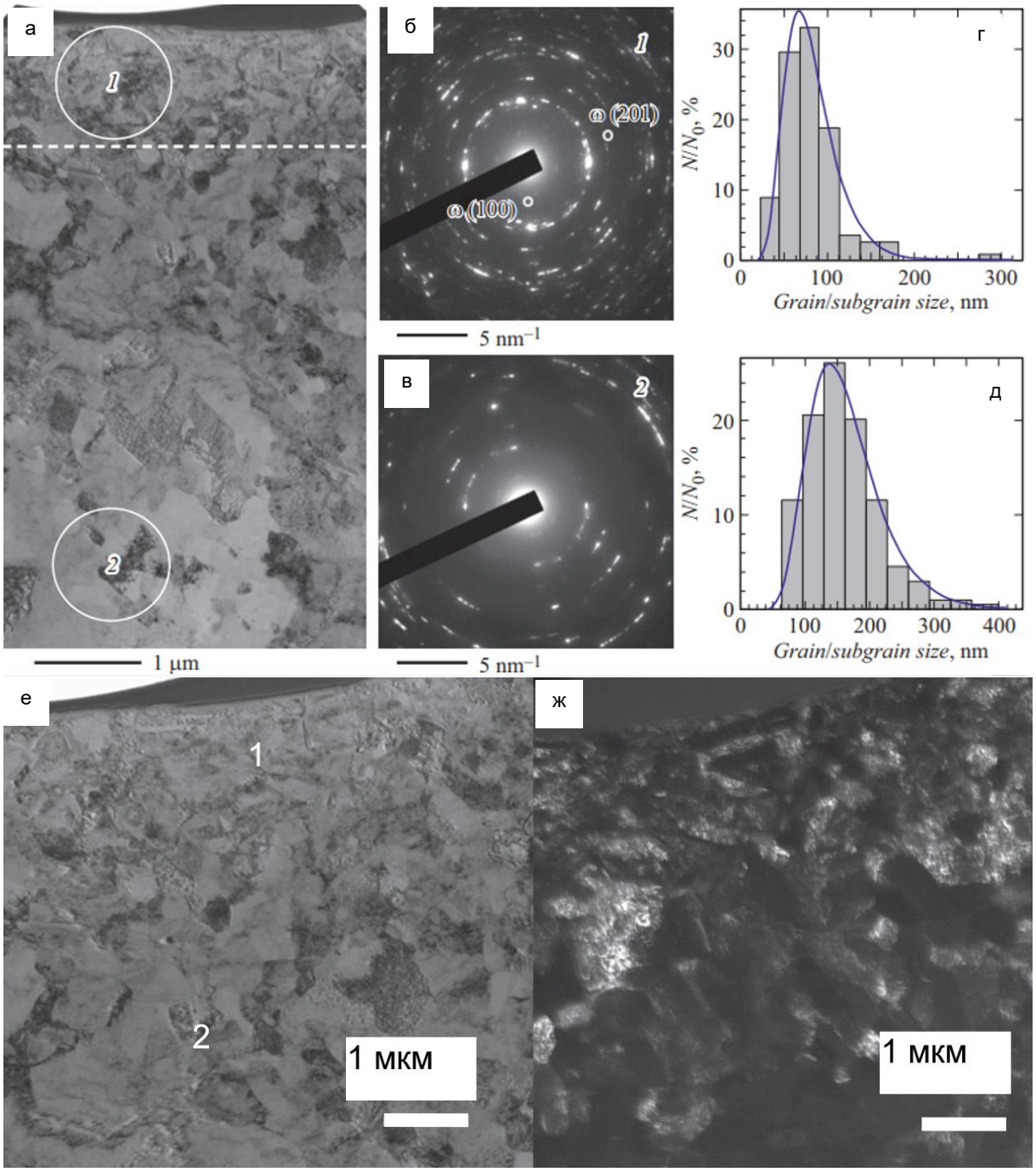


Рисунок 1 – Микроструктура поперечного среза приповерхностного слоя титана ВТ1-0 после воздействия наносекундными лазерными импульсами [по данным 8 и 11]:
а — светлопольное изображение микроструктуры технического титана ВТ1-0 после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под водой. Штриховая линия показывает условные границы непосредственно примыкающего к поверхности наноструктурированного тонкого приповерхностного слоя. б и в — электронограммы, полученные соответственно для областей 1 и 2, отмеченных на части а. Кружками на части б выделены располагающиеся по окружностям рефлексы от частиц ω-фазы. г и д — гистограммы распределения элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам в приповерхностном слое и на удалении от него соответственно е – увеличенное светлопольное изображение, ж – увеличенное темнопольное изображение.

Как показали последние исследования, кристаллизация расплавленного лазерным пучком тонкого слоя происходит с формированием вытянутых вдоль направления максимального теплоотвода (перпендикулярно поверхности образца) элементов зеренно-субзеренной структуры [6]. Это приводит к формированию структуры, состоящей из вытянутых кристаллитов пластинчатой формы с поперечным

размером порядка 300 нм и длиной 2–3 мкм (Рисунок 2). Особенностью формируемой структуры является наличие преимущественно малоугловых разориентировок между соседними кристаллитами, что подтверждается анализом микродифракционных картин (Рисунок 2с).

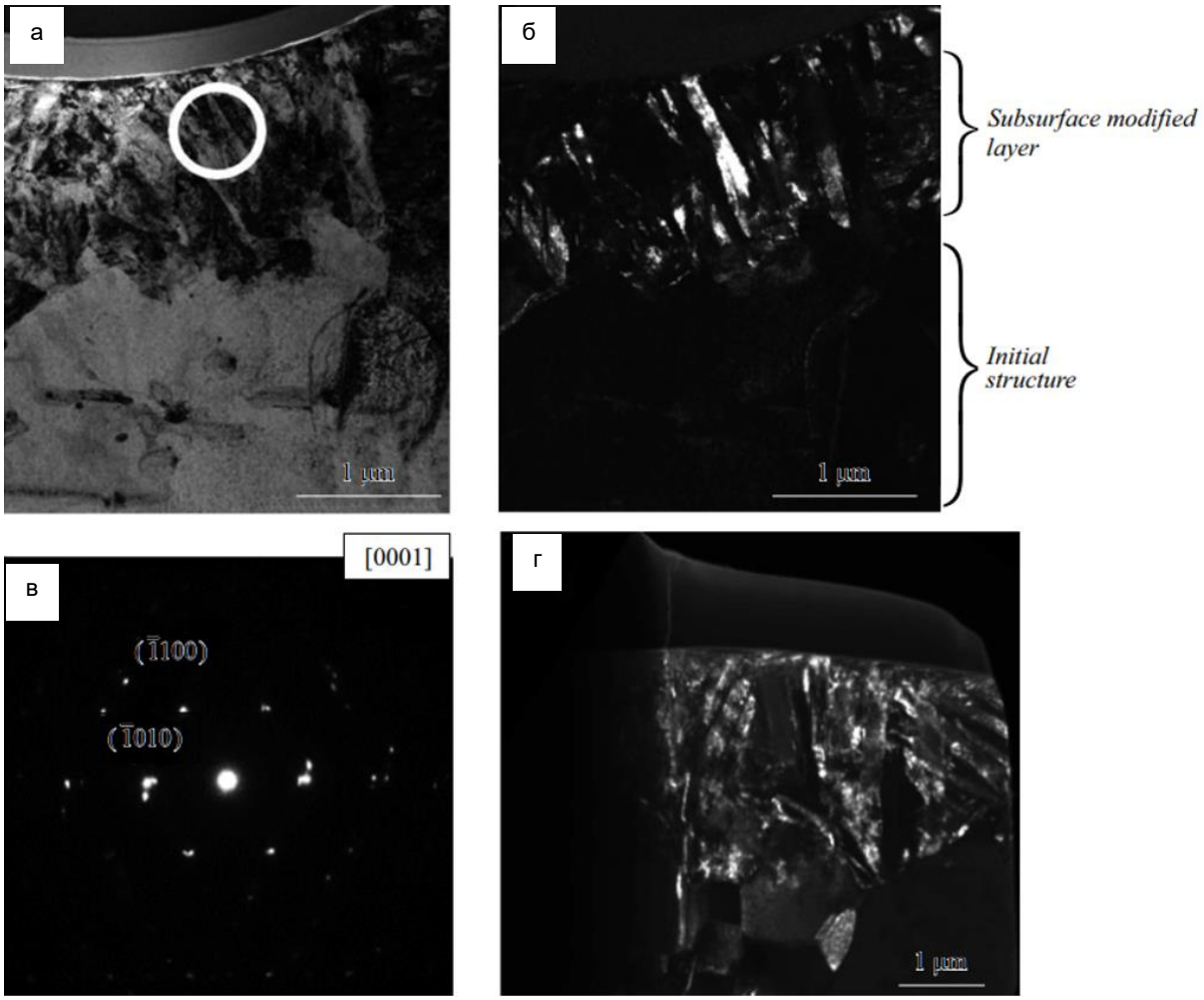


Рисунок 2 – Микроструктура образца технически чистого титана (ВТ1-0) в исходном рекристаллизованном состоянии после предварительной обработки наносекундным лазерным пучком под водой (при плотности мощности одиночного импульса ~1 GW/cm²) и усталостных испытаний ($1 \cdot 10^6$ циклов, напряжение в цикле 100 MPa). а — светлопольное; б — темнопольное изображение (просвечивающая электронная микроскопия); в — микродифракция (область ее получения отмечена на части а); г — темнопольное изображение исходного рекристаллизованного образца (до облучения), приведенное для сравнения (просвечивающая растровая электронная микроскопия). [по данным 6].

В случае воздействия фемтосекундных лазерных импульсов (длительность ≈ 100 фс) на поверхности формируются периодические структуры, а также нанопористый оксидный слой TiO_2 (Рисунок 3). Морфология поверхности характеризуется образованием периодических наноструктур с периодом, значительно меньшим длины волны лазерного излучения. Формирование таких структур связано с интерференцией падающего излучения с возбуждаемыми поверхностными электромагнитными волнами. Развитый нанорельеф поверхности оказывает влияние на величину поверхностной энергии, и в сочетании с наличием оксидного слоя формирует уникальные трибологические свойства, а также может способствовать повышению коррозионной стойкости [7].

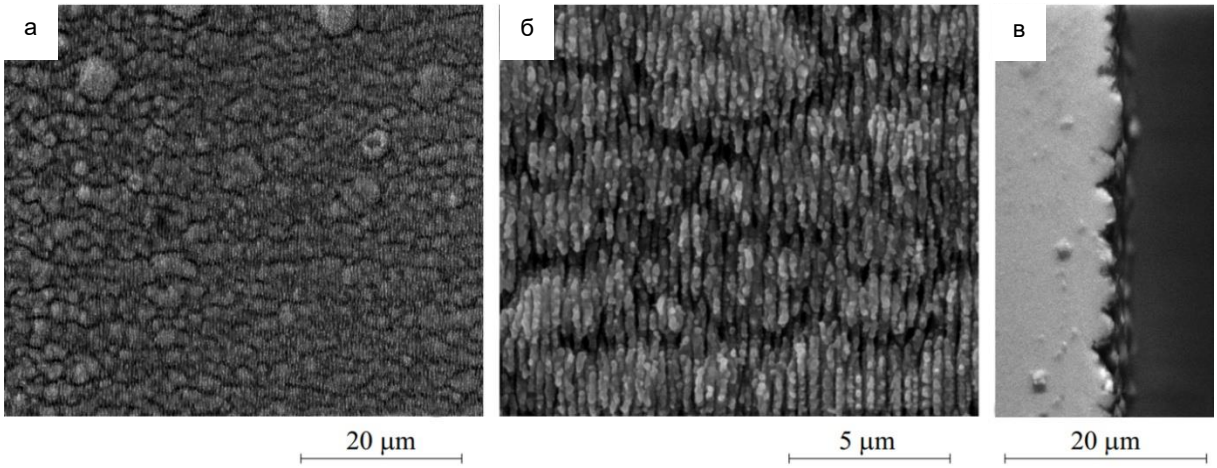


Рисунок 3 – Морфология поверхности титана ВТ1-0 после обработки фемтосекундным лазерным ИК излучением (F=0.3 Дж/см^2, N=100, λ=744 нм): *а* — ×5000, *б* — ×20000, *в* — поперечный шлиф ×5000. [по данным 7]

Считалось, что фемтосекундная обработка в большей степени влияет лишь на морфологию поверхности и фазовый состав оксидного слоя. Однако последние исследования показывают, что воздействие мощных фемтосекундных лазерных импульсов генерирует ударные волны рекордной амплитуды (до 1000 ГПа / 1 ТПа), которые приводят к глубокому ударному плавлению металла [15,16]. В результате последующей сверхбыстрой кристаллизации расплава и пластической деформации в хвосте затухающей ударной волны формируется модифицированный подповерхностный слой (верхний слой толщиной около 1 мкм состоит из наноразмерных зерен, а общая глубина структурных изменений достигает нескольких микрометров), структура которого кардинально отличается от исходного состояния (Рисунок 4).

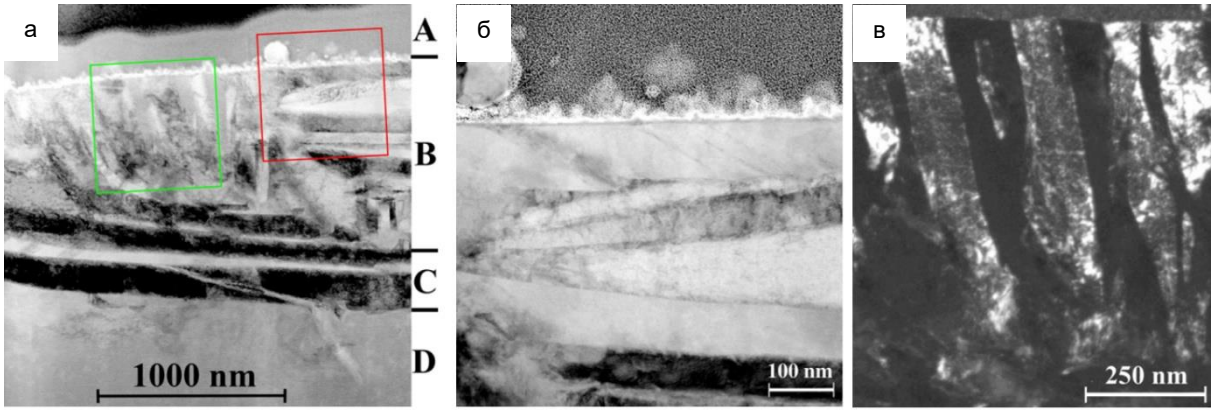


Рисунок 4 – (а) Просвечивающая растровая электронная микроскопия ламели технически чистого титана ВТ1-0 (крупнозернистый образец, средний размер зёрен 35 ± 3 мкм) после облучения одиночным фемтосекундным лазерным импульсом (λ = 1240 нм, τ = 110 фс, F_0 = 13.7 Дж/см²) с модифицированными подповерхностными слоями. Ламель была вырезана из центральной части кратера, сформированного на крупнозернистом образце. Верхний слой A представляет собой защитное покрытие на основе платины; слой B соответствует зоне кристаллизации после плавления ударной волной; слой C демонстрирует структуры, сформированные после пластической деформации и рекристаллизации, вызванных ослаблением ударной волны. Дальнейшее ослабление ударных напряжений приводит к увеличению плотности дислокаций в зоне D, однако исходная субмикрокристаллическая структура остается неизменной. Красный квадрат указывает область, показанную на (б), где хорошо видна крупная застывшая капля расплава на поверхности кратера и подстилающие твердые пластины в слое B. Зеленый квадрат указывает область, для которой получено темнопольное ПЭМ-изображение контраста и показано на (в). Здесь вертикальная ориентация рекристаллизованных зерен совпадает с направлением максимального теплового потока [по данным 15,16].

Важным результатом исследований является обнаружение в приповерхностном наноструктурированном слое наноразмерных частиц ГЦК-карбидов титана после облучения лазером с фемтосекундной длительностью импульсов [17] (Рисунок 5). Формирование данных частиц происходит в результате взаимодействия титана с углеродом, присутствующим в материале в виде примеси. Высокие давления и температуры, достигаемые при ударно-волновом воздействии, способствуют карбидообразованию. Наличие дисперсных карбидных частиц оказывает упрочняющее влияние и может способствовать повышению термостабильности наноструктурированного слоя, а также быть причиной повышения сопротивления усталости.

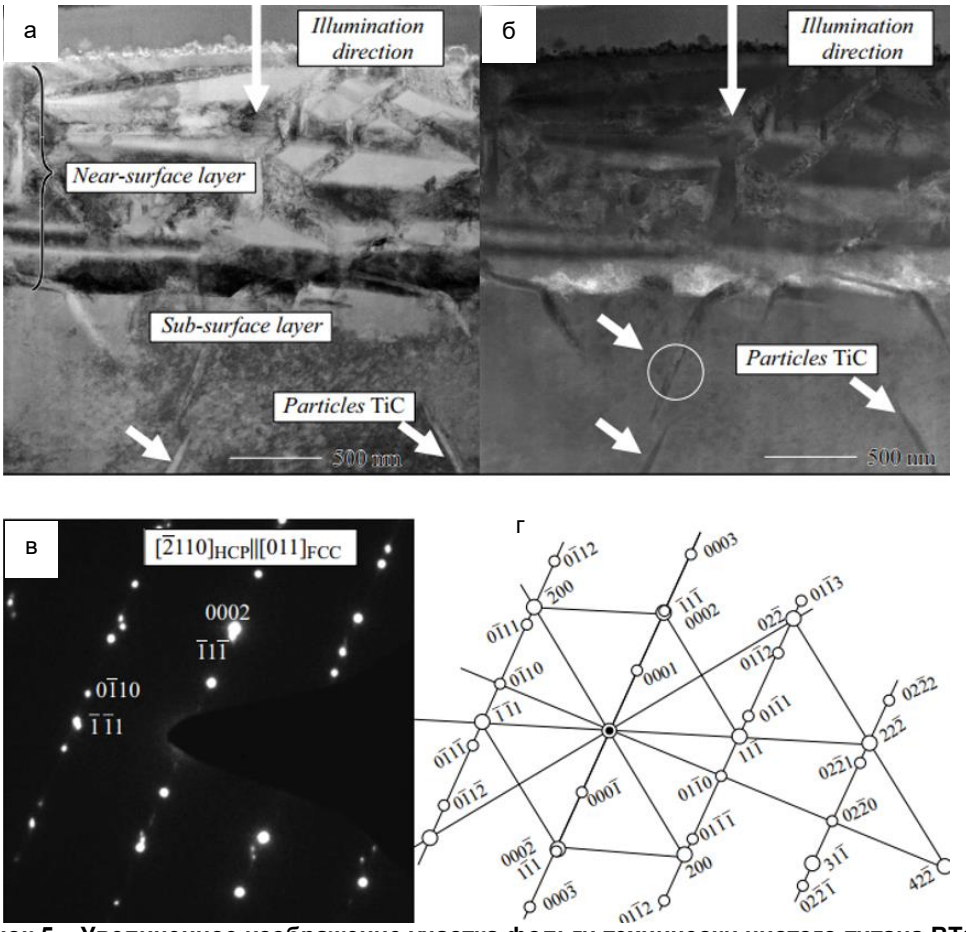


Рисунок 5 – Увеличенное изображение участка фольги технически чистого титана ВТ1-0 (крупнозернистый образец, средний размер зёрен 35 ± 3 мкм) после облучения одиночным фемтосекундным лазерным импульсом (λ = 1240 нм, τ = 110 фс, F_0 = 13.7 Дж/см²), демонстрирующее ГЦК частицы микрокарбидов, зарождение которых инициировано фемтосекундным лазерным воздействием: а - светлопольный контраст, б - темнопольный контраст (кружком обозначена область захвата при помощи селекторной диафрагмы микрокарбида и матрицы), в - микродифракция полученная с захватом ГЦК частицы при помощи селекторной диафрагмы диаметром 0,2 мкм, г - расшифровка микродифракции, демонстрирующая ориентационное соотношение ГПУ-ГЦК. Направления $[-2110]_{ГПУ}||[011]_{ГЦК}$, плоскости $(000-1)_{ГПУ}||(1-11)_{ГЦК}$. Просвечивающая растровая электронная микроскопия.

1.2. Плазменно-электролитическая обработка (микродуговое оксидирование)

Метод микродугового оксидирования (МДО) широко применяется для создания на титановых сплавах биоактивных покрытий, способствующих остеоинтеграции костных имплантатов. Формирование кальций-фосфатных биоактивных покрытий с другими добавками в работах авторов проводили в щелочных электролитах и детально исследовали их структуру на примере сплавов ВТ6 и технически чистого титана (сплав ВТ1-0) [9,10]. Важным достоинством метода ПЭО(МДО) является отсутствие значительного нагрева объема образца и, как следствие, торможения рекристаллизационных процессов, приводящих к разупрочнению объема изделий.

Структурно-фазовый анализ методом ПЭМ МДО-биоактивного покрытия на титане (сплав ВТ1-0) после рассматриваемой обработки выявил наличие наноразмерных кристаллических включений фаз оксидов (TiO_2 — анатаз и рутил), оксида кальция (CaO), фосфатов кальция $Ca_3(PO_4)_2$, гидроксиапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$ и кальций-титановых соединений $CaTiO_3$, Ca_2TiO_4, содержащихся в аморфной матрице покрытия. Нанодисперсное состояние присутствующих в таком покрытии фаз активизирует биологические и химические процессы на поверхности, способствуя остеоинтеграции [21].

Морфология МДО-покрытий характеризуется развитой системой пор, образующихся в результате воздействия микродуговых разрядов. Поры имеют преимущественно сквозной характер и пронизывают покрытие от поверхности до границы с подложкой. Размер пор варьируется в широких пределах и может достигать нескольких микрометров. Пористая структура обеспечивает высокую смачиваемость поверхности биологическими жидкостями и способствует проникновению остеогенных клеток вглубь покрытия. Характерной особенностью МДО-покрытий является развитая пористая структура (Рисунок 6).

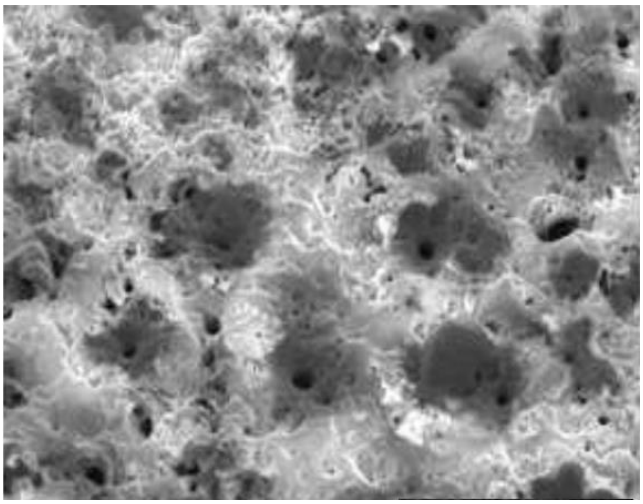


Рисунок 6 –Типичная структура МДО-покрытия на титане: морфология поверхности с характерной пористостью [по данным 9]. РЭМ

Исследования морфологии поверхности и поперечных срезов позволили выявить наличие сквозных (на всю толщину покрытия) пор диаметром от 1 до 10 мкм, сообщающихся с внешней средой. Элементный анализ показывает неравномерное распределение компонентов по толщине слоя: кальций и фосфор концентрируются преимущественно в приповерхностных областях и в порах, тогда как внутренние слои контактируют с подложкой и обогащены оксидами титана. Наличие сквозной пористости обеспечивает проникновение физиологических жидкостей и костного матрикса внутрь покрытия, что улучшает фиксацию имплантата в кости. Однако наличие пор является источником концентрации напряжений, что может негативно влиять на усталостные характеристики материала [18].

2. Эволюция механизмов усталостного разрушения модифицированных титановых сплавов

2.1. Механизмы разрушения субмикрокристаллического титана: термомеханическая стабильность

Основой для оценки влияния поверхностной обработки на усталостные свойства является понимание поведения исходного материала в условиях циклического нагружения. Для субмикрокристаллического титана марки ВТ1-0, полученного воздействием большой пластической деформацией в сочетании с традиционными методами механико-термической обработки по разработанным и

запатентованным авторами режимам, характерна высокая прочность и удовлетворительная пластичности при повышенной структурной нестабильности, устраняемой финишными изотермическими отжигами [19].

Ключевым фактором, определяющим поведение СМК-титана при динамическом (например, импульсном ударно-волновом лазерном воздействии) нагружении, является смена механизмов деформации. Согласно [5], в наноструктурированных материалах роль внутризеренного дислокационного скольжения снижается, поскольку зарождение и развитие дислокационных структур для полных дислокаций в нанозернах является энергетически невыгодным. Вместо этого доминирующими становятся процессы зернограничного проскальзывания (ЗГП). Это объясняет наблюдаемую неустойчивость структуры: исходная наноструктура в приповерхностных слоях испытывает значительные изменения — происходит увеличение плотности дислокаций, формирование полосчатых структур деформационного происхождения и локализация деформации.

Анализ диаграмм Вёллера для СМК титана показывает, что несмотря на более высокий предел текучести, предел выносливости при высоких амплитудах циклических напряжений может снижаться из-за ранней локализации деформации и неустойчивости границ зерен. Роль поверхностного слоя здесь особенно велика: именно в приповерхностной зоне, где градиенты напряжений максимальны, начинается процесс зарождения усталостных трещин. Следовательно, модификация этого слоя может кардинально изменить сценарий усталостного разрушения.

2.2. Повышение предела выносливости при лазерной обработке

Воздействие лазерных импульсов различной длительности оказывает существенное влияние на усталостную долговечность титановых сплавов. Исследования, представленные в работах [7,9], демонстрируют, что поверхностная обработка лазером приводит к значительному повышению сопротивления усталостному разрушению.

В случае фемтосекундной лазерной обработки СМК-титана марки ВТ1-0 (плотность энергии 0.3 Дж/см²) наблюдается увеличение условного предела выносливости при базе испытаний 10^6 циклов. Так, если для исходного материала предел выносливости составляет около 385 МПа, то после лазерной обработки он повышается до 422 МПа [7]. Механизм этого улучшения связан,по-видимому, с несколькими причинами: а) формированием нанорельефа поверхности, способствующего более равномерному распределению приложенных напряжений в приповерхностных слоях; отсутствием зон термического влияния, вызывающих разупрочнение на большую глубину; затруднением зарождения и распространения трещин в наноструктурированном модифицированном лазерным воздействием приповерхностном слое.

Более выраженный эффект обнаружен при наносекундной лазерной обработке рекристаллизованного титана ВТ1-0 [6]. Испытания на циклическое растяжение показали, что предел выносливости образцов после лазерной обработки более чем в два раза превышает исходные значения (для базы 10^6 циклов) (Рисунок 7). Такой значительный эффект объясняется глубокой перестройкой структуры приповерхностного слоя, описанной в разделе 1.1. Формирование ориентированной нанокристаллической структуры с малоугловыми границами создает эффективный структурный барьер для развития усталостных микротрещин в приповерхностном слое.

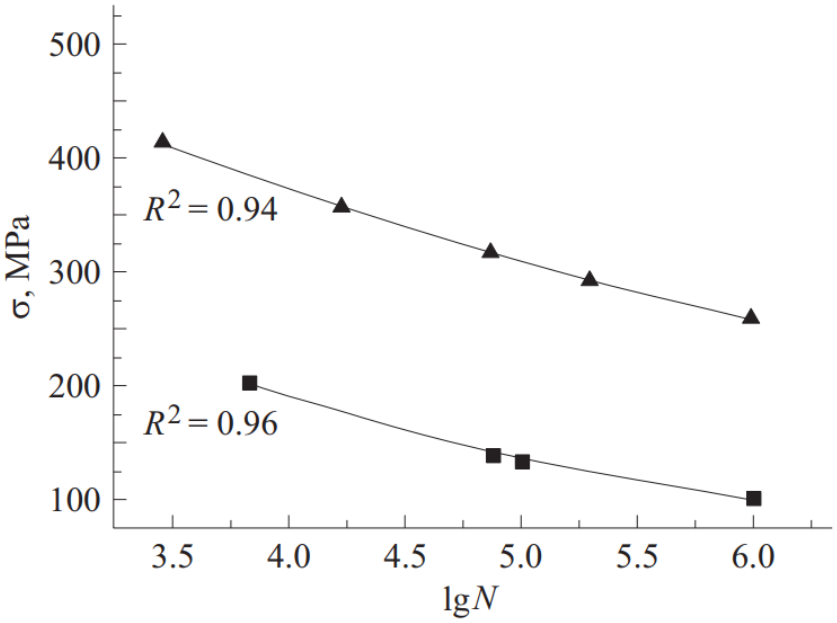


Рисунок 7 – Кривые усталости для образцов сплава ВТ1-0 в исходном рекристаллизованном состоянии (квадраты) и после обработки лазерными импульсами наносекундной длительности (треугольники) в воде (с плотностью мощности одиночного импульса ~ 1 GW/cm^2) [по данным 6].

2.3. Снижение усталостной долговечности при МДО: роль пористости и концентраторов напряжений

В отличие от лазерной обработки, нанесение МДО-покрытий часто приводит к снижению сопротивления усталости титановых сплавов. Данные, обобщенные в работах [9,18], указывают на то, что пористая структура МДО-покрытий является основной причиной ухудшения циклической прочности. Хотя МДО-покрытия обеспечивают превосходную биоактивность и защиту от коррозии, наличие сквозных пор и пористого керамического слоя с низким модулем упругости создает сложное напряженно-деформированное состояние на границе раздела «покрытие-подложка». При циклическом нагружении вершины пор и неоднородности структуры границы раздела выступают в роли эффективных концентраторов напряжений. Наличие микротрещин и несплошностей в толще покрытия, возникающих в процессе формирования из-за быстрых фазовых превращений и тепловых ударов, ускоряет зарождение усталостной трещины в титановой подложке (Рисунок 8).

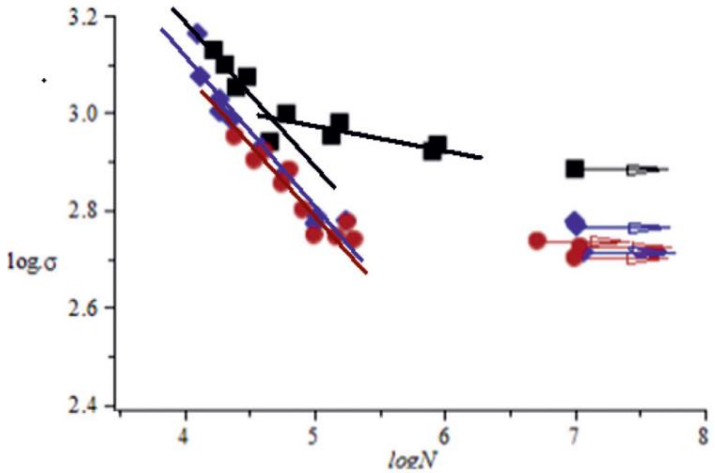


Рисунок 8 – Зависимости максимального напряжения в цикле от числа циклов до разрушения в двойных логарифмических координатах для титанового сплава марки ВТ6 без покрытия (■) и с МДО-покрытием: I типа (◆) и II типа (●). [по данным 18]

Сравнительный анализ показывает, что усталостная долговечность образцов с МДО-покрытием на 25–30 % ниже (снижается с ~800 до 540–610 МПа (при 10^7 циклах), чем у образцов после финишной механической полировки, поскольку пористость материала покрытия и переходного слоя от покрытия к титановой подложке создает дополнительные концентраторы напряжений. Это ставит задачу оптимизации режимов МДО или поиска альтернативных решений. Одним из таких решений является нано- или фемтосекундная лазерная обработка, которая, в отличие от МДО, повышает предел выносливости и пластичность титановых сплавов. Таким образом, для обеспечения биоактивности и улучшения механических свойств перспективным решением является предварительная импульсная лазерная обработка, создающая наноструктурированный приповерхностный слой с высокими прочностными характеристиками и полями остаточных сжимающих напряжений. Такой модифицированный слой служит эффективным барьером, препятствующим распространению магистральной трещины из пористого биоактивного покрытия и переходного слоя в основной объем материала.

Заключение

Проведённые авторами в последние годы исследования закономерностей и механизмов структурно-фазовых превращений в приповерхностных слоях титановых сплавов при лазерном воздействии и микродуговом оксидировании позволили установить ряд важных особенностей, основными из которых являются следующие.

Лазерная модификация поверхности импульсами фемто- и наносекундной длительности приводит к формированию наноструктурированного слоя толщиной порядка 1 мкм, в том числе с формированием наноразмерных частиц ГЦК-карбидов титана. Модифицированный приповерхностный слой выступает эффективным структурным барьером для развития усталостных трещин, заметно повышая предел выносливости субмикрокристаллического титана марки ВТ1-0. Механизм повышения усталостной долговечности связан с комплексным действием наноструктурирования приповерхностного слоя, формирования в нем сжимающих остаточных напряжений и защитного оксидного покрытия. Физический механизм этого эффекта в случае лазерной обработки заключается в формировании в приповерхностном слое наноструктурированного состояния за счет реализации процессов фазовой перекристаллизации $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$, ротационной динамической рекристаллизации и фрагментации зерен. Сформированная структура с ориентированной пластинчатой морфологией кристаллитов и высокими остаточными напряжениями сжатия выступает в роли «структурного барьера», затрудняющего зарождение и, в особенности, распространение усталостных трещин.

В противоположность этому, метод микродугового оксидирования, обеспечивая высокую способность к биоинтеграции за счет химического состава и морфологии биоактивного покрытия, приводит к снижению циклической прочности. Основной негативный фактор — пористость биоактивного слоя и наличие границы раздела (переходного слоя) между покрытием и титановой подложкой, служащих местами концентрации напряжений и зарождения трещин в металлической подложке. Для практического применения МДО-покрытий на титановых имплантатах, работающих в условиях циклического нагружения, необходимо учитывать данное обстоятельство и предусматривать меры по минимизации негативного влияния рассмотренных выше факторов. пористости.

Результаты исследований свидетельствуют о перспективности комбинированных/гибридных методов поверхностной обработки титановых сплавов, сочетающих преимущества лазерного наноструктурирования и последующего формирования на их поверхности биоактивных покрытий. Полученные результаты обосновывают необходимость разработки технологий, направленных на создание поверхностных слоев с комбинацией функциональных свойств с использованием лазерной обработки для формирования высокопрочного барьерного слоя и методов нанесения наноструктурных биоактивных покрытий, не ухудшающих усталостные характеристики. Оптимизация режимов обработки, возможно, позволит в будущем

достичь оптимального соотношения между улучшением биоактивности и повышением усталостной долговечностью титановых имплантатов.

Работа выполнена по теме Государственного задания FFSG-2024-0018, № государственной регистрации №124020700089-3.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kolobov, Y. R. Nanotechnologies for the formation of medical implants based on titanium alloys with bioactive coatings / Y. R. Kolobov // Nanotechnologies in Russia. – 2009. – Vol. 4, № 11–12. – P. 758–775. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1995078009110020.

2. Kolobov, Y. R. Regularities and Mechanisms of Formation of Submicro-, Nano-, and Ultrafine-Grained Structures and Mechanical Properties of Metals and Alloys Under Different Treatments / Y. R. Kolobov // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 61, № 4. – P. 611–623. – DOI: https://doi.org/10.1007/s11182-018-1440-4.

3. Ivanov, M. B. Mechanical properties of mass-produced nanostructured titanium / M. B. Ivanov, Y. R. Kolobov, E. V. Golosov [et al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2011. – Vol. 6, № 5–6. – P. 370–378. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1995078011030074.

4. Kuzmenko, I.N. Dynamic mechanical analysis and thermomechanical stability of nanostructured commercially pure titanium in the temperature range of 20-600 ºC / I.N. Kuzmenko, Y.R. Kolobov, E.A. Korneeva [et.al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2013. – Vol. 8, № 5-6. – P. 297-302/ - DOI: http://doi.org/10.1134/S1995078013030129.

5. Erubaev, E. A. Thermomechanical Stability of Nanostructured Unalloyed Titanium / E. A. Erubaev, Y. R. Kolobov, I. N. Kuz'menko [et al.] // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 59, № 12. – P. 2101–2105. – DOI: https://doi.org/10.1007/s11182-017-1020-z.

6. Kolobov, Y. R. Investigation of the Effect of Nanosecond Laser Pulses Processing on the Microstructure and Fatigue Resistance of Commercially Pure Titanium / Y. R. Kolobov, S. S. Manokhin, V. I. Betekhtin [et al.] // Technical Physics Letters. – 2023. – Vol. 49, Suppl. 4. – P. S368–S371. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1063785023900753.

7. Kolobov, Y. R. Effect of Processing by Femtosecond Pulsed Laser on Mechanical Properties of Submicrocrystalline Titanium / Y. R. Kolobov, E. A. Korneeva, I. N. Kuz'menko [et al.] // Technical Physics. – 2018. – Vol. 63, № 3. – P. 385–390. – DOI: https://doi.org/10.1134/S106378421803009X.

8. Tokmacheva-Kolobova, A. Y. Investigation of the Mechanism of Nanostructuring of Near-Surface Titanium Layers under the Influence of Nanosecond Laser Pulses / A. Y. Tokmacheva-Kolobova // Technical Physics Letters. – 2021. – Vol. 47, № 2. – P. 143–146. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1063785021020139.

9. Храмов, Г. В. Структурно-фазовые состояния микродуговых биоактивных покрытий на наноструктурированном титане / Г. В. Храмов, М. А. Лазебная, Ю. Р. Колобов [и др.] // Научные ведомости БелГУ. Серия: Математика. Физика. – 2011. – № 17 (112), вып. 24. – С. 181–185.

10. Колобов, Ю. Р. Формирование пористых комбинированных биоактивных покрытий на титановых сплавах ВТ6 и ВТ16 методом микродугового оксидирования / Ю. Р. Колобов, О. А. Дручинина, М. Б. Иванов [и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 2. – С. 48–53.

11. Manokhin, S. S. Investigation of Changes in the Structure of Submicrocrystalline Titanium of VT1-0 Brand under Heat Treatment and Laser Processing with Nanosecond Pulses / S. S. Manokhin, A. Yu. Tokmacheva-Kolobova, Yu. Karlagina [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – Vol. 15, № 1. – P. 59–64. – DOI: 10.1134/S1027451021010365.

12. Kolobov, Y. R. Shock-wave-induced grain refinement and phase state modification in coarse-grained and nanocrystalline titanium / Y. R. Kolobov, S. S. Manokhin, A. Y. Kolobova [et al.] // Technical Physics Letters. – 2016. – Vol. 42, № 9. – P. 959–962. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1063785016090200.

13. Wang, H. Surface modification of NiTi alloy by ultrashort pulsed laser shock peening / H. Wang, Y. Kalchev, H. Wang [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 394. – Art. 125899. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125899.

14. Saraeva, I. N. Sub-picosecond laser surface modification of Ti-Ni alloy and its antibacterial activity / I. N. Saraeva, A. A. Nastulyavichus, I. V. Sozaev [et al.] // Laser Physics Letters. – 2023. – Vol. 20, № 11. – Art. 115602. – DOI: https://doi.org/10.1088/1612-202X/acfd93.

15. Khokhlov, V. A. Melting of Titanium by a Shock Wave Generated by an Intense Femtosecond Laser Pulse / V. A. Khokhlov, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov [et al.] // JETP Letters. – 2022. – Vol. 115, № 9. – P. 523–530. – DOI: https://doi.org/10.1134/S0021364022100551.

16. Zhakhovsky, V. V. Shock-induced melting and crystallization in titanium irradiated by ultrashort laser pulse / V. V. Zhakhovsky, Yu. R. Kolobov, S. I. Ashitkov [et al.] // Physics of Fluids. – 2023. – Vol. 35, № 9. – Art. 096104. – DOI: https://doi.org/10.1063/5.0165622.

17. Манохин, С. С. Исследование механизма полиморфного превращения в титане при воздействии лазерного импульса фемтосекундной длительности / С. С. Манохин, И. В. Неласов, С. И. Ашитков [и др.] // Письма в журнал технической физики. – 2025. – Т. 51, № 13. – С. 28–31. – DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60700.20275.

18. Ерубаев, Е. А. Влияние микродугового оксидирования на усталость титанового сплава ВТ6 / Е. А. Ерубаев, Ю. Р. Колобов, И. Н. Кузьменко [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12. – С. 2575–2579.

REFERENCES

1. Kolobov, Y. R. Nanotechnologies for the formation of medical implants based on titanium alloys with bioactive coatings / Y. R. Kolobov // Nanotechnologies in Russia. – 2009. – Vol. 4, № 11–12. – P. 758–775. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1995078009110020.

2. Kolobov, Y. R. Regularities and Mechanisms of Formation of Submicro-, Nano-, and Ultrafine-Grained Structures and Mechanical Properties of Metals and Alloys Under Different Treatments / Y. R. Kolobov // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 61, № 4. – P. 611–623. – DOI: https://doi.org/10.1007/s11182-018-1440-4.

3. Ivanov, M. B. Mechanical properties of mass-produced nanostructured titanium / M. B. Ivanov, Y. R. Kolobov, E. V. Golosov [et al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2011. – Vol. 6, № 5–6. – P. 370–378. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1995078011030074.

4. Kuzmenko, I.N. Dynamic mechanical analysis and thermomechanical stability of nanostructured commercially pure titanium in the temperature range of 20-600 ºC / I.N. Kuzmenko, Y.R. Kolobov, E.A. Korneeva [et.al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2013. – Vol. 8, № 5-6. – P. 297-302/ - DOI: http://doi.org/10.1134/S1995078013030129.

5. Erubaev, E. A. Thermomechanical Stability of Nanostructured Unalloyed Titanium / E. A. Erubaev, Y. R. Kolobov, I. N. Kuz'menko [et al.] // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 59, № 12. – P. 2101–2105. – DOI: https://doi.org/10.1007/s11182-017-1020-z.

6. Kolobov, Y. R. Investigation of the Effect of Nanosecond Laser Pulses Processing on the Microstructure and Fatigue Resistance of Commercially Pure Titanium / Y. R. Kolobov, S. S. Manokhin, V. I. Betekhtin [et al.] // Technical Physics Letters. – 2023. – Vol. 49, Suppl. 4. – P. S368–S371. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1063785023900753.

7. Kolobov, Y. R. Effect of Processing by Femtosecond Pulsed Laser on Mechanical Properties of Submicrocrystalline Titanium / Y. R. Kolobov, E. A. Korneeva, I. N. Kuz'menko [et al.] // Technical Physics. – 2018. – Vol. 63, № 3. – P. 385–390. – DOI: https://doi.org/10.1134/S106378421803009X.

8. Tokmacheva-Kolobova, A. Y. Investigation of the Mechanism of Nanostructuring of Near-Surface Titanium Layers under the Influence of Nanosecond Laser Pulses / A. Y. Tokmacheva-Kolobova // Technical Physics Letters. – 2021. – Vol. 47, № 2. – P. 143–146. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1063785021020139.

9. Khramov, G. V. Strukturno-fazovye sostoyaniya mikrodugovykh bioaktivnykh pokrytij na nanostrukturirovannom titane / G. V. Khramov, M. A. Lazebnaya, Yu. R. Kolobov [et al.] // Nauchnye vedomosti BelGU. Seriya: Matematika. Fizika. – 2011. – № 17 (112), vyp. 24. – S. 181–185. (in Russian).

10. Kolobov, Yu. R. Formirovanie poristykh kombinirovannykh bioaktivnykh pokrytij na titanovykh splavakh VT6 i VT16 metodom mikrodugovogo oksidirovaniya / Yu. R.

Kolobov, O. A. Druchinina, M. B. Ivanov [et al.] // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2009. – № 2. – S. 48–53. (in Russian)

11. Manokhin, S. S. Investigation of Changes in the Structure of Submicrocrystalline Titanium of VT1-0 Brand under Heat Treatment and Laser Processing with Nanosecond Pulses / S. S. Manokhin, A. Yu. Tokmacheva-Kolobova, Yu. Karlagina [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – Vol. 15, № 1. – P. 59–64. – DOI: 10.1134/S1027451021010365.

12. Kolobov, Y. R. Shock-wave-induced grain refinement and phase state modification in coarse-grained and nanocrystalline titanium / Y. R. Kolobov, S. S. Manokhin, A. Y. Kolobova [et al.] // Technical Physics Letters. – 2016. – Vol. 42, № 9. – P. 959–962. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1063785016090200.

13. Wang, H. Surface modification of NiTi alloy by ultrashort pulsed laser shock peening / H. Wang, Y. Kalchev, H. Wang [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 394. – Art. 125899. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125899.

14. Saraeva, I. N. Sub-picosecond laser surface modification of Ti-Ni alloy and its antibacterial activity / I. N. Saraeva, A. A. Nastulyavichus, I. V. Sozaev [et al.] // Laser Physics Letters. – 2023. – Vol. 20, № 11. – Art. 115602. – DOI: https://doi.org/10.1088/1612-202X/acfd93.

15. Khokhlov, V. A. Melting of Titanium by a Shock Wave Generated by an Intense Femtosecond Laser Pulse / V. A. Khokhlov, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov [et al.] // JETP Letters. – 2022. – Vol. 115, № 9. – P. 523–530. – DOI: https://doi.org/10.1134/S0021364022100551.

16. Zhakhovsky, V. V. Shock-induced melting and crystallization in titanium irradiated by ultrashort laser pulse / V. V. Zhakhovsky, Yu. R. Kolobov, S. I. Ashitkov [et al.] // Physics of Fluids. – 2023. – Vol. 35, № 9. – Art. 096104. – DOI: https://doi.org/10.1063/5.0165622.

17. Manokhin, S. S. Issledovanie mekhanizma polimorfnogo prevrashcheniya v titane pri vozdejstvii lazernogo impul'sa femtosekundnoj dlitel'nosti / S. S. Manokhin, I. V. Nelasov, S. I. Ashitkov [et al.] // Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoj fiziki. – 2025. – T. 51, № 13. – S. 28–31. – DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60700.20275. (in Russian).

18. Erubaev, E. A. Vliyanie mikrodugovogo oksidirovaniya na ustalost' titanovogo splava VT6 / E. A. Erubaev, Yu. R. Kolobov, I. N. Kuz'menko [et al.] // Fundamental'nye issledovaniya. – 2014. – № 12. – S. 2575–2579. (in Russian)

Глава поступила в редакцию 25.03.2026

Глава 23 ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ

Попов Р.Ю.[1], Пантелеенко Ф.И.[2], Шиманская А.Н.[1]
[1]Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», Минск, Республика Беларусь
[2]Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь
rospopov@mail.ru

В главе представлены результаты исследований термостойких керамических материалов, полученных с использованием отечественных сырьевых компонентов различных месторождений. Данные исследования носят не только прикладной характер, но и позволяют более детально изучить влияние температурно-временных параметров синтеза керамики на физико-химические преобразования, протекающие в ней, а также изменение свойств материала. Исследования, осуществляемые по данному направлению, нацелены на изучение возможностей расширения сырьевой базы керамических предприятий, систематизацию и углубление знаний в области синтеза технической керамики, создание предпосылок для организации производства востребованных промышленностью керамических изделий, работающих в экстремальных условиях: повышенных температур, воздействия нестационарного теплового поля, а также других негативных факторов, вызывающих протекание деструктивных процессов в результате их эксплуатации. В процессе выполнения работы осуществлен синтез термостойких керамических материалов на основе силикатных и алюмосиликатных систем, изучены основные характеристики полученных образцов, их структура и фазовый состав, дана оценка возможности применения некоторых видов отечественных сырьевых материалов для получения термостойкой керамики.

Ключевые слова: кордиерит, индиалит, эвкриптит, тиалит, термостойкость, свойство материала, структура, фазовый состав.

FEATURES OF USING DOMESTIC RAW MATERIALS TO PRODUCE HEAT-RESISTANT CERAMICS

Popov R.Yu.[1], Panteleenko F.I.[2], Shymanskaya H.M.[1]
[1] Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus
[2] Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus
rospopov@mail.ru

The chapter presents the results of research on heat-resistant ceramic materials obtained using domestic raw materials of various deposits. This research is not only applied in nature but also allows for a more detailed study of the influence of the time-temperature parameters of ceramic synthesis on the physicochemical transformations occurring within it, as well as changes in the material's properties. Studies conducted in this area aim to explore the possibilities of expanding the raw material base for ceramic enterprises, to systematize and deepen knowledge in the field of technical ceramics synthesis, and to create the prerequisites for organizing the production of ceramic products in demand by industry, which operate under extreme conditions: high temperatures, exposure to unsteady thermal fields, and other adverse factors that cause destructive processes during their operation. During the course of the work, heat-resistant ceramic materials based on silicate and aluminosilicate systems were synthesized, the main characteristics of the obtained samples, their structure and phase composition were studied, and an assessment was made of the possibility of using some types of domestic raw materials to produce heat-resistant ceramics.

Keywords: cordierite, indialite, eucryptite, tialite, heat resistance, material property, structure, phase composition.

Введение

Изучение керамических материалов, их основных характеристик, условий эксплуатации и способов получения, свидетельствует о том, что среди их многообразия можно выделить особую группу – термостойких, играющих важную роль в машино- и станкостроении, обработке металлов, изготовлении катализаторов, конструкционных элементов тепловых агрегатов, а также других востребованных промышленностью изделий.

В качестве термостойкой керамики может использоваться кордиеритовая, полученная на основе системы $MgO–Al_2O_3–SiO_2$, литийалюмосиликатная ($Li_2O–Al_2O_3–SiO_2$) и тиалитовая ($Al_2O_3–TiO_2$) [1–3].

Каждый из указанных керамических материалов имеет свои достоинства и недостатки, однако, все они нашли широкое применение в современной промышленности. Значения температурного коэффициента линейного расширения таких материалов могут находиться в пределах от минус $0{,}5\cdot10^{-6}$ до плюс $3{,}2\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$, что свидетельствует о высокой их термостойкости. В то же время, указанные виды керамики отличаются друг от друга температурными пределами эксплуатации (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнительная характеристика термостойких керамических материалов [3]

Характеристики	Кордиеритовая керамика	Литийалюмосиликатная	Тиалитовая
Кристаллическая фаза	Кордиерит / индиалит	α-эвкриптит / β-эвкриптит	α-тиалит / β-тиалит
Химическая формула	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	$LiAlSiO_4$	Al_2TiO_5
Сингония	Ромбическая / гексагональная	Тригональная / гексагональная	Ромбическая
Химический состав	MgO – 13,78 %; Al_2O_3 – 34,86 %; SiO_2 – 51,35 %	Li_2O –11,8 %; Al_2O_3 –40,5 %; SiO_2 – 47,7 %	Al_2O_3 – 56,00 %; TiO_2 – 44,00 %
Температура плавления, °С	1450	1300–1400	1890
Температура эксплуатации, °С	1200–1420	1200	1820–1860

Для промышленного производства кордиеритовой и литийсодержащей керамики чаще всего применяются не искусственно полученные химические соединения, а природные сырьевые материалы, в том числе высококачественные огнеупорные глины и каолины, которые являются одним из основных компонентов сырьевой смеси. В случае же тиалитовой керамики глинистая составляющая является добавкой, обеспечивающей технологичность керамической массы, а также оказывающей положительное влияние на процессы спекания материала при обжиге.

В зависимости от требуемой конфигурации термостойкие изделия можно изготавливать шликерным литьем (на основе суспензий), пластическим и полусухим способами, кроме того, находят применение горячее литье, аддитивные технологии, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и ряд других [3].

Анализ потребления термостойких керамических материалов свидетельствует о том, что большинство из них эксплуатируются в интервале температур 750–1250 °С, что предполагает использование первых двух видов керамики – литийсодержащей и

кордиеритовой, однако получение последней является более предпочтительным и экономически целесообразным за счет использования доступных сырьевых материалов.

Республика Беларусь не располагает высококачественным глинистым сырьем, однако, на юге страны (Брестская и Гомельская области) имеются месторождения тугоплавких глин, а также каолинов, которые перспективны для получения кордиеритовой керамики, что позволяет частично решать вопросы импортозамещения и ресурсосбережения, весьма актуальные на сегодняшний день.

Изучение структуро- и фазообразования кордиеритовой керамики, полученной с использованием отечественного глинистого сырья

Составы керамических масс при проведении настоящего исследования проектировались таким образом, чтобы обеспечить стехиометрическое соотношение основных оксидов, образующих кордиеритовую фазу (таблица 1). Источником оксида магния служил тальк Онотский (силикат магния), оксида алюминия – технический глинозем, содержащий до 99,3 % Al_2O_3. Кварцевая составляющая в состав экспериментальных масс вводилась исследуемыми глинами.

Кроме масс, включающих отечественное глинистое сырье, были использованы сырьевые композиции, содержащие импортируемые глинистые компоненты: обогащенный каолин месторождения «Белая Балка» и глину огнеупорную месторождения «Боровичское». Сравнительные данные по химическому составу глинистого сырья различных месторождений приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав глинистого сырья (здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание, мас. %)

Наименование сырьевого материала	Оксиды и их содержание, %								П.п.п., %
	SiO_2	Al_2O_3	$FeO+Fe_2O_3$	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	
Сырье Республики Беларусь									
Глина месторождения «Крупейский сад»	62,69–83,23	8,53–24,37	2,19–8,73	0,25–1,03	0,30–0,87	0,17–0,87	0,04–0,09	0,82–1,19	3,24–10,11
Глина месторождения «Глинка»	71,08–76,64	14,67–20,06	3,89–5,27	0,24–0,47	0,45–1,39	0,13–0,22	0,13–0,22	0,52–0,86	1,79–2,74
Глина месторождения «Городное»	62,80–75,56	14,71–21,35	2,52–6,94	0,37–1,05	0,39–1,79	0,27–1,23	0,00–1,69	0,56–0,99	3,58–6,83
Глина месторождения «Столинские хутора»	69,74–82,24	10,02–17,02	1,83–8,72	0,37–0,86	0,00–1,75	0,27–0,93	0,01–2,13	0,53–0,86	3,28–4,92
Глина месторождения «Журавлево»	69,71-84,43	8,68–15,01	1,09–6,71	0,26–0,60	0,43–0,70	0,23–0,68	0,07–0,13	0,72–0,98	3,64–7,60
Бентонит месторождения «Острожанское»	64,68	15,89	5,92	4,18	–	1,19	–	0,86	7,28
Сырье Российской Федерации									
Каолин месторождения «Белая Балка»	46,89	37,61	0,69	0,34	0,10	0,30	0,59	0,64	12,80
Глина месторождения «Боровичское»	53,46	32,00	0,75	1,10	0,40	0,49	2,10	1,10	8,60

Важно отметить, что некоторое присутствие железосодержащих примесей в используемых материалах является весьма допустимым и, даже, в определенных случаях – полезным, поскольку в процессе обжига керамического материала может образовываться железистый кордиерит $2FeO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$, обладающий близкими к классическому кордиериту свойствами. Кроме того, оксиды железа позволяют интенсифицировать формирование высокотемпературной формы кордиерита – индиалита, стабилизируя его в низкотемпературной области, а также способствуют активизации процесса спекания, повышая механические характеристики керамики.

Сравнительный анализ химического, минерального и гранулометрического составов отечественного глинистого сырья свидетельствует о том, что в природном

материале содержится значительное количество примесных составляющих по сравнению с импортируемыми огнеупорными глинами (таблицы 2–4).

Таблица 3 – Характеристики отечественного глинистого сырья, его минеральный состав

Месторождение глинистого сырья	Минеральный состав		Характеристика глин
	пластичные минералы	примесные минералы	
1	2	3	4
Глина месторождения «Городное»	Гидрослюда (иллит), монтмориллонит, каолинит	Кварц, полевые шпаты, карбонатные примеси (мергель, доломит, известняк, мел), железистые соединения, анатаз	Тугоплавкое сырье, полукислая, средне- и высокопластичная
Глина месторождения «Столинские хутора»	Гидрослюда (иллит), монтмориллонит, каолинит	Кварц, полевые шпаты, карбонатные примеси (сидерит, известняк, мел), железистые соединения, анатаз	Тугоплавкое сырье, от кислой до полукислой, высокопластичная
Глина «Крупейский сад»	Монтмориллонит, гидрослюда (иллит), каолинит монотермит	Пески полиминеральные (кварцевая и полевошпатовая составляющая), карбонатные примеси (мергель, доломит, известняк, мел), железосодержащие соединения	Тугоплавкое сырье, от кислой до полукислой, от грубо- до мелкодисперсной, от мало- до высокопластичной
Глина месторождения «Глинка»	Гидрослюда (иллит), монтмориллонит, каолинит	Кварц, карбонаты, железосодержащие компоненты	Тугоплавкое грубодисперсное сырье, полукислая порода, средне- и высокопластичная
Глина месторождения «Журавлево»	Гидрослюда (иллит), монтмориллонит, каолинит, галлуазит	Кварцевый песок, смесь полевых шпатов, доломит, пирофиллит, железосодержащие соединения, возможно присутствие гипса, мусковита и пирита	Тугоплавкое сырье, грубодисперсное, средне- и высокопластичная, от кислой до полукислой

Таблица 4 – Гранулометрический состав отечественного глинистого сырья

Размер фракции, мкм	Содержание фракции в глинистом сырье различных месторождений, %				
	«Городное»	«Столинские хутора»	«Крупейский сад»	«Глинка»	«Журавлево»
0,05–1	1,85–4,84	2,16–4,32	2,62–3,43	3,10–4,24	1,80–4,51
1–2	3,40–11,11	3,77–7,10	3,44–5,98	5,61–9,10	3,75–11,24
2–3	3,17–10,64	3,08–7,86	3,36–5,81	5,08–8,23	3,39–11,77
3–4	2,51–7,69	2,00–6,61	2,23–4,45	4,12–5,38	2,44–7,99
4–5	2,38–6,90	1,37–6,05	1,49–3,55	3,48–4,04	1,74–5,93
5–10	11,11–29,91	8,24–24,80	8,40–16,54	16,02–20,97	8,44–27,68

10–20	7,63–30,55	6,43–31,81	11,40–19,16	21,73–27,97	13,55–32,40
20–50	7,81–47,76	9,86–47,24	21,29–46,79	23,07–35,22	1,26–38,31
50–100	0,99–16,08	0,00–22,31	0,63–16,40	0,00–3,60	0,00–20,11
100–200	0,00–1,71	0,00–1,76	0,02–9,14	–	0,00–3,47
200–500	0,00–21,31	0,00–33,98	остальное	–	0,00–24,76
Примечание. Исследования проведены с помощью лазерного измерителя размеров частиц Fritsch Analysette 22 фирмы Fritsch GmbH (Германия)					

Отмечается, что глинистое сырье Республики Беларусь характеризуется наличием значительного количества кварцевой составляющей (62,69–84,43 %), в нем фиксируются железосодержащие соединения (1,09–8,73 %), а количество Al_2O_3 составляет от 8,53 до 24,37 %. Установлено, что в качестве пластичных компонентов в природном материале присутствуют гидрослюда (иллит), монтмориллонит, каолинит, иногда фиксируются галлуазит и монотермит.

Экспериментальные составы получали совместным мокрым помолом в планетарной лабораторной мельнице фирмы Retsch PM-100 (Германия). Полученную суспензию сушили в электрической сушилке до постоянной влажности, после чего из нее готовили пресс-порошок влажностью 6–8 %. Формование образцов осуществляли на гидравлическом прессе при давлении прессования 35–40 МПа. Однократный обжиг выполняли в электрической муфельной печи Nabertherm (Германия) при температурах 1100–1350 °С, скорость подъема температуры – 250–300 °С/ч, охлаждение – инерционное.

Определение водопоглощения и кажущейся плотности осуществляли согласно ГОСТ 2409–2014. Измерение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) образцов керамических материалов проводили на электронном дилатометре DIL 402 PC Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С (скорость подъема температуры – 5 °С/мин (ГОСТ 27180–2019), прочностных характеристик – на универсальной электромеханической испытательной машине Galdabini Quasar 100 (Италия). Фазовый состав синтезированных материалов изучали с помощью дифрактометра D8 ADVANCE Bruker AXS (Германия), структуру и химический состав – сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL, а также установки S-4800 Hitachi (Япония). Рамановские спектры зарегистрированы с использованием 3D-сканирующего лазерного микроскопа Confotec MR350, SOL Instruments Ltd (Республика Беларусь).

Показатели спекания керамики на основе разработанных составов масс указаны в таблице 5.

Таблица 5 – Усредненные значения показателей спекания керамических масс

Использующийся глинистый компонет	Температура обжига, ℃	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, кг/м^3	Механическая прочность, МПа
1	2	3	4	5
Глина месторождения «Крупейский сад»	1100	21,2	1861	21,2
	1200	19,6	1864	26,1
	1250	18,3	1861	30,2
	1300	17,7	1862	34,0
	1350	17,2	1862	36,4
Глина месторождения «Глинка»	1100	20,3	1872	20,3
	1200	18,5	1876	26,4
	1250	17,4	1879	31,7
	1300	16,9	1881	36,8
	1350	16,5	1881	39,4

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
Глина месторождения «Городное»	1100	17,3	1948	17,3
	1200	16,2	1954	23,4
	1250	15,5	1961	29,5
	1300	15,2	1965	33,1
	1350	15,1	1968	35,4
Глина месторождения «Столинские хутора»	1100	19,5	1918	19,5
	1200	18,1	1931	22,3
	1250	16,7	1941	25,4
	1300	16,1	1946	28,2
	1350	15,8	1949	28,9
Глина месторождения «Журавлево»	1100	22,3	1816	22,3
	1200	21,1	1831	23,6
	1250	20,2	1842	24,8
	1300	19,9	1845	26,1
	1350	19,6	1854	25,9
Бентонит месторождения «Острожанское»	1100	18,2	1934	18,2
	1200	15,4	1961	24,5
	1250	14,9	1973	32,4
	1300	14,6	1982	37,5
	1350	14,0	1993	39,7
Каолин месторождения	1100	25,8	1671	22,8
	1200	24,3	1675	24,3
«Белая Балка»	1250	23,2	1669	25,4
	1300	22,5	1665	27,2
	1350	21,7	1671	28,6
Глина месторождения «Боровичское»	1100	30,2	1606	21,4
	1200	28,6	1622	23,4
	1250	27,6	1619	27,5
	1300	27,0	1622	29,6
	1350	27,1	1624	30,8

Следует отметить, что степень спекания керамики, полученной с использованием отечественных глин, более высокая за счет присутствия примесных соединений, активизация процессов спекания начинает фиксироваться выше 1100 °С, а в пределах температур 1100–1250 °С наблюдается более резкое изменение исследуемых показателей свойств образцов.

Изучение структурных особенностей керамических материалов, полученных на основе глинистого сырья различных месторождений, свидетельствует о том, что, несмотря на близость химических составов керамических масс, процесс формирования стекловидной и кристаллических фаз протекает не совсем одинаково. О некотором различии может говорить дивергенция геометрии пор, их количества, а также распределения кристаллических и стекловидной фаз (рисунок 1).

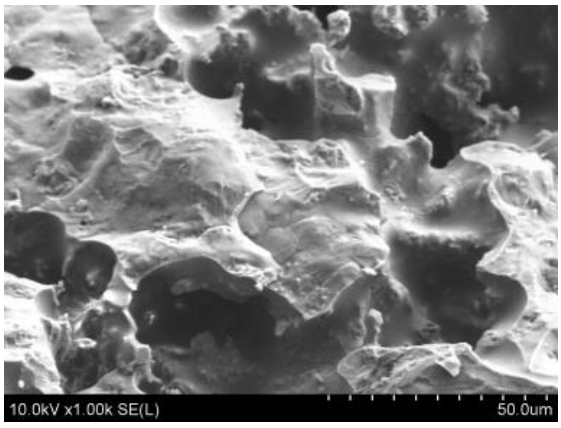
Исследуя поверхности сколов образцов, можно отметить, тот факт, что материал керамики представлен криптокристаллической (или псевдоаморфной) структурой; присутствующие в веществе поры, стремятся принять сферическую форму под действием сил поверхностного натяжения. Так, например, на снимках поверхности керамики, полученной на основе глин месторождений «Крупейский сад», «Городное», а также бентонита «Острожанского», обожженных при 1350 °С, поры приобретают форму, близкую к сферической, что говорит о том, что поверхностное натяжение образующегося расплава достигло значительных показателей за счет насыщения огнеупорными и тугоплавкими компонентами, присутствующими в составе керамических масс.

Следует отметить, что в структуре материалов, синтезированных с использованием глинистого сырья месторождений «Столинские хутора» и «Глинка»,

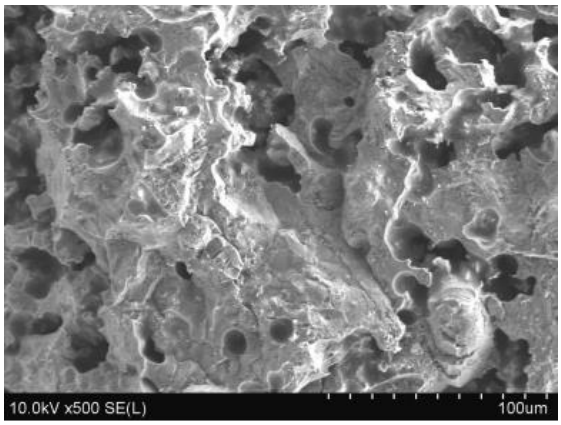
фиксируются образования в виде глобул, представляющих собой кристаллы призматической или игольчатой формы, «сцементированных» стекловидной фазой в единый монолит. Можно предположить, что часть из указанных образований, имеет возможность формироваться в процессе остывания расплава и образовывать подобные структуры на границе раздела «пора – материал», поскольку в таких областях энергетические затраты на формирование новых поверхностей раздела фаз существенно ниже, чем в объеме самого материала.

Комплексный анализ экспериментальных данных, полученных с помощью дилатометрического (таблица 6), рентгеноструктурного анализов, Рамановской спектроскопии (рисунок 2), а также электронной микроскопии, позволил определить, что качественный состав керамики, синтезированной при 1350 °С, представлен низкотемпературным ромбическим кордиеритом, высокотемпературной гексагональной полиморфной модификацией – индиалитом, а также шпинелью ($MgO\cdot Al_2O_3$). Количество указанных фаз зависит от использующегося глинистого сырья.

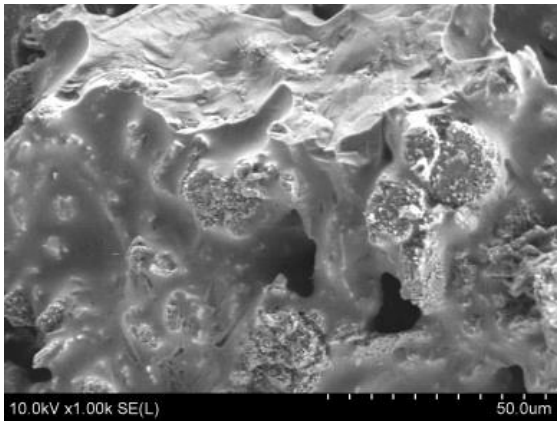
Дилатометрические исследования образцов керамики (таблица 6) свидетельствуют о том, что минимальными значениями температурного коэффициента линейного расширения обладали материалы на основе составов, включающих каолин месторождения «Белая Балка» и глины месторождения «Боровичское». В тоже время, применение местных видов глинистого сырья, позволяет обеспечить достижение следующих значений указанных термических характеристик при вышеназванной температуре синтеза: они колеблются от $2{,}24\cdot10^{-6}$ до $2{,}91\cdot10^{-6}$ K^{-1}, что соответствует данным показателям свойств, предъявляемым к кордиеритовым изделиям, выпускаемым промышленностью.



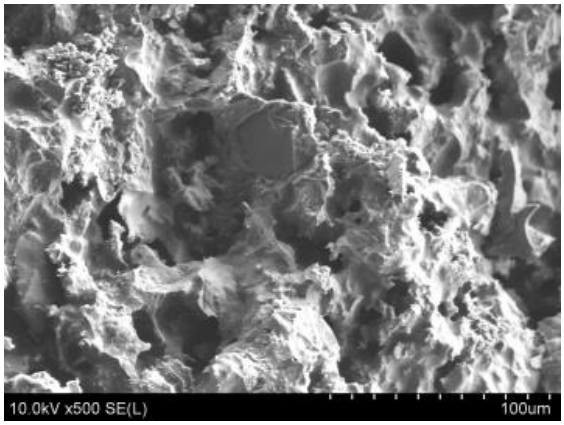
а



б



в



г

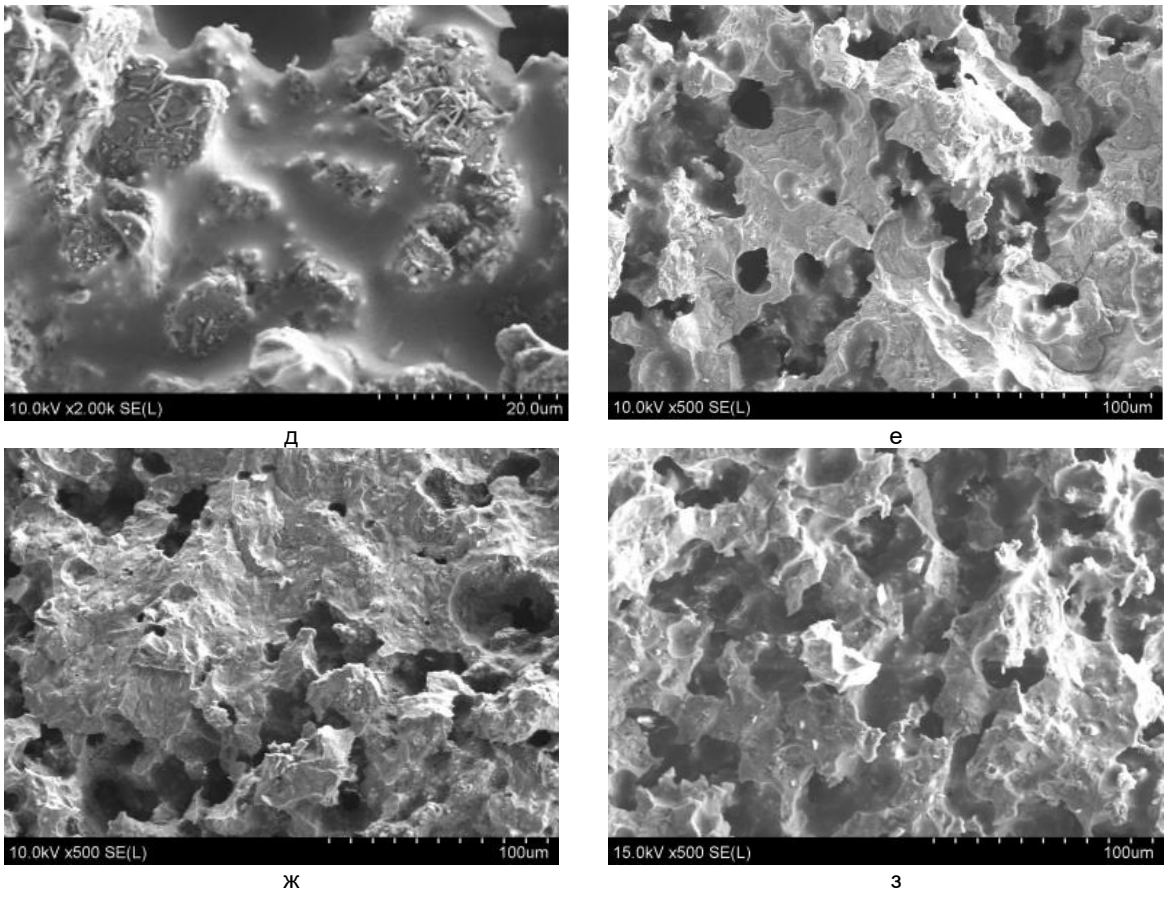
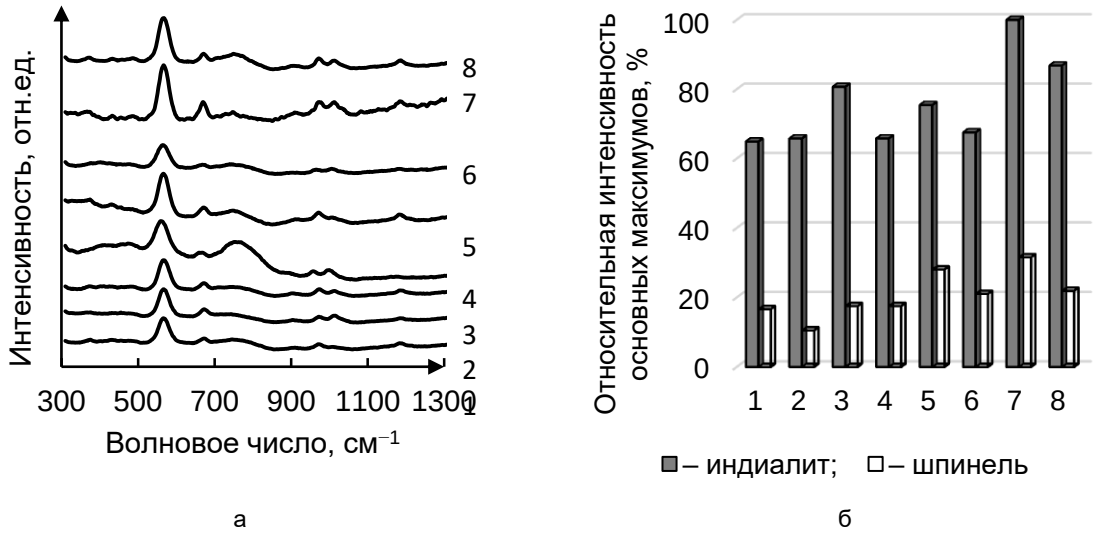


Рисунок 1 – Микроструктура керамики, полученной при 1350 ℃с использованием глинистого сырья следующих месторождений: «Крупейский сад» (а), «Городное» (б), «Столинские хутора» (в), «Журавлево» (г), «Глинка» (д), «Острожанское» (е), «Белая Балка» (ж), «Боровичское» (з)

Таблица 6 – Результаты дилатометрических исследований

Использующийся глинистый компонет	ТКЛР образцов, $\alpha \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, полученных при температуре обжига, ℃:		
	1250	1300	1350
Глина месторождения «Крупейский сад»	4,68	1,91	2,91
Глина месторождения «Глинка»	5,03	2,61	2,61
Глина месторождения «Городное»	3,15	1,30	2,74
Глина месторождения «Столинские хутора»	4,79	2,00	2,24
Глина месторождения «Журавлево»	4,73	2,18	2,55
Бентонит месторождения «Острожанское»	3,38	2,02	2,31
Каолин месторождения «Белая Балка»	3,02	1,52	1,91
Глина месторождения «Боровичское»	3,77	1,50	1,94



а б

Рисунок 2 – Раман-спектры (а) и соотношение кристаллических фаз (в) в керамических материалах, полученных с использованием глинистого сырья следующих месторождений: «Крупейский сад» (1), «Городное» (2), «Столинские хутора» (3), «Журавлево» (4), «Глинка» (5), «Острожанское» (6), «Белая Балка» (7), «Боровичское» (8)

Незначительное изменение температурного коэффициента линейного расширения образцов (в сторону его увеличения при повышении температуры обжига от 1300 до 1350 °С) может быть интерпретировано, во-первых, существующими погрешностями при определении показателя свойств, во-вторых, формированием стекловидной фазы, характеризующейся более высокими значениями ТКЛР по сравнению кристаллической составляющей материала, что является наиболее вероятным фактом и может быть подтверждено исследованиями структуры синтезированной керамики с помощью электронной микроскопии.

Процесс образования основной кристаллической фазы термостойкой керамики – кордиерита (и эволюции его в высокотемпературную модификацию – индиалит) из смеси сырьевых материалов, включающей глину, тальк и глинозем можно представить следующим образом: 1) частичное преобразование природного сырья с образованием «сиботаксических группировок» с последующим формированием низкотемпературной модификации кордиерита; 2) фрагментарное растворение в образующемся расплаве с последующим насыщением тугоплавкими компонентами и частичной кристаллизацией кордиерита из образующегося расплава; 3) образование двойников, состоящих из группы ромбических призм (низкотемпературного кордиерита), которые впоследствии преобразуются в гексагональную модификацию – индиалит; 4) формирование твердых растворов (характерных для такого вида керамики) с вовлечением примесных составляющих, присутствующих в сырье, препятствующих обратному переходу высокотемпературной модификации индиалита в кордиерит [4–10].

Такой подход согласуется с теоретическими данными, приведенными в кристаллохимии, а также физической химии твердых материалов и позволяет объяснить ряд особенностей, фиксируемых при изучении процессов, протекающих при синтезе керамики.

В процессе выполнения работы было установлено, что введение в состав экспериментальных масс до 5 % тонкомолотого боя бракованных кордиеритовых изделий позволяет несколько снизить (на 5–7 %) значения температурного коэффициента линейного расширения. По нашему мнению, это связано с тем, что данная добавка на начальной стадии формирования кордиеритовой фазы выступает в качестве «затравки», обеспечивая целенаправленное фазообразование при высокотемпературном синтезе.

Внешний вид образцов термостойких керамических изделий, обожженных при температуре 1350 °С, приведен ниже на рисунке 3.



Рисунок 3 – Внешний вид образцов кордиеритовой керамики, обожженной при температуре 1350 °С

Определение термостойкости образцов кордиеритовой керамики, полученных на основе исследуемого глинистого сырья, осуществлялось путем попеременного термоциклирования в условиях: проточная вода – 900 °С. Нагрев керамики осуществлялся в электрической муфельной печи. Образцы материала выдерживались в печи до установления постоянной температуры, затем – резко охлаждались в проточной воде. Поверхность образцов подвергалась осмотру, наличие трещин указывало о начале процесса разрушения изделий. В результате проведенных исследований установлено, что термостойкость образцов составила не менее 100 циклов попеременного нагрева и охлаждения.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать выводы о принципиальной возможности применения отечественного тугоплавкого глинистого сырья, ранее не применяющегося для указанных целей, для получения термостойких кордиеритовых изделий с необходимым набором физико-технических характеристик. В процессе исследований были выявлены закономерности изменения свойств, структуры и фазового состава керамики в зависимости от температуры обжига исследуемых композиций, установлены особенности процесса фазообразования, протекающие при синтезе кордиеритовых материалов на основе отечественных тугоплавких глин. Предложен механизм образования высокотемпературной модификации кордиерита, позволяющий объяснить процесс перехода от одной разновидности к другой, расширяя понимание закономерностей изменения фазового состава в подобных материалах и создавая предпосылки для структурно-управляемого синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee, J.-S. The effect of the MgO/Al_2O_3 ratio on the thermal and refractory behaviors of cordierite ceramics / J.-S. Lee, J.-W. Kim, J.-S. Park // Materials. – 2025. – Vol. 18, № 1. – P. 168.

2. Yumuşak, G. Enhancing compressive strength in Tialite ceramics through additives and sintering optimization / G. Yumuşak // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51, № 25. – P. 45448–45458.

3. Волочко, А.Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А.Т. Волочко, К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова. – Мн.: Беларуская навука, 2013. – 385 с.

4. Valaskova, M. Clays, clay minerals and cordierite ceramics – a review/ M. Valaskova// Ceramics – Silikáty. – 2015. – Vol. 59, №. 4. – P. 331–340.

5. Crystallization and quantification of crystalline and non-crystalline phases in kaolin-based cordierites/ M. Valaskova, Z. Klika, B. Novosad [et al.] // Materials. – 2019. – Vol. 12,

№ 19. – P. 3104.

6. Blackburn, J. Time evolution of twin domains in cordierite: a computer simulation study / J. Blackburn, E. Salje // Phys Chem Min. – 1999. – Vol. 26. P. – 275–296.

7. Процесс формирования кристаллических фаз в термостойких кордиеритсодержащих электротехнических материалах / Р.Ю. Попов, Ф.И. Пантелеенко, А.Н. Шиманская [и др.] // Стекло и керамика. – 2026. – Т. 99, № 2. – С. 40–47.

8. Особенности производства технической керамики для тепловых агрегатов металлургической отрасли / Ф.И. Пантелеенко, Р.Ю. Попов, А.Н. Шиманская [и др.] // Литье и металлургия. – 2025. – № 1. – С. 67–72.

9. Организация производства технической керамики для машиностроительной отрасли и перспективы использования сырьевой базы Республики Беларусь / Р.Ю. Попов, Ф.И. Пантелеенко, А.Н. Шиманская [и др.] // Литье и металлургия. – 2026. – № 1. – С. 104–109.

10. Heat-Resistant Cordierite-Containing Ceramics Based on Clay from the Krupeisky Sad Deposit and Organization of its Production / R.Yu. Popov, E.M. Dyatlova, F.I. Panteleenko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. – 2023. – Vol. 64, № 1. – P. 57–62.

REFERENCES

1. Lee, J.-S. The effect of the MgO/Al_2O_3 ratio on the thermal and refractory behaviors of cordierite ceramics / J.-S. Lee, J.-W. Kim, J.-S. Park // Materials. – 2025. – Vol. 18, № 1. – P. 168.

2. Yumuşak, G. Enhancing compressive strength in Tialite ceramics through additives and sintering optimization / G. Yumuşak // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51, № 25. – P. 45448–45458.

3. Volochko, A.T. Ogneupornye i tugoplavkie keramicheskie materialy / A.T. Volochko, K.B. Podbolotov, E.M. Dyatlova. – Mn.: Belaruskaya navuka, 2013. – 385 p. (in Russian).

4. Valaskova, M. Clays, clay minerals and cordierite ceramics – a review/ M. Valaskova// Ceramics – Silikáty. – 2015. – Vol. 59, №. 4. – P. 331–340.

5. Crystallization and quantification of crystalline and non-crystalline phases in kaolin-based cordierites/ M. Valaskova, Z. Klika, B. Novosad [et al.] // Materials. – 2019. – Vol. 12, № 19. – P. 3104.

6. Blackburn, J. Time evolution of twin domains in cordierite: a computer simulation study / J. Blackburn, E. Salje // Phys Chem Min. – 1999. – Vol. 26. P. – 275–296.

7. The process of formation of crystalline phases in heat-resistant cordierite-containing electrical materials / R.Yu. Popov, F.I. Panteleenko, H.M. Shymanskaya [et al.] // Glass and ceramics. – 2026. – Vol. 99, № 2. – P. 40–47. (in Russian).

8. Features of the production of technical ceramics for thermal units of the metallurgical industry / F.I. Panteleenko, R.J. Popov, A.N. Shimanskaya [et al.] // Litiyo i Metallurgiya (FOUNDRY PRODUCTION AND METALLURGY). – 2025. – № 1. – P. 67–72. (in Russian).

9. Organization of technical ceramics production for the machine-building industry and prospects for the use of the raw material base of the Republic of Belarus / R.Ju. Popov, F.I. Panteleenko, A.N. Shimanskaya [et al.] // Foundry production and metallurgy. – 2026. – № 1. – P. 104–109. (in Russian).

10. Heat-Resistant Cordierite-Containing Ceramics Based on Clay from the Krupeisky Sad Deposit and Organization of its Production / R.Yu. Popov, E.M. Dyatlova, F.I. Panteleenko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. – 2023. – Vol. 64, № 1. – P. 57–62.

Глава поступила в редакцию 26.03.2026

Глава 24 ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРЕГРАДЫ И ПРОБОЙНИКА С УЧЕТОМ ДИСЛОКАЦИОННЫХ МИКРОМЕХАНИЗМОВ ПЛАСТИЧНОСТИ

Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В., Югов Н.Т.
Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия
e-mail:yana.lipatnikova@list.ru

В данной работе исследованы прочностные свойства металлических однофазных и композиционных слоистых интерметаллических преград в зависимости от задаваемого упрочнения элементарного объема деформируемой среды, которое влияет на процессы макроскопической локализации пластической деформации. Рассмотрено влияние последовательности укладки и толщины слоёв на прочность преграды. Также исследована проникающая способность интерметаллического ударника в зависимости от упрочнения элементарного объема материала. Модельно получен эффект самозатачивания ударника, улучшающий его проникающую способность, при высокоскоростном взаимодействии с преградой. Исследование проведено методом конечно-элементного моделирования, численно реализованного в авторском программном комплексе. Получены 3D картины деформации и разрушения при взаимодействии преграды с ударником.

Ключевые слова: конечно-элементное моделирование, полосы адиабатического сдвига, динамическая прочность, интерметаллиды, слоистые композиты

NUMERICAL STUDY OF THE DYNAMIC STRENGTH OF METALLIC BARRIER AND STRIKER TAKING INTO ACCOUNT DISLOCATION MECHANISMS

Lipatnikova Ya.D., Solov'eva Yu.V., Yugov N.T.
Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia
e-mail: yana.lipatnikova@list.ru

This chapter examines the strength properties of single-phase metallic and composite layered intermetallic barriers depending on the specified hardening of the elementary volume of the deformed medium, which influences the processes of macroscopic localization of plastic deformation. The influence of the layer placement sequence and thickness on the barrier strength is examined. The penetrating ability of the intermetallic striker is also examined as a function of the hardening of the elementary volume of the material. A model was used to demonstrate the self-sharpening effect of a striker, improving its penetrating ability during high-speed impact with a target. The study was conducted using finite element modeling, numerically implemented in a proprietary software package. 3D patterns of the deformation and fracture during impact of barrier with the striker were obtained.

Keywords: finite element modeling, adiabatic shear bands, dynamic strength, intermetallic compounds, layered composites

Введение

В последние десятилетия большое распространение в моделировании деформации кристаллических материалов получили подходы, объединяющие методы конечно-элементного анализа, основанные на упругопластических и упруговязкопластических моделях механики, и методы физического моделирования, определяющие пластическое поведение материала и описывающие эволюцию дефектной структуры на разных масштабных уровнях деформации [1,2]. Данные подходы для построения моделей дают возможность получить лучшее соответствие

численных расчетов экспериментальным результатам по деформации и разрушению металлических материалов, в отличии от традиционных подходов, применяемых в рамках континуальной механики.

В настоящей работе для описания пластического поведения материала были использованы сценарии деформационного поведения элементарных объемов деформируемой среды, которые были получены при численном решении модели дислокационной кинетики сплавов со сверхструктурой $L1_2$ [3]. Данная модель, учитывающая особенности строения деформационных дефектов упомянутых сплавов, достаточно близко к экспериментальным данным описывает деформацию на микромасштабном уровне (уровень зоны сдвига) и аномалию механических свойств в высокотемпературной области, которая присуща ряду сплавов со сверхструктурой $L1_2$, включая Ni_3Al.

На макромасштабном уровне моделирование деформации осуществлялось в рамках упругопластической модели механики, реализованной в программном комплексе «РАНЕТ-3» [4], позволяющим проводить решение задач в полной трехмерной постановке модифицированным на решение динамических задач методом конечных элементов. Сценарии деформационного поведения элементарных объемов деформируемых тел, полученные при решении уравнений модели дислокационной кинетики, были затем использованы в модели механики. В работах [5-7], в которых проводился расчет деформации прямоугольного образца при одноосном динамическом сжатии и растяжении, показано, что вид кривой деформационного упрочнения элемента среды имеет значительное влияние на картину макродеформации образца. В частности, использование немонотонной зависимости напряжение-деформация для описания пластического поведения материала при его структурном разупрочнении, в некоторых случаях, позволило модельно описать явление суперлокализации пластической деформации, которое наблюдалось в экспериментах по высокотемпературному сжатию монокристаллов сплава Ni_3Ge и Ni_3Al [8-10].

Целью данного исследования являлось изучение влияния различных сценариев деформации элементарных объемов материалов преграды и ударника при их высокоскоростном взаимодействии.

Методика многоуровневого моделирования деформации металлических материалов

Типы деформационных кривых, описывающих процессы упрочнения и разупрочнения элементарного объема деформированного материала, получены путем вариации параметров, контролирующих перестроение дислокаций в границы разориентаций, модели дислокационной кинетики монокристаллов сплавов со сверхструктурой $L1_2$, которая основана на концепции упрочнения и отдыха [11] и имеет следующий вид

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = C_1 \frac{(\alpha G b)^2 \rho}{\tau}\omega + \frac{C_2 e^{-U_1/kT} + C_3 e^{-U_2/kT}}{Gb\rho^{1/2}} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}} A \frac{\rho^2}{\tau} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}} R\rho N + \xi \frac{N}{\Delta h},$$

$$\frac{dN}{de} = I\rho N - \xi N, \qquad (1)$$

$$\tau = \tau_f^0 + \gamma_1 \tau_0^{(1)} \exp(-U_1/\mathrm{kT}) + \gamma_2 \tau_0^{(2)} \exp(-U_2/\mathrm{kT}) + (\alpha_0 - \beta \mathrm{T}) \mathrm{Gb}\rho^{1/2} + \frac{\mathrm{GbN}}{4\pi} lg(\frac{1}{Nb}).$$

где ρ – плотность дислокаций, ε – величина относительной пластической деформации, $\dot{\varepsilon}$ – скорость пластической деформации, C_1, C_2, C_3 – коэффициенты модели [3,11], ω – доля краевых дислокаций в общей плотности дислокаций, G – модуль сдвига, b – модуль вектора Бюргерса, τ – деформирующее напряжение, U_1, U_2 – энергии активации самоблокировки винтовых и краевых компонентов сверхдислокационных петель, γ_1, γ_2 – весовые коэффициенты, $\tau_0^{(1)}$, $\tau_0^{(2)}$ – предэкспоненциальные множители, независящие от температуры, N – плотность дислокационных стенок, Δh – среднее расстояние

между дислокациями в стенке, I, R, ξ – коэффициенты, контролирующие баланс дислокационных стенок [3,11], A – коэффициент аннигиляции, α – параметр междислокационного взаимодействия, α_0, β – константы, определяемые из экспериментальной зависимости $\alpha(T)$, получаемой для конкретного $L1_2$ сплава.

Приведенная модель (1) имеет достаточно хорошее согласование с экспериментальными данными в широком диапазоне температур деформации и более подробно описана в работах [3,11].

Для описания движения сплошной упругопластической среды удельный объем пористой среды υ представлялся в виде суммы удельного объема матрицы υ_m и удельного объема пор υ_p. Пористость материала характеризуется относительным объемом пустот $\xi_p = \upsilon/\upsilon_p$, либо параметром $\alpha_p = \upsilon/\upsilon_m$, которые связаны зависимостью $\alpha_p = 1/(1-\xi_p)$.

Система уравнений механики деформируемого твердого тела, описывающих движение упругопластической среды, имеет следующий вид:

$$\begin{gathered}\frac{d}{dt}\int_V \rho_m dV = 0,\\ \frac{d}{dt}\int_V \rho_m \boldsymbol{u} dV = \int_\Sigma \boldsymbol{n\sigma} dS,\\ \frac{d}{dt}\int_V \rho_m E dV = \int_\Sigma \boldsymbol{n\sigma u} dS,\\ \hat{\boldsymbol{e}} = \frac{\hat{\boldsymbol{s}}^\nabla}{2\mu} + \lambda\hat{\boldsymbol{s}},\\ \hat{\boldsymbol{s}}{:}\hat{\boldsymbol{s}} = \frac{2}{3}\boldsymbol{\sigma}_T^2(q),\end{gathered} \qquad (2)$$

где t – время, V – объем интегрирования, Σ – его поверхность, $\boldsymbol{n}$ – единичный вектор внешней нормали к поверхности Σ, ρ_m – плотность, $\boldsymbol{\sigma} = -p\hat{\boldsymbol{g}} + \hat{\boldsymbol{s}}$ – тензор напряжений, $\hat{\boldsymbol{s}}$ – его девиатор, p – давление, $\hat{\boldsymbol{g}}$ – метрический тензор, $\bar{\boldsymbol{u}}$ – вектор скорости, $E = \varepsilon_v + \bar{\boldsymbol{u}}\cdot\bar{\boldsymbol{u}}/2$ – удельная полная энергия, ε_v – удельная внутренняя энергия, $\hat{\boldsymbol{e}} = \hat{\boldsymbol{d}} - (\hat{\boldsymbol{d}}{:}\,\hat{\boldsymbol{g}})\hat{\boldsymbol{g}}/3$ – девиатор тензора скоростей деформаций, $\hat{\boldsymbol{d}} = (\nabla\bar{\boldsymbol{u}} + \nabla\bar{\boldsymbol{u}}^T)/2$ – тензор скоростей деформаций, $\hat{\boldsymbol{s}}^\nabla$ – объективная мера скорости изменения напряжения, $\mu = \mu_{m0}(1-\xi_p)\left[1 - (6\rho_{m0}c_{m0}^2 + 12\mu_{m0})\xi_p/(9\rho_{m0}c_{m0}^2 + 8\mu_{m0})\right]$, $\sigma_T = \sigma_S/\alpha$ – эффективные модуль сдвига и предел текучести соответственно, $\rho_{m0,}\, c_{m0,}\, \mu_{m0}$ – начальные плотность, объемная скорость звука и модуль сдвига материала матрицы соответственно. Параметр λ исключается с помощью условия пластичности Мизеса. Динамический предел текучести материала матрицы задавался в виде функциональной зависимости $\sigma_S = \sigma_S(q)$, где q – параметр, который принимается равным величине пластической деформации.

Система уравнений (2) замыкается уравнением состояния и соотношениями, описывающими кинетику роста и затекания пор.

Если известна линейная зависимость скорости ударной волны *D* от массовой скорости *u* для матричного материала $D = c_{m0} + S_{m0}u$, то уравнение состояния пористого материала имеет вид

$$p = \frac{\rho_{m0}}{\alpha_p}\left[\gamma_{m0}\varepsilon_v + \frac{c_{m0}^2\left(1-\frac{\gamma_{m0}\eta}{2}\right)\eta}{(1-S_{m0}\eta)^2}\right], \qquad (3)$$

где $\eta = 1 - \rho_{m0}\dfrac{\upsilon}{\alpha_p}$, γ_{m0} – коэффициент Грюнайзена матричного материала.

Рост пор в пластически деформированном материале при растяжении описывается уравнением

$$\frac{\rho_{m0}c_{m0}^2\left(1-\frac{\gamma_{m0}}{2}\eta\right)\eta}{(1-S_{m0}\eta)^2} + \rho_{m0}\gamma_{m0}\varepsilon_v + a_s\, ln\left(\frac{\alpha_p}{\alpha_p - 1}\right) = 0.$$

Уравнение кинетики роста пор описывает эволюцию параметра α_p в диапазоне $1 < \alpha_{00} < \alpha_p \le \alpha_{kp}$. Оно используется при $\alpha_p p + a_S\, ln\left(\dfrac{\alpha_p}{\alpha_p - 1}\right) < 0$. В противном случае $\dfrac{d\alpha_p}{dt} = 0$. В уравнение входят три легко определяемых параметра $a_S, \alpha_{00}, \alpha_{kp}$. Вообще

говоря, величина $a_S = \frac{2}{3}\sigma_S$, однако, при проведении расчетов она часто рассматривается как параметр, не зависящий от σ_S, и подбирается по лучшему согласованию расчетных и экспериментальных данных.

Параметр α_{00} – остаточная пористость в материале, которая не может быть устранена предварительным сжатием. Этот параметр служит для определения начального порогового давления, определяющего рост пор: $p_{kp} = \frac{a_S}{б_{00}} ln\left(\frac{\alpha_{00}}{\alpha_{00}-1}\right)$. α_{kp} – величина пористости, при которой происходит разрушение материала. Локальным критерием отрывного разрушения служит предельная величина относительного объема пустот

$$\xi_p^* = \frac{\alpha_{kp}-1}{\alpha_{kp}}.$$

Все эти параметры могут быть уточнены или определены при сравнении данных расчета с результатами эксперимента по откольному разрушению пластин в случае одноосного деформированного состояния.

В качестве сдвигового критерия разрушения рассматривается величина предельной интенсивности пластической деформации

$$e_u = \frac{\sqrt{2}}{3}\sqrt{3T_2 - T_1^2},$$

где T_1, T_2 – первый и второй инварианты тензора пластических деформаций.

Параметры модели для использованных в работе материалов представлены в Таблице.

Таблица – Параметры модели сплошной упругопластической среды

Материал	ρ_{m0}, $\frac{г}{см^3}$	c_{m0}, $\frac{см}{мкс}$	S_{m0}	γ_{m0}	μ_{m0}, ГПа	σ_{S0}, ГПа	a_{s0}, ГПа	α_{00}	ξ_p^*	e_u^*
Сталь	7,85	0,457	1,50	2,26	79,0	0,64	0,17	1,0006	0,041	1,00
Ni_3Al	7,5	0,415	1,74	2,0	73,0	0,434	0,289	1,0006	0,3	1,00

Параметры уравнения состояния (3) c_{m0} и S_{m0} определялись на основе обобщенной ударной адиабаты химических соединений по известной начальной пористости и химической формуле

$$D = u + 3{,}4\left(\frac{\rho_{mo}}{\mu_Э}\right)^{\frac{1}{3}} u^{\frac{1}{2}} + 17\left(\frac{\rho_{mo}}{\mu_Э}\right)^{\frac{2}{3}},$$

где D, u – скорость ударной волны и массовая скорость соответственно, c_{m0} – начальная плотность, $\mu_Э = \frac{\mu_B}{n}$ – эффективная молярная масса, μ_B – молярная масса, n – число атомов в соединении.

Результаты моделирования деформации и разрушения однофазной интерметаллидной преграды при взаимодействии со стальным ударником

Представленные далее рисунки иллюстрируют хронограммы взаимодействия со скоростью 900 м/с стального цилиндрического ударника с мишенью из Ni_3Al и соответствующие им кривые упрочнения элементарных объемов. Диаметр цилиндрического ударника – 20 мм, высота – 20 мм, ширина преграды – 10 мм. Прежде чем проводить расчеты с учетом упрочнения и разупрочнения материала мишени, был проведен контрольный расчет в рамках идеальной упругопластической модели с постоянным пределом текучести $\sigma_s = \sigma_{s0} =$ 0,434ГПа, результаты представлены на рисунке 1. В процессе ударного взаимодействия в мишени происходит интенсивный процесс кратерообразования. В момент времени 5 мкс (Рисунок 1б) в результате взаимодействия внутренних волн разгрузки, распространяющихся от свободных поверхностей мишени и ударника, в мишени образуется область разрушенного материала вблизи ее тыльной поверхности. Разрушение происходит по отрывному (откольному) механизму. В последующие моменты времени происходит рост откольной трещины в радиальном направлении. В момент времени 35 мкс (Рисунок 1в) происходит формирование в мишени трещины сдвига, расширяющейся от контактной

поверхности к тыльной, примерно под углом 45°. В момент времени 40 мкс (Рисунок 1г) трещина сдвига соединяется с откольной. Пробитие мишени происходит в момент времени 45 мкс (Рисунок 1д). В запреградном пространстве впереди деформированного стального ударника находится выбитый из мишени материал в виде деформированного «кольца» и «тарелочки». Скорость ударника за мишенью 496 м/с.

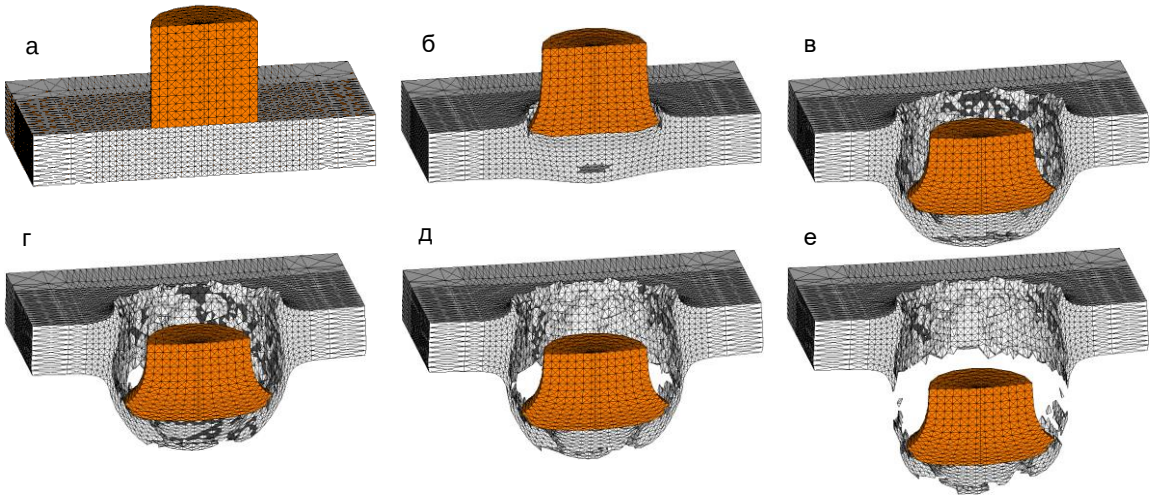


Рисунок 1 – Хронограмма процесса ударного взаимодействия ударника с преградой в условиях идеальной упругопластической модели в моменты времени: 0 мкс (а), 5 мкс (б), 35 мкс (в), 40 мкс (г), 45 мкс (д), 60 мкс (е)

Результаты расчета, выполненные в рамках модели упругопластического тела с упрочнением представлены на рисунке 2. Расчет проведен до момента времени 80 мкс (Рисунок 2е). В отличие от предыдущего варианта образование откольного разрушения в мишени начинается лишь с момента времени 15 мкс (Рисунок 2б). Область разрушенного материала значительно меньше, чем в предыдущем варианте расчета и с течением времени практически не растет. Как и в рассмотренном выше варианте расчета в момент времени 35 мкс (Рисунок 2в) под ударником в мишени образуется трещина сдвига, распространяющаяся в сторону тыльной поверхности. Пробитие мишени происходит в момент времени 45 мкс (Рисунок 2д). В запреградном пространстве находятся деформированный ударник и выбитая из мишени пробка, в которой материал у оси симметрии вблизи тыльной поверхности разрушен (откольная трещина). Стальной ударник за мишенью обладает скоростью на 133 м/с меньше, чем в предыдущем варианте (363 м/с), рассчитанном в рамках модели упругопластического тела с постоянным пределом текучести.

Результаты расчета, полученные в рамках модели упругопластического тела, в которых с ростом величины деформации предел текучести сначала растет, а затем падает, то есть происходит разупрочнение материала, приведены на рисунке 3. Максимальное значение предела текучести достигается при объемной деформации 1,5 % (Рисунок 3а). Как и при решении задачи в рамках модели идеальной упругопластической среды с постоянным пределом текучести откольное разрушение в мишени у тыльной свободной поверхности мишени начинается в момент времени 5 мкс (Рисунок 3б), но протекает более интенсивно. В момент времени 25 мкс (Рисунок 3в) формируется трещина сдвига, приводящая в последующее время к образованию пробки и сквозного отверстия в мишени. В этой области происходит локализация пластической деформации. Помимо нее под ударником в момент времени 30 мкс (Рисунок 3г) образуются еще две трещины, распространяющиеся от контактной поверхности к свободной поверхности мишени. Окончательная картина пробития мишени в момент времени 60 мкс приведена на Рисунке 3д. В мишени образовалось сквозное отверстие. Под деформированным ударником материал мишени находится в виде деформированного «кольца» и выбитой «тарелочки». Сам ударник находится так же внутри другого кольца большего диаметра. Скорость ударника 511 м/с. Она на 16

м/с выше скорости ударника, полученной при расчете в рамках модели идеальной упругопластической среды с постоянным пределом.

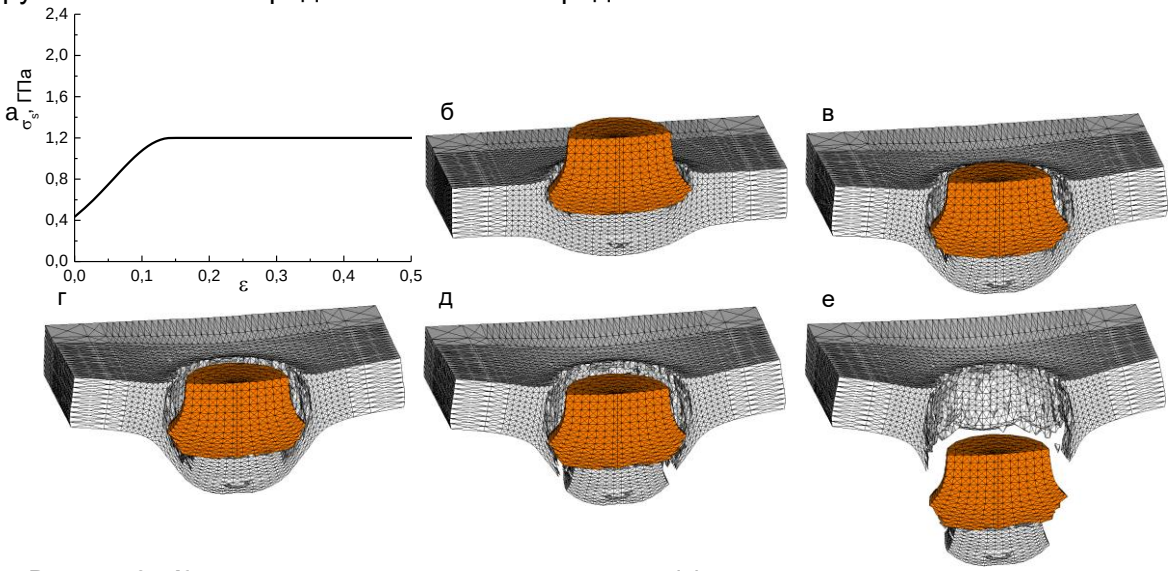


Рисунок 2 – Кривая упрочнения материала преграды (а) и хронограмма процесса ударного взаимодействия ударника с преградой в моменты времени: 15 мкс (б), 35 мкс (в), 40 мкс (г), 45 мкс (д), 80 мкс (е)

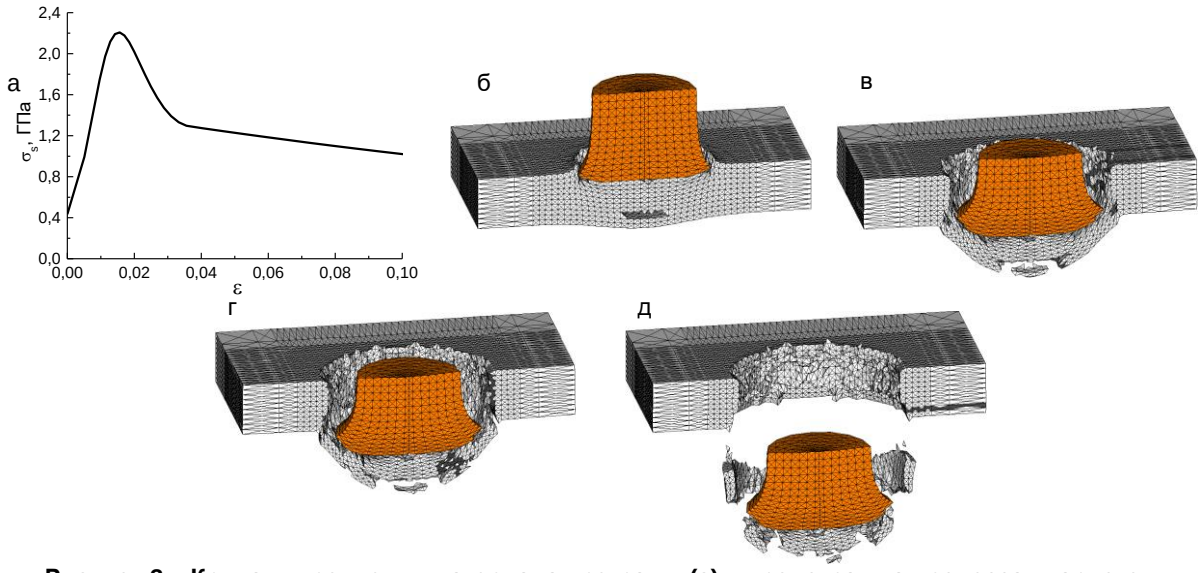


Рисунок 3 – Кривая упрочнения материала преграды (а) и хронограмма процесса ударного взаимодействия ударника с преградой в моменты времени: 5 мкс (б), 25 мкс (в), 30 мкс (г), 60 мкс (д)

На Рисунке 4 приведены хронограммы пробития мишени, полученные в рамках модели упругопластического тела, в которой с ростом величины работы пластических деформаций предел текучести до достижения объемной деформации 10 % растет до величины 2,2 ГПа, а затем происходит разупрочнение материала (Рисунок 4а). Картина пробития существенным образом отличается от предыдущей. Она более близка к картине пробития, расчитанной в рамках модели упругопластического тела с упрочнением (Рисунок 2). В отличие от него, откольного разрушения в мишени вообще не происходит. В момент времени 30 мкс (Рисунок 4б) под ударником в мишени формируется трещина сдвига, которая выходит на свободную поверхность в момент времени 35 мкс (Рисунок 4в). Расчет проведен до момента времени 70 мкс (Рисунок 4д). Впереди ударника находится не поврежденная выбитая из преграды пробка. Скорость ударника после пробития мишени – 382 м/с.

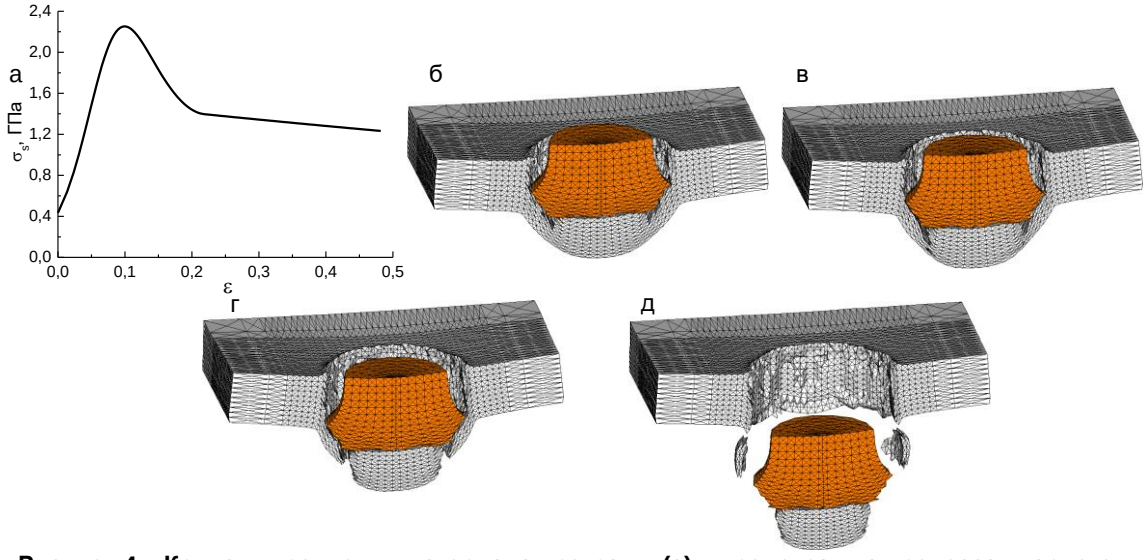


Рисунок 4 – Кривая упрочнения материала преграды (а) и хронограмма процесса ударного взаимодействия ударника с преградой в моменты времени: 30 мкс (б), 35 мкс (в), 40 мкс (г), 70 мкс (д)

Результаты моделирования деформации и разрушения слоистой интерметаллидной преграды при взаимодействии со стальным ударником

Далее рассмотрим деформацию и разрушение преград, упрочнение слоёв которых задавалось разными зависимостями $\sigma_s(\varepsilon)$, представленными на Рисунке 5. Параметры выше приведенных моделей и условий численных расчетов не менялись. Преграды состояли как из двух слоев по 5 мм каждый, так и из десяти слоев по 1 мм каждый. Слои располагались перпендикулярно траектории ударника.

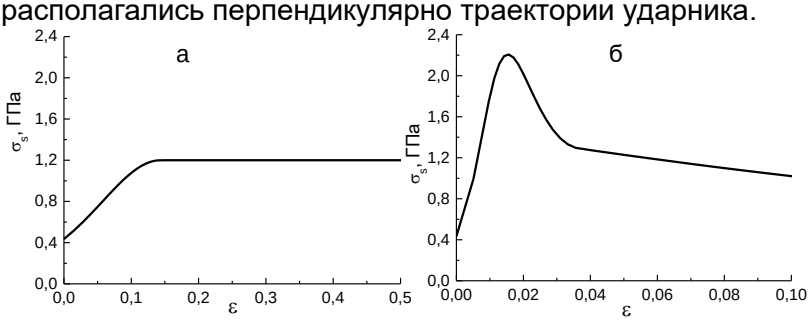


Рисунок 5 – Кривые упрочнения слоёв преграды: с положительным коэффициентом упрочнения и без упрочнения после значения 13,5 % общей деформации (а); с областями упрочнения и разупрочнения материала с пиком максимума напряжений при деформации 1,5 % (б)

В случае расчета взаимодействия двухслойной преграды (Рисунок 6), в которой упрочнение верхнего слоя задавалось монотонно возрастающей кривой (Рисунок 5а), а нижнего – немонотонной (Рисунок 5б), предусматривающей структурное разупрочнение материала, в нижнем слое наблюдалось образование области разрушенного материала уже в момент времени 5 мкс от начала контакта с ударником (Рисунок 6а) в результате взаимодействия встречных волн разгрузки. В последующие моменты времени область разрушенного материала или откольная трещина расширялась к тыльной стороне преграды (Рисунок 6б-в). Пробитие мишени происходит в момент времени 40 мкс (Рисунок 6г). В запреградном пространстве впереди деформированного стального ударника образовалось кольцо из выбитого материала нижнего слоя и «пробки» из выбитого материала верхнего слоя. Скорость ударника после пробития преграды составила 485 м/с.

Если слои преграды поменять местами, то есть слой с материалом, предусматривающим структурное разупрочнение, поместить так, чтобы он первым пробивался ударником, то наблюдается отличная от предыдущего случая картина разрушения преграды (Рисунок 7). В нижнем слое не происходит образования откольной трещины, а материал верхнего слоя, находящийся под ударником,

полностью разрушается к моменту 45 мкс пробития преграды ударником (Рисунок 7г). При этом пробитие второго слоя происходит менее интенсивно, чем в предыдущем варианте. В запреградном пространстве находятся деформированный ударник и выбитая из мишени пробка материала нижнего слоя. Скорость ударника после пробития мишени равна 420 м/с, что на 65 м/с ниже, чем скорость ударника при другом расположении слоев.

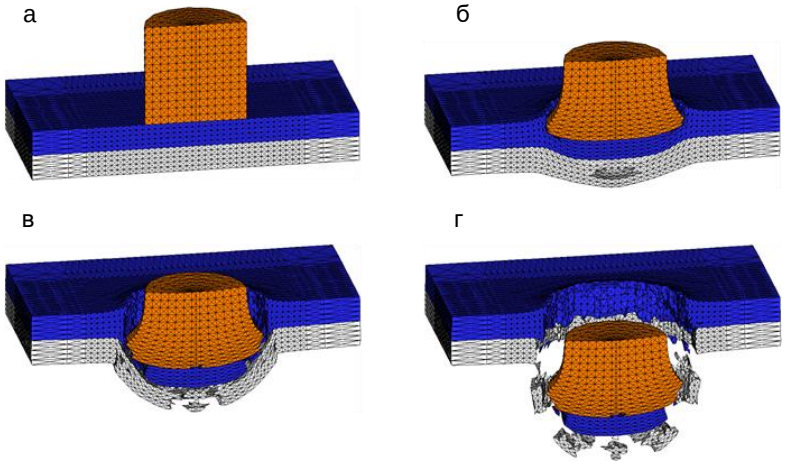


Рисунок 6 – Хронограмма процесса ударного взаимодействия ударника с двухслойной преградой в моменты времени: 5 мкс (а), 15 мкс (б), 25 мкс (в), 40 мкс (г)

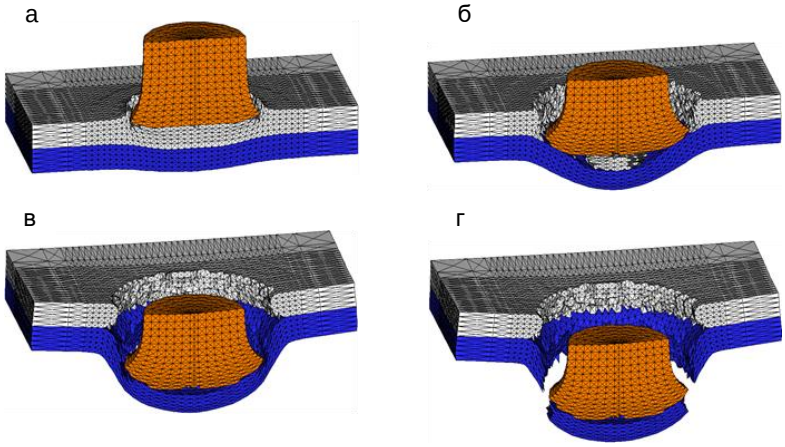


Рисунок 7 – Хронограмма процесса ударного взаимодействия ударника с двухслойной преградой в моменты времени: 5 мкс (а), 20 мкс (б), 40 мкс (в), 45 мкс (г)

Для многослойной преграды, ширина слоев которой составляла 1 мм (Рисунок 8), результаты расчетов показали, что слои фазы с продолжительной стадией упрочнения препятствуют развитию откольных трещин, сформировавшихся в менее прочных слоях, и замедляют процесс разрушения (Рисунок 8б-в). Скорость ударника после пробития мишени близка к случаю двухслойной преграды, когда пробитие происходит без образования откольных трещин во втором слое, и составляет 428 м/с.

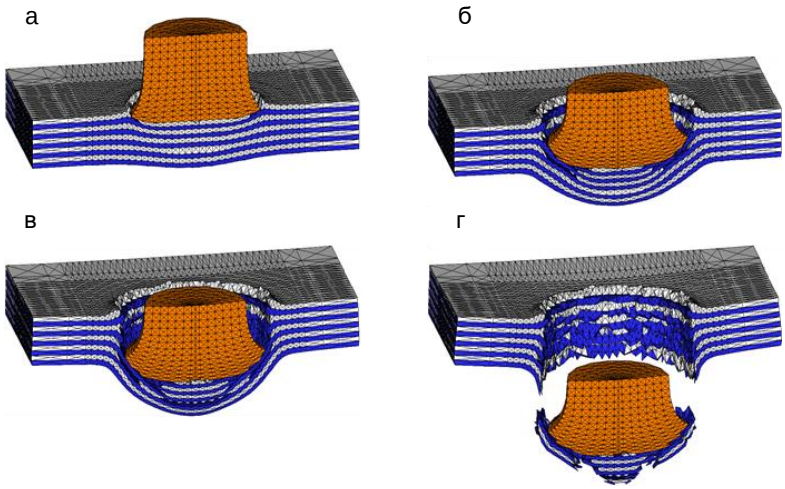


Рисунок 8 – Хронограмма процесса ударного взаимодействия ударника с многослойной преградой в моменты времени: 15 мкс (а), 30 мкс (б), 45 мкс (в), 55 мкс (г)

Результаты моделирования деформации и разрушения интерметаллидного ударника при взаимодействии со стальной преградой

Следующая серия расчетов выполнялась для исследования деформационного поведения ударника из Ni_3Al при взаимодействии со стальной преградой. При этом параметры цилиндрического ударника были следующими: масса – 30 г, высота – 63,8 мм, диаметр – 9 мм, начальная скорость – 1185 м/с.

Расчеты проводились в условиях идеальной пластичности, с монотонной и немонотонной зависимостями. На Рисунке 9 представлен расчет в рамках идеальной упругопластической модели с постоянным пределом текучести $\sigma_s = \sigma_{s0} = 0{,}434$ ГПа материала ударника. Расчет представлен до момента 75 мкс (Рисунок 9г), когда произошла остановка ударника. За счет того, что расчёт проведен без учёта упрочнения материала, ударник достаточно быстро срабатывается, уширяясь в месте взаимодействия с преградой. Масса остатка ударника – 5,13 г, глубина образовавшего кратера – 14,04 мм.

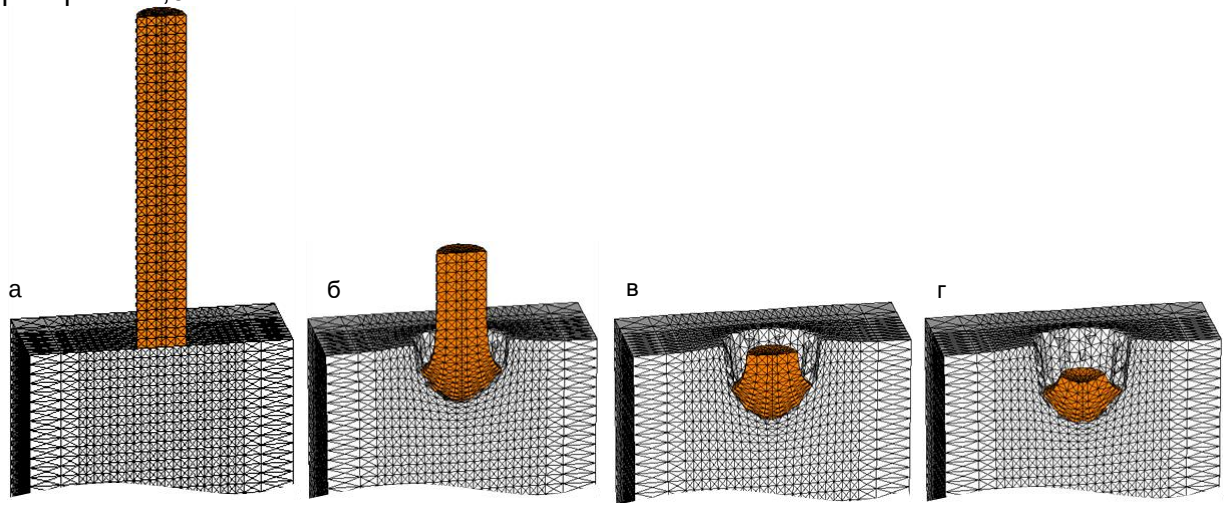


Рисунок 9 – Хронограмма процесса ударного взаимодействия интерметаллидного ударника с преградой в условиях идеальной упругопластической модели в моменты времени: 0 мкс (а), 40 мкс (б), 60 мкс (в), 75 мкс (г)

Результаты расчета, выполненные в рамках модели упругопластического тела с упрочнением представлены на Рисунке 10. Монотонная зависимость $\sigma_s(\varepsilon)$, характеризующая упрочнение ударника показана на Рисунке 10а. Остановка ударника зафиксирована при 75 мкс (Рисунок 10г). За счет того, что материал упрочняется и имеет более высокие значения напряжений течения, ударник намного меньше срабатывается по сравнению с предыдущим расчетом (Рисунок 9). Масса остатка ударника составляет 8,85 г, время его остановки – 75 мкс. Однако в данном случае

можно наблюдать более значительное уширение ударника в месте взаимодействия с преградой, что способствует уменьшению его проникающей способности. Глубина образовавшегося кратера в преграде составила 12,15 мм, что на 13 % меньше в сравнении с расчетом в условиях идеальной пластичности материала.

В случае, когда упрочнение материала задается зависимостью, представленной на Рисунке 11а, учитывающей, как процессы упрочнения, так и разупрочнения материала, ударник демонстрирует лучшие проникающие свойства в сравнении с двумя предыдущими случаями: глубина кратера составила 16,83 мм, время остановки ударника – 90 мкс (Рисунок 11г), масса его остатка – 5,39 мкс. Это связано с тем, что материал ударника срабатывается не по всей площади взаимодействия с преградой, а отсекается по полосам интенсивного сдвигообразования или полосам адиабатического сдвига, тем самым заостряя его. Это можно наблюдать на Рисунках 11б-г. Так как наибольшая деформация ударника локализована в областях, близких с местом взаимодействия с мишенью, то раньше всего напряжений течения, соответствующих пику максимума на кривой упрочнения (Рисунок 11а) будут достигнуты элементами ударника, находящимися в этих областях. Таким образом, дальнейшая деформация в этих элементах будет протекать при меньших значениях напряжений, и, как следствие, локализовываться в этих

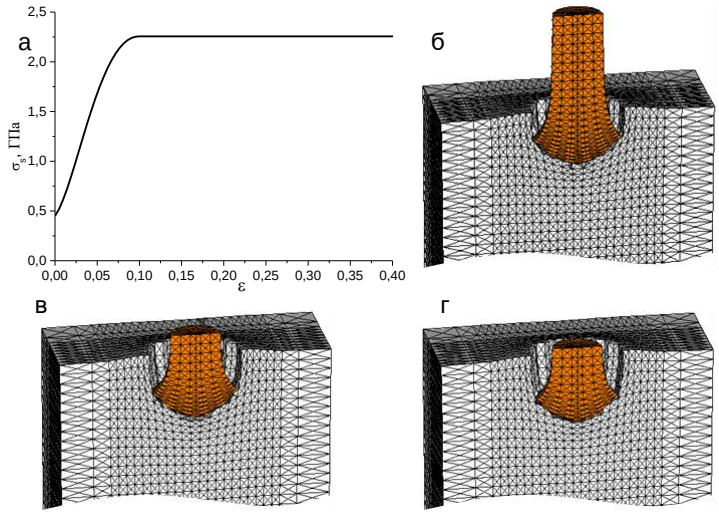


Рисунок 10 – Кривая упрочнения материала ударника (а) и хронограмма процесса ударного взаимодействия интерметаллидного ударника с преградой в моменты времени: 40 мкс (б), 60 мкс (в), 75 мкс (г)

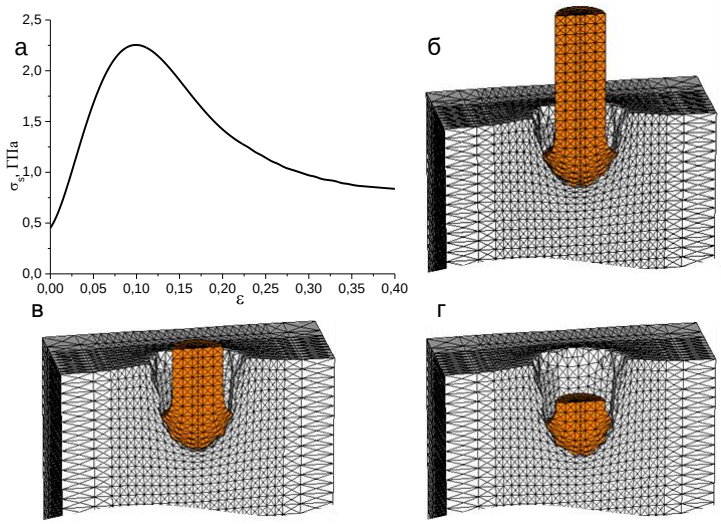


Рисунок 11 – Кривая упрочнения материала ударника (а) и хронограмма процесса ударного взаимодействия интерметаллидного ударника с преградой в моменты времени: 40 мкс (б), 60 мкс (в), 90 мкс (г)

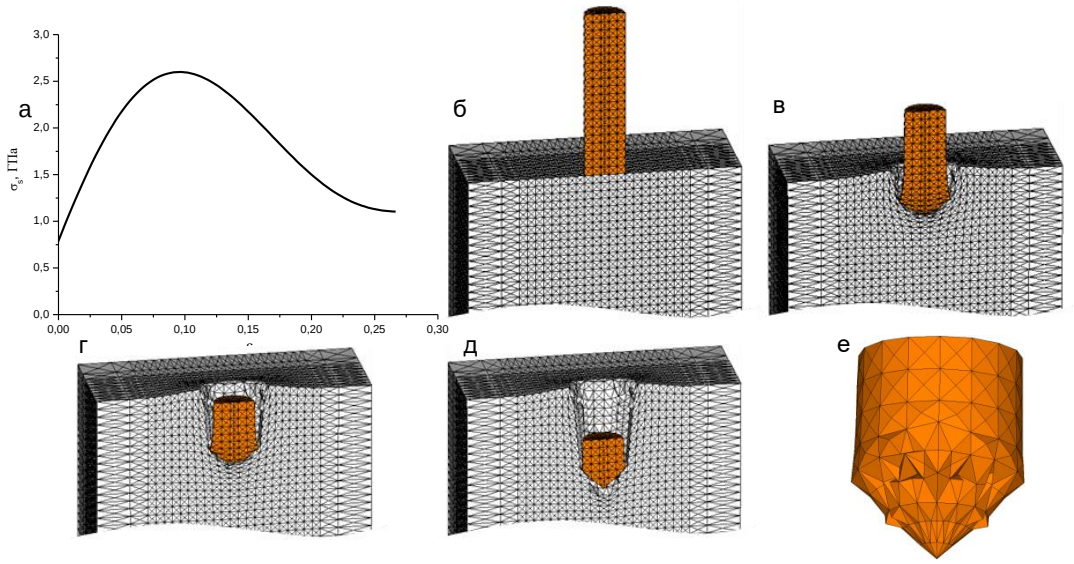


Рисунок 12 – Кривая упрочнения материала ударника (а); хронограмма ударного взаимодействия ударника с начальной скоростью 1185м/с с преградой в моменты времени: 0 мкс (б), 20 мкс (в), 40 мкс (г), 76 мкс (д); ударник в момент остановки – 76 мкс (е)

элементах, формируя полосы адиабатического сдвига, которые в свою очередь позволяют эффективно срабатывать материал ударника в месте его взаимодействия с преградой. В результате реализуется так называемый эффект самозатачивания ударника о преграду.

Так же эффект самозатачивания ударника демонстрируется в работах [12,13] на сплавах высокой плотности в рамках аналогичного подхода к моделированию деформации. Кроме того, в работах [12,13] приведены результаты экспериментальных данных, подтверждающих хорошую валидность данного подхода моделирования деформации. Наиболее наглядно эффект самозатачивания цилиндрического ударника при взаимодействии со стальной преградой представлен на Рисунке 12, параметры материала ударника приведены в работе [12].

Заключение

Таким образом, рассмотрев различные сценарии развития деформации элементарных объемов материала преграды и ударника при их высокоскоростном взаимодействии, для прочностных свойств преграды можно сделать следующие выводы.

1. Наличие продолжительной стадии роста напряжений с увеличением относительной деформации на кривой упрочнения материала однофазной преграды проводит к «залечиванию» трещин, образованных по отрывному механизму, либо препятствует их зарождению. Разрушение преграды при этом происходит с образованием «пробки».

2. Если за стадией продолжительного упрочнения следует стадия структурного разупрочнения материала преграды, то процесс образования и развития трещин сдвига протекает более интенсивно, чем в отсутствии такой стадии.

3. Отсутствие стадии упрочнения или короткий участок стадии упрочнения, следом за которым следует разупрочнение материала преграды приводит к интенсивному развитию трещин, образованных по откольному механизму. Разрушение материала преграды протекает быстрее и менее локализовано, чем в случаях с продолжительной стадией упрочнения материала преграды.

4. В слоистых преградах слои с монотонным характером упрочнения препятствуют сильной локализации деформации и, соответственно, более интенсивному развитию магистральной трещины.

5. Изменение скорости прохождения ударника через двухслойную пластину при смене расположения слоев связано с тем, что при взаимодействии ударника с верхним слоем, в котором закладывается только упрочнение, в элементах нижнего слоя

локализуется деформация при достижении в них напряжений, которые соответствуют пику немонотонной кривой упрочнения. Это способствует более интенсивному формированию трещины сдвига и быстрому прохождению ударника через второй слой. При другом расположении слоев нижний слой преграды, деформируясь, упрочняется без локализации деформации при прохождении ударника через верхний слой, это препятствует быстрому прохождению ударника, когда он достигает этого слоя. Также хорошие прочностные свойства продемонстрировала многослойная преграда.

В отношении прочностных свойств ударника можно утверждать следующее.

1. Учёт механизмов деформации интерметаллида, отражающих только упрочнение материала ударника снижает его проникающую способность из-за частичной потери возможности «срабатывать» материал в области взаимодействия с преградой в сравнении с результатом, не учитывающим механизмы упрочнения, как в случае расчета с идеальной пластичностью. Это приводит к локальному уширению ударника, замедляя его прохождение через стальную преграду.

2. Использование немонотонной зависимости $\sigma_s(\varepsilon)$, учитывающей не только механизмы упрочнения материала ударника, но и разупрочнения приводит к повышению проникающей способности ударника за счет реализации эффекта самозатачивания. Описание деформационного поведения материала немонотонной зависимостью при высокоскоростном взаимодействии металлических материалов вполне оправданно за счет интенсивного разогрева материалов. Температура головной части ударника при остановке в преграде может достигать значений, близких к температуре плавления. Таким образом, в данном случае в материале ударника реализуются не только механизмы упрочнения, но и разупрочнения как следствие интенсивного разогрева материала. Немонотонность деформационной кривой элементарных объемов головной части ударника способствует формированию полос адиабатического сдвига, приводящих к удалению материала с углов ударника и, как следствие, к его самозатачиванию.

Благодарности. *Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN- 2026-0003)*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barton, N.R. A polycrystal plasticity model of strain localization in irradiated iron / N.R. Barton, A. Arsenlis, J. Marian // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2013. – V. 61. – P. 341-351.

2. Волегов, П.С. Поврежденность и разрушение: модели, основанные на физических теориях пластичности / П.С. Волегов, Грибов Д.С., Трусов П.В. // Физическая мезомеханика. – 2015. – Т. 18, № 6. – С. 12-23.

3. Старенченко, В.А. Моделирование макроскопической локализации деформации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$ / В.А. Старенченко, Ю.В. Соловьева, Я.Д. Фахрутдинова, Л.А. Валуйская // Известия Вузов. Физика. – 2011. – Т. 54, № 8. – С. 47 – 57.

4. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2010611042. Расчет адиабатических нестационарных течений в трехмерной постановке (РАНЕТ-3). Пакет программ для ЭВМ. Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам / Югов Н.Т., Белов Н.Н., Югов А.А. – 2010г.

5. Липатникова, Я.Д. Макролокализация пластической деформации при одноосном сжатии в модели синтеза дислокационной кинетики и механики деформируемого твердого тела / Я.Д. Липатникова, Ю.В. Соловьева, И.Г. Вовнова [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2023. – Т. 66, № 12. – С. 48-54.

6. Многоуровневая модель автоволнового распространения фронта пластической деформации / В.А. Старенченко, Ю.В. Соловьева, И.Г. Вовнова, Я.Д. Липатникова // Известия вузов. Физика. – 2025. – Т. 68, № 10 (815). – С. 43-50.

7. Старенченко В.А. Устойчивость однородной пластической деформации монокристаллов сплавов со сверхструктурой $L1_2$ в условиях растяжения и сжатия / В.А.

Старенченко, Я.Д. Липатникова, Ю.В. Соловьева // Известия вузов. Физика. – 2018. – Т. 61, № 4 (724). – С. 106-112.

8. Суперлокализация деформации в монокристаллах Ni_3Ge со сверхструктурой $L1_2$ / В.А. Старенченко, Ю.В. Соловьева, Я.Д. Фахрутдинова, Л.А. Валуйская // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 1. – С. 62 – 73.

9. Старенченко, В.А. Потеря устойчивости однородной пластической деформации монокристаллов Ni3Ge / В.А. Старенченко, Ю.А. Абзаев, Н.А. Конева // Физика металлов и металловедение. – 1987. – Т. 64, Вып. 6. – С. 1178-1182.

10. Формирование ультрамелкозернистых структур в исходно монокристаллическом жаропрочном интерметаллиде со сверхструктурой $L1_2$ под воздействием мегапластических деформаций : отчет о НИР (заключительный) : Российский фонд фундаментальных исследований; рук. НИР В.А. Старенченко. – Томск, 2016. - № ГР 16-03-00182.

11. Термическое и деформационное упрочнение монокристаллов сплавов со сверхструктурой $L1_2$: монография / В.А. Старенченко, Ю.В. Соловьева, С.В. Старенченко, Т.А. Ковалевская. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 292 с.

12. Исследование расчетно-экспериментальным методом упругопластических свойств ударников из сплава на основе карбида вольфрама при взаимодействии со стальной мишенью / С.А. Афанасьева, Н.Н. Белов, В.В. Буркин [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2022. – Т. 95, № 1. – С. 107-114.

13. Исследование высокоскоростного взаимодействия ударников из карбидовольфрамового сплава с конической формой головной части со стальной преградой / А.Н. Ищенко, В.В. Буркин, Н.Н. Белов [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2024. – Т. 97, № 1. – С. 216-219.

REFERENCES

1. Barton, N.R. A polycrystal plasticity model of strain localization in irradiated iron / N.R. Barton, A. Arsenlis, J. Marian // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2013. – V. 61. – P. 341-351.

2. Volegov, P.S. Povrezhdennost' i razrushenie: modeli, osnovannye na fizicheskih teoriyah plastichnosti / P.S. Volegov, Gribov D.S., Trusov P.V. // Fizicheskaya mezomekhanika. – 2015. – T. 18, № 6. – S. 12-23. (in Russian)

3. Starenchenko, V.A. Modelirovanie makroskopicheskoj lokalizacii deformacii v splavah so sverhstrukturoj L12 / V.A. Starenchenko, YU.V. Solov'eva, YA.D. Fahrutdinova, L.A. Valujskaya // Izvestiya Vuzov. Fizika. – 2011. – T. 54, № 8. – S. 47 – 57. (in Russian)

4. Svidetel'stvo o gos. registracii programmy dlya EVM № 2010611042. Raschet adiabaticheskih nestacionarnyh techenij v trekhmernoj postanovke (RANET-3). Paket programm dlya EVM. Federal'naya sluzhba po intellektual'noj sobstvennosti, patentam i tovarnym znakam / YUgov N.T., Belov N.N., YUgov A.A. – 2010g. (in Russian)

5. Lipatnikova, YA.D. Makrolokalizaciya plasticheskoj deformacii pri odnoosnom szhatii v modeli sinteza dislokacionnoj kinetiki i mekhaniki deformiruemogo tverdogo tela / YA.D. Lipatnikova, YU.V. Solov'eva, I.G. Vovnova [i dr.] // Izvestiya vuzov. Fizika. – 2023. – T. 66, № 12. – S. 48-54. (in Russian)

6. Mnogourovnevaya model' avtovolnovogo rasprostraneniya fronta plasticheskoj deformacii / V.A. Starenchenko, YU.V. Solov'eva, I.G. Vovnova, YA.D. Lipatnikova // Izvestiya vuzov. Fizika. – 2025. – T. 68, № 10 (815). – S. 43-50. (in Russian)

7. Starenchenko V.A. Ustojchivost' odnorodnoj plasticheskoj deformacii monokristallov splavov so sverhstrukturoj L12 v usloviyah rastyazheniya i szhatiya / V.A. Starenchenko, YA.D. Lipatnikova, YU.V. Solov'eva // Izvestiya vuzov. Fizika. – 2018. – T. 61, № 4 (724). – S. 106-112. (in Russian)

8. Superlokalizaciya deformacii v monokristallah Ni3Ge so sverhstrukturoj L12 / V.A. Starenchenko, YU.V. Solov'eva, YA.D. Fahrutdinova, L.A. Valujskaya // Izvestiya vuzov. Fizika. – 2012. – T. 55, № 1. – S. 62 – 73. (in Russian)

9. Starenchenko, V.A. Poterya ustojchivosti odnorodnoj plasticheskoj deformacii monokristallov Ni3Ge / V.A. Starenchenko, YU.A. Abzaev, N.A. Koneva // Fizika metallov i metallovedenie. – 1987. – T. 64, Vyp. 6. – S. 1178-1182. (in Russian)

10. Formirovanie ul'tramelkozernistyh struktur v iskhodno monokristallicheskom zharoprochnom intermetallide so sverhstrukturoj L12 pod vozdejstviem megaplasticheskih deformacij : otchet o NIR (zaklyuchitel'nyj) : Rossijskij fond fundamental'nyh issledovanij; ruk. NIR V.A. Starenchenko. – Tomsk, 2016. - № GR 16-03-00182. (in Russian)

11. Termicheskoe i deformacionnoe uprochnenie monokristallov splavov so sverhstrukturoj L12 : monografiya / V.A. Starenchenko, YU.V. Solov'eva, S.V. Starenchenko, T.A. Kovalevskaya. – Tomsk: Izd-vo NTL, 2006. – 292 s. (in Russian)

12. Issledovanie raschetno-eksperimental'nym metodom uprugoplasticheskih svojstv udarnikov iz splava na osnove karbida vol'frama pri vzaimodejstvii so stal'noj mishen'yu / S.A. Afanas'eva, N.N. Belov, V.V. Burkin [i dr.] // Inzhenerno-fizicheskij zhurnal. – 2022. – T. 95, № 1. – S. 107-114. (in Russian)

13. Issledovanie vysokoskorostnogo vzaimodejstviya udarnikov iz karbidovol'framovogo splava s konicheskoj formoj golovnoj chasti so stal'noj pregradoj / A.N. Ishchenko, V.V. Burkin, N.N. Belov [i dr.] // Inzhenerno-fizicheskij zhurnal. – 2024. – T. 97, № 1. – S. 216-219. (in Russian)

Глава поступила в редакцию 26.03.2026

Глава 25 ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В СПЛАВАХ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ D1$_a$

Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Мелентьев С.В.
Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия
klopotovaa@tsuab.ru

Методами рентгеноструктурного анализа проведено комплексное исследование фазовых переходов порядок-беспорядок в сплавах на основе золота Au_4X (X=Au_4Cr, Au_4Mn, Au_4V) и Ni_4X(X=Mo,W) со сверхструктурой D1a. Определены температурные зависимости параметра дальнего порядка, параметров элементарных ячеек и тетрагональных искажений. Установлено, что характер разупорядочения, ширина двухфазной области и связь тетрагональности со степенью упорядочения определяются электронным строением переходного металла, магнитным состоянием сплава и жесткостью решётки. Выявлены «жесткий» тип разупорядочения в сплаве Au_4V и аномально высокая скорость разрушения порядка в сплаве Ni_4W. Показана ограниченность модели Горского–Брэгга–Вильямса, обусловленная многочастичными корреляциями и ангармоническими эффектами.

Ключевые слова: фазовый переход порядок-беспорядок, сплавы Au_4Cr, Au_4Mn, Au_4V, Ni_4Mo, Ni_4W, сверхструктура D1*a.*

ORDER-DISORDER PHASE TRANSITIONS IN ALLOYS WITH THE D1a SUPERSTRUCTURE

Klopotov A.A., Abzaev Yu.A., Melentyev S.V.
Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia
klopotovaa@tsuab.ru

A comprehensive study of order-disorder phase transitions in gold-based alloys Au_4X (X =Cr, Mn, V) and nickel-based alloys Ni_4X (X = Mo, W) with the D1a superstructure was conducted using X-ray diffraction analysis. The temperature dependences of the long-range order parameter, lattice parameters, and tetragonal distortions were determined. It was established that the disordering behavior, the width of the two-phase region, and the relationship between tetragonality and the degree of order are governed by the electronic structure of the transition metal, the magnetic state of the alloy, and the lattice stiffness. A "rigid" type of disordering was revealed in Au_4V, along with an anomalously high rate of order destruction in Ni_4W. The limitations of the Gorski–Bragg–Williams model, stemming from many-body correlations and anharmonic effects, are demonstrated.

Keywords: order-disorder phase transition, Au_4Cr, Au_4Mn, Au_4V, Ni_4Mo, Ni_4W alloys, D1a superstructure.

1. Введение

Фазовые переходы порядок-беспорядок (П-Б) в упорядочивающихся сплавах являются классическим примером нарушения симметрии и представляют собой одну из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния. Термодинамическая стабильность упорядоченных фаз определяется тонким балансом между энергией химического упорядочения и энтропийным вкладом тепловых колебаний атомов [1]. Исследования фазовых переходов П-Б имеют не только фундаментальное, но и прикладное значение, поскольку упорядоченные фазы во многом определяют физико-механические свойства конструкционных и функциональных материалов – жаропрочность никелевых суперсплавов [2],

коррозионную стойкость сплавов системы Ni-Mo [3], резистивные характеристики прецизионных сплавов [4].

Особый интерес представляют сплавы переходных металлов, в которых реализуются сложные сверхструктуры с большими параметрами элементарных ячеек. Среди них выделяется группа изоструктурных сплавов со сверхструктурой $D1_a$ (пространственная группа *I*4/*m*), образующихся в системах Au–X (X = Cr, Mn, V) и Ni–Me (X = Mo, W) при стехиометрическом составе A_4B. Уникальность этих сплавов заключается в том, что при идентичном типе кристаллической структуры они демонстрируют значительные различия в характере фазовых переходов, температурных зависимостях параметра дальнего порядка и тетрагональных искажениях решетки [5].

Несмотря на многолетнюю историю изучения, систематическое понимание особенностей разрушения дальнего порядка и формирования ближнего порядка в области фазового перехода П-Б в сплавах со сверхструктурой $D1_a$ до настоящего времени отсутствовало. Классические статистические теории (Горского-Брэгга-Вильямса), учитывающие только парные взаимодействия, оказываются недостаточными для описания наблюдаемых закономерностей, что указывает на необходимость привлечения более сложных моделей, учитывающих многочастичные корреляции и ангармонизм колебаний решетки [6].

Целью настоящей работы является комплексное экспериментальное и теоретическое исследование фазовых переходов порядок-беспорядок в изоструктурных сплавах Au_4Cr, Au_4Mn, Au_4V, Ni_4Mo и Ni_4W со сверхструктурой $D1_a$, направленное на установление роли электронной структуры и ангармонических эффектов в формировании особенностей фазовых переходов и создание физических основ для предсказательного дизайна новых упорядочивающихся материалов.

2. Кристаллическая структура сверхструктуры D1a

Сверхструктура $D1_a$ (структурный тип $MoNi_4$) реализуется в сплавах стехиометрического состава A_4B, где A — Au или Ni, B — переходной металл (Cr, Mn, V, Mo, W). Пространственная группа симметрии — I4/m (C_4h^5 по Шенфлису), параметры элементарной ячейки в упорядоченном состоянии составляют $a_{D1a} \approx$ 0.37–0.38 нм, $c_{D1a} \approx$ 0.35–0.36 нм [7]. Элементарная ячейка содержит 10 атомов – 2 атома сорта B в позициях Wyckoff 2(a): $(0,0,0)$ и $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, и 8 атомов сорта A в позициях 8(h): $(\pm x,\pm y,0)$, $(\pm y,\pm x,\frac{1}{2})$ с параметрами $x = 0.4$, $y = 0.2$ [7]. Перестройка решетки из кубической сингонии к тетрагональной приводит к тетрагональному искажению решётки с отношением параметров $c/a \neq 1$, что является прямым следствием упорядоченного расположения атомов и анизотропии межатомных взаимодействий.

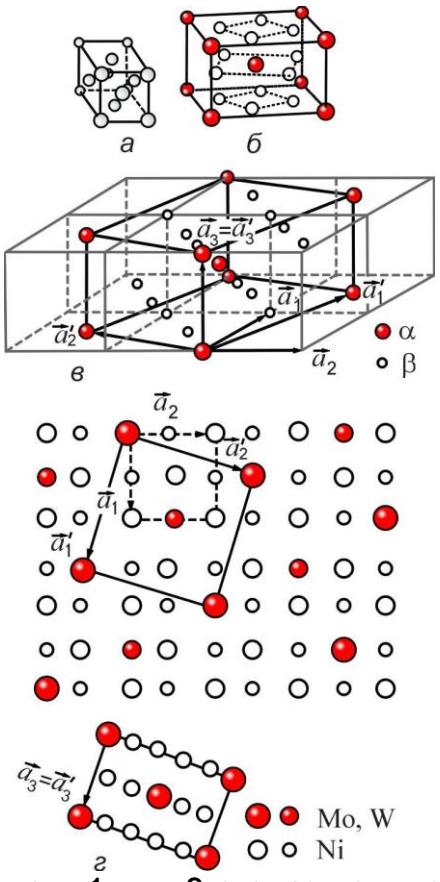


Рисунок 1 – Элементарные ячейки разупорядоченной структуры A1 (*а*), упорядоченной сверхструктуры $D1_a$ (*б*), схематическое представление осевых соотношений между A1 и $D1_a$ структурами (*в*) и проекции плоскостей (001), (110) и координатные преобразования A1→$D1_a$ (*г*)

Схема перехода от ГЦК ячейки к сверхструктуре D1a представлена на рис. 1. Проекция атомов на плоскость (100) демонстрирует формирование характерной тетрагональной симметрии за счёт упорядоченного распределения атомов двух сортов, что приводит к появлению

сверхструктурных рефлексов в дифракционной картине. Видно, что структура D1a образована чередованием атомных слоев вдоль оси *c*. Важной особенностью является то, что наиболее симметричные направления в структуре $D1_a$ развернуты по отношению к осям исходной кубической структуры на угол ~18°. Из этих соотношения следует, что параметр решетки $D1_a$ превышает параметр решетки ГЦК структуры в $\sqrt{2.5} \approx 1.58$ раза по осям a и b, а объем элементарной ячейки увеличивается в 2.5 раза. Кристаллогеометрические соотношения между параметрами решеток имеют вид [12,13]:

$$a^{A1} = a^{D1a}/\sqrt{2.5},\ c^{A1} = c^{D1a}. \quad (1)$$

3. Материалы и методы исследований

3.1. Выплавка сплавов

Сплавы составов Au–20 ат.% Cr, Au–16 ат.% Mn, Au–19.5 ат.% V, Ni–20 ат.% Mo и Ni–16.7 ат.% W были выплавлены в печи сопротивления «СШВЛ-0.6/25» в атмосфере аргона высокой чистоты (99.999 %) из исходных компонентов: электролитического никеля (99.99 %), золота (99.99 %) и соответствующих переходных металлов (чистота не ниже 99.9 %). Для уменьшения ликвации сплавов по плотности предварительно выплавленные слитки после охлаждения подвергались повторному индукционному переплаву в среде аргона с последующей разливкой жидкого сплава в металлический водоохлаждаемый кокиль. Полученные слитки проковывали в полосы при температуре 1150 °C, после чего отжигали при температуре 1200 °C в течение 100 часов для гомогенизации.

Из полученных заготовок при помощи напильника из слитков готовили порошок с размером частиц 20–50 мкм для проведения рентгеноструктурных исследований. Выбор порошковых образцов обусловлен необходимостью исключения текстурных эффектов и экстинкции, которые могут искажать интегральные интенсивности дифракционных максимумов на дифрактограммах.

Упорядоченное состояние достигалось длительными ступенчатыми отжигами по режиму ступенчатого охлаждения от температур на 50 – 100 °C ниже температуры Кюри $T_к$ фазового перехода П-Б до 100 °C с шагом 10 °C и выдержкой при каждой температуре в течение 24 ч. Такой режим обеспечивал достижение термодинамически равновесного упорядоченного состояния. Разупорядоченное состояние фиксировали нагревом до температур на 100 °C выше $T_к$ с последующей закалкой в ледяную воду (0 – 5 °C).

Химический анализ подготовленных образцов подтвердил соответствие составов стехиометрическим соотношениям: для Ni_4Mo концентрация Mo составила 20.7±0.1 ат.%, для Ni_4W концентрация W – 19.3±0.1 ат.%.

Для сплавов на основе золота Au_4Me (Me=Cr, Mn, V) отклонения от стехиометрии не превышали 0.5 ат.%.

3.2. Экспериментальные методы исследования

Рентгеноструктурные исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометрах ДРОН-1.5 и ДРОН-3 с использованием монохроматизированных $Cu_{K\alpha}$-излучения (λ = 0.15418 нм) и $Fe_{K\alpha}$-излучения (λ = 0.19373 нм). Выбор излучения определялся необходимостью оптимального разрешения сверхструктурных рефлексов и минимизации погрешностей, связанных с флуоресценцией. Съемка производилась в дискретном режиме с шагом 0.02 – 0.05° по шкале 2θ и временем экспозиции в точке 10 –20 с для обеспечения статистической точности.

Интегральные интенсивности основных (I_f) и сверхструктурных (I_S) брэгговских рефлексов определяли методом численного интегрирования профилей дифракционных пиков с учетом фона рассеяния.

Расчет структурных параметров из данных рентгеноструктурного анализа проводили по стандартным методикам, описанным в работах [8,9].

4. Результаты и обсуждение

Рассмотрим подробно особенности изменений структурно-фазовых состояний отдельно в каждом из исследованных сплавов в области фазового перехода порядок-беспорядок (ФП П-Б).

4.1. Сплав Ni_4Mo

В сплаве Ni_4Mo длительными ступенчатыми отжигами достигается однофазное упорядоченное состояние со сверхструктурой D1a и параметром дальнего порядка η = 1.0 (рис. 2 а). Параметры решетки в упорядоченном состоянии: a=0.5728 нм, c=0.3572 нм, степень тетрагональности 1 – c/a = 0.015.

Последовательное повышение температуры отжига от 400 до 700 °C не изменяет структурно-фазового состояния – сплав остается однофазным с η = 1.0. Начиная с температуры 860 °C на дифрактограммах появляются рефлексы разупорядоченной фазы A1 с параметром решетки *a* = 0.3608 нм. Формируется двухфазная область $D1_a$ +A1 шириной 16 ± 3 K (рис. 2 а). При T_K = 876 ± 3 °C упорядоченная фаза полностью исчезает, параметр порядка в ней непосредственно перед исчезновением составляет η = 0.85 ± 0.03.

Узкая двухфазная область и высокое значение параметра порядка вплоть до T_K ФП П-Б свидетельствуют о высокой стабильности упорядоченной фазы и значительной энергии упорядочения.

4.2. Сплав Ni_4W

В отличие от Ni_4Mo, в сплаве Ni_4W даже длительными упорядочивающими отжигами не удается достичь однофазного упорядоченного состояния (рис. 2 б). Максимально достигнутый параметр порядка составляет η_{max} = 0.91. Фазовый переход происходит из сверхструктуры с η = 0.68 ± 0.03 при Тк = 968 °C. Ширина двухфазной области $D1_a$+A1 значительна ΔT = 40 ± 5 K [9,10].

Особенностью упорядоченного состоянии сплава Ni_4W является аномально высокое значение производной $d\eta/d(T/T_K) \approx 8.0$, что указывает на значительное интенсивное понижение степени порядка вблизи T_K. Такое поведение связано с более сложным структурно-фазовым превращением в системе Ni-W, которое сопровождается перитектоидное превращение D1a → A1 + δ, где δ-фаза представляет собой твердый раствор на основе вольфрама [9].

4.3 Сплав Au_4Cr

В сплаве Au_4Cr после упорядочивающих отжигов достигается параметр порядка η=0.84± 0.03. Температурная зависимость η(T) (рис. 2 в) имеет три характерных температурные области. Первая низкотемпературная область (T < 315 °C) с однофазной упорядоченной структурой $D1_a$. В этой области наблюдается не значительное линейное уменьшение параметра порядка η. Вторая область – двухфазная ($D1_a$+A1) с температурным интервалом 315–360 °C. В этой области наблюдается нелинейное интенсивное понижение параметра порядка η. При достижении температуры выше 360 °C происходит резкое исчезновение упорядоченной фазы (Тк = 360 °C). Параметр порядка в упорядоченной фазе перед исчезновением составляет η = 0.65± 0.03. Эффективный параметр порядка, усредненный по образцу, имеет плавное понижение (кривая 2 на рис. 2 в) [8].

4.4. Сплав Au_4V

Упорядоченная фаза со структурой $D1_a$ в сплаве Au_4V демонстрирует особенность, которая отличает их от других сплавов на основе золота (рис. 2 г). В исходном упорядоченном состоянии, полученном после 120 ч отжига при понижающихся температурах от 530 до 300 °C, сплав содержит 80% упорядоченной фазы $D1_a$ и 20% разупорядоченной фазы A1 состава Au–14 ат.% V. Параметр порядка в упорядоченной фазе достигает достаточно высоких значений η = 0.94 ± 0.03.

С ростом температуры отжига вплоть до 560 °C параметр порядка снижается незначительно от 0.94 до 0.90. При этом объемная доля упорядоченной фазы остается практически неизменной до 540 °C, затем резко падает до нуля в узком интервале ΔT=15 K при Тк = 565 °C (рис. 2 г). Такое поведение классифицируется как «жесткий» тип разупорядочения с очень узкой двухфазной областью [8].

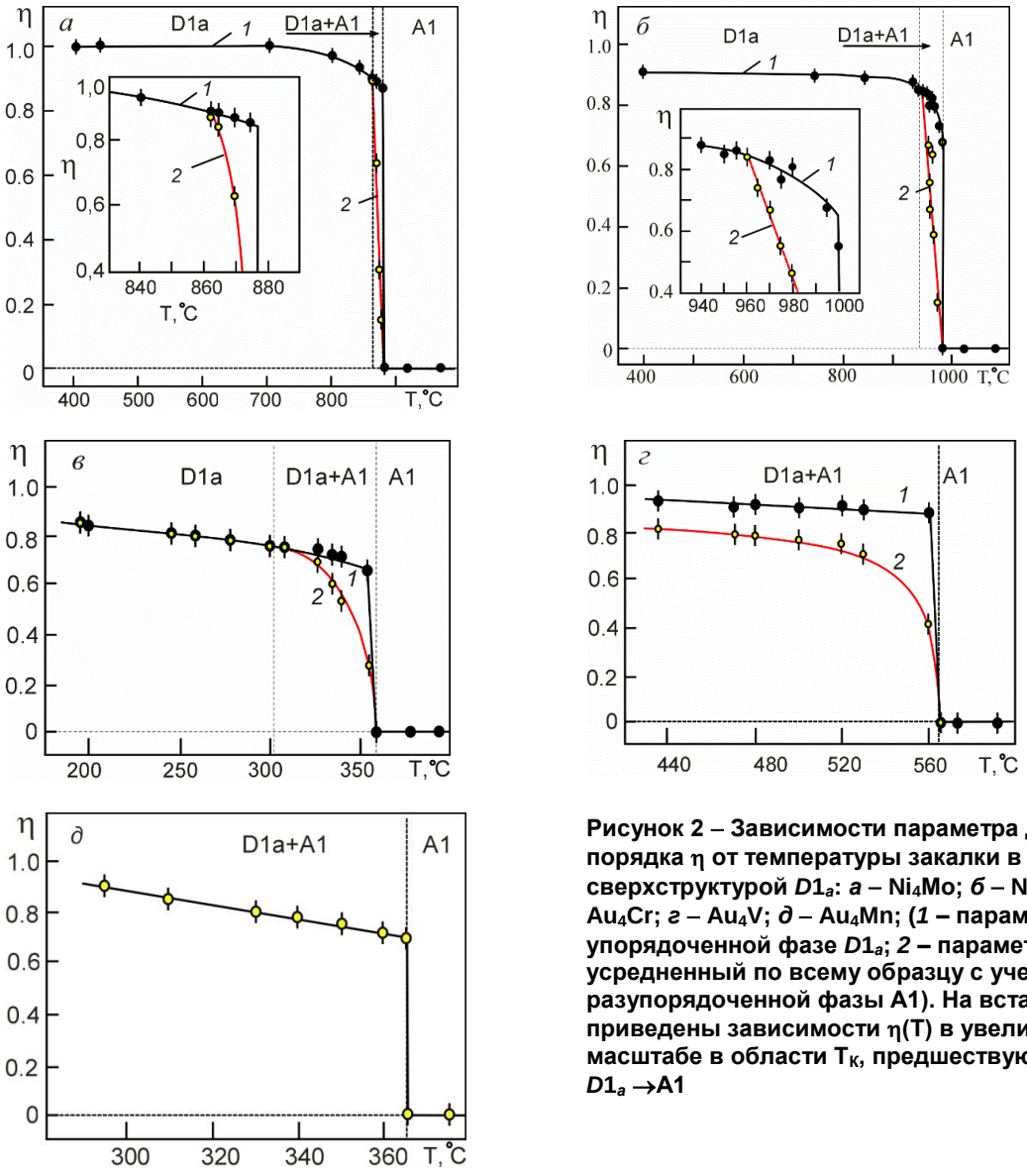


Рисунок 2 – Зависимости параметра дальнего порядка η от температуры закалки в сплавах со сверхструктурой *D1*$_a$: *а* – Ni_4Mo; *б* – Ni_4W; *в* – Au_4Cr; *г* – Au_4V; *д* – Au_4Mn; (*1* – параметр η в упорядоченной фазе *D1*$_a$; *2* – параметр η усредненный по всему образцу с учетом разупорядоченной фазы A1). На вставках приведены зависимости η(T) в увеличенном масштабе в области $T_К$, предшествующей ФП *D1*$_a$ →A1

4.5. Сплав Au_4Mn

В сплаве Au_4Mn после упорядочивающих отжигов фиксируется двухфазное состояние D1$_a$+A1 с соотношением фаз 1:2. Параметры решетки упорядоченной фазы: *a*=0.4078 нм, *c*=0.4003 нм, степень тетрагональности 1 – *c*/*a* = 0.018 [8].

Температурная зависимость η(T) (рис. 2) показывает плавное линейное снижение от 0.9 до 0.7 в интервале 20–365 °C с последующим скачкообразным падением до нуля при Тк = 365 ± 5 °C. Производная dη/d(T/$T_к$) перед переходом составляет ≈1.0, что соответствует промежуточному поведению между «жестким» и «мягким» типами [8].

Данные, полученные в результате рентгеноструктурных исследований сплавов на основе золота и никели сведены в таблицу 1.

4.6. Тетрагональные искажения и их связь с параметром порядка

На рис. 3 приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек в сплавах Au_4Cr и Au_4Mn в разупорядоченном и упорядоченном состояниях. Видно, что в этих сплавах зависимости параметров элементарной ячейки *a* и *c* в упорядоченной фазе со сверхструктурой D1*a* имеют разный линейный и нелинейный характер в зависимости от температуры закалки. Анизотропия теплового расширения обусловлена в различном характере межатомных связей вдоль разных кристаллографических направлений. В структуре D1*a* расположение атомов в

Таблица 1 – Структурные параметры в области ФП П-Б в сплавах со сверхструктурой $D1_a$

Сплав	$T_к$, K	η_{max}	$\Delta\eta_{Tк}$	ΔT, K	(1-c/a) при η_{max}	$d\eta/d(T/T_к)$ вблизи $T_К$
Au_4Cr	633	0.84	0.66	30	0.0006	0.5
Au_4Mn	638	0.90	0.70	35	0.018	1.0
Au_4V	838	0.94	0.90	15	0.018	0.3
Ni_4Mo	1148	1.00	0.85	16	0.015	1.6
Ni_4W	1268	0.91	0.66	40	0.014	8.0

Таблица 2 – Размерный фактор и электронные характеристики сплавов Au_4X (X=Cr,Mn,V) Ni_4X (X=Mo,W) со сверхструктурой D1*a*

Сплав	$W_{уп}$, эВ/ат	e/a (s+d)	$\Delta\chi^*$	Электронное строение атомов X	Магнитное состояние
Au_4Cr	0.103	10	0.88	$3d^54s^1$	антиферромагнетик
Au_4Mn	0.114	10.2	0.99	$3d^54s^2$	сильный ферромагнетик
Au_4V	0.173	9.8	0.91	$3d^34s^2$	слабый ферромагнетик
Ni_4Mo	0.210	9.2	0.25	$4d^55s^1$	парамагнетик (немагнитный)
Ni_4W	0.238	9.2	0.45	$3d^46s^2$	парамагнетик (немагнитный)

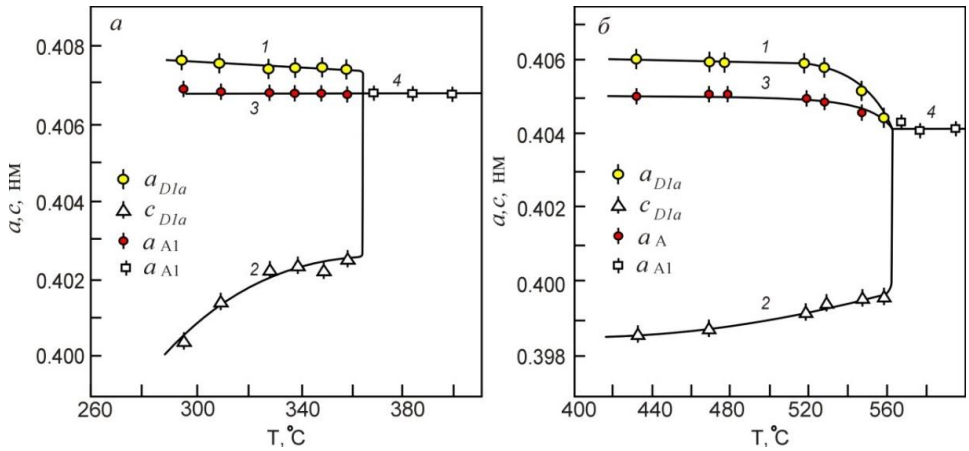


Рисунок 3 – Зависимости параметров элементарных ячеек в сплавах Au_4Cr (а) и Au_4Mn (б) в фазах в упорядоченном состоянии со сверхструктурой D1a (кривые 1,2), в разупорядоченном состоянии со структурой A1 в двухфазной области (кривая 3) и в однофазной области (кривая 4) от температуры закалки: 1 – a_{D1a}; 2 – c_{D1a}; 3 – a_{A1}; 4 – a_{A1}

Тетрагональные дисторсии относительно кубической решетки являются важной характеристикой упорядоченного состояния, отражающей различие в межатомных расстояниях d_{AA} атомов сорта A–A и d_{BB} атомов сорта B–B как параметр порядка должен влиять на тетрагональность. Действительно в сплавах на основе золото это хорошо прослеживается. На рис. 4 представлены зависимости параметра тетрагональности от

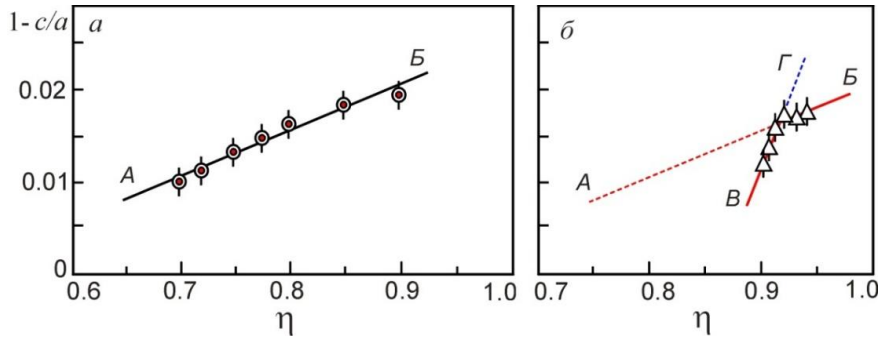


Рисунок 4 – Зависимости степени тетрагональности (1–*a*/*c*) от параметра дальнего порядка η в сплавах Au_4Mn (*а*) и Au_4V (*б*). Линии АБ на зависимостях (1–*a*/*c*) от η в сплавах Au_4Mn параллельны Au_4V

параметра порядка для сплавов Au_4Cr и Au_4Mn. Видно, что для сплава Au_4Cr наблюдается линейная корреляция между тетрагональностью и параметром порядка η, которую можно представить в виде линейного уравнения:

$$1-\frac{c}{a}=k\cdot\eta+b. \quad (2)$$

Где *k* и *b* константы, которые можно определить на основе данных, приведенных на рис. 4.

В литературе известны подобные зависимости, отражающие линейные зависимости тетрагональности от параметра порядка. Так в работе [11] на основе рентгеноструктурных исследований сплавов со сверхструктурой $L1_0$ установлено количественное соотношение между *c/a* и *η* (формула Брейди–Робертса):

$$c/a=(c/a)_{\eta=1}\cdot[1-\beta(1-\eta)], \quad (3)$$

$$\beta=-\frac{1}{(c/a)_{\eta=1}}\cdot\frac{\partial(c/a)}{\partial\eta}\cdot\frac{1}{(1-\eta)}. \quad (4)$$

Здесь $(c/a)_{\eta=1}$ – параметр тетрагональности, определенный при η=1. Безразмерный параметр *β*, характеризует насколько сильно изменяются кристаллографические параметры при изменении степени упорядоченности и отражает чувствительность решётки к изменению параметра порядка. Поскольку, полярность межатомных связей делает параметры решётки чувствительными к распределению атомов и, следовательно, разность электроотрицательностей способствует увеличению значений параметра *β.*

В сплаве Au_4Mn наблюдается более сложная зависимость (1-*c/a)* от η, состоящая из двух линейных участков. Линейный участок из области высоких значений параметра порядка может быть экстраполирован в область низких значений (линия АБ, рис. 4). Наличие второго линейного участка (линия ВГ, рис. 4) свидетельствует об изменении коэффициента *β* в уравнении (4)

Из исследуемых сплавов на основе золота выделяется сплав Au_4Cr практически полным отсутствием тетрагональных искажений (1–*c/a* = 0.0006) при достаточно высоком значении η_{max} = 0.84. Такое поведение обусловлено уникальным сочетанием разных факторов. Во-первых, различие размеров атомов не значительно (радиусы Au (0.144 нм) и Cr (0.128 нм) и $|Ra–Rb|/Ra$=0.057), что минимизирует объемные деформации при упорядочении. Во-вторых, атомы Cr имеет наполовину заполненную d-зону ($3d^34s^1$) и наименьшую разность электроотрицательностей в сплаве Au_4Cr среди рассматриваемых d-металлов (табл. 2), что определяет особенности межатомного взаимодействия. В третьих, в отличие от других переходных металлов, Cr проявляет тенденцию к образованию связей с существенной ковалентной составляющей, что может компенсировать искажения решетки. В четвертых, сплав Au_4Cr является антиферромагнетиком, что связано с антипараллельной ориентацией спинов и как следствие, это приводит к более сложному характеру связи. Вероятно, такое сочетание факторов также приводит к более низкой интенсивности понижения параметра порядка dη/d(T/Tk) = 0.05 при ФП П-Б, чем в других сплавах.

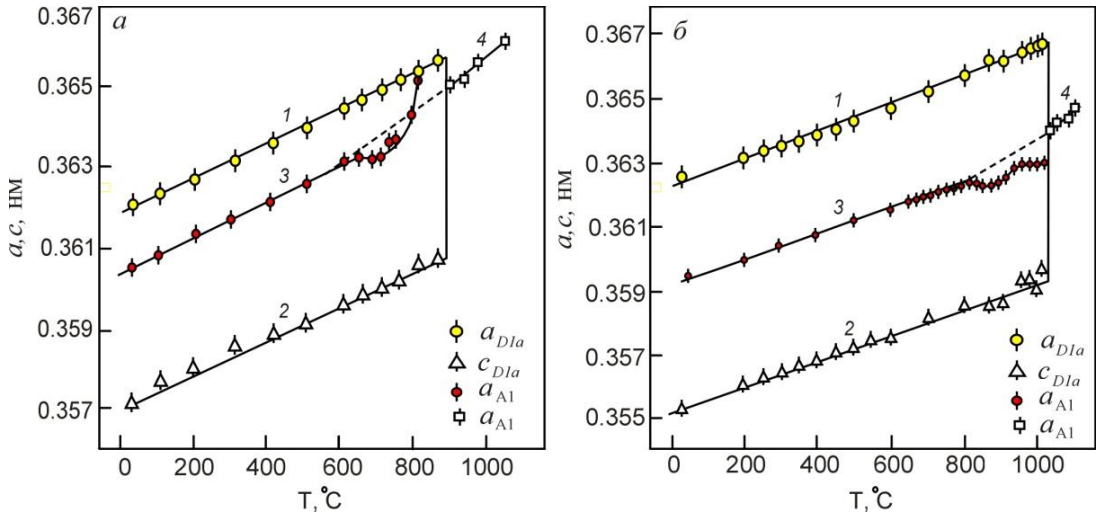


Рисунок 5 – Зависимости параметров элементарных ячеек в сплавах Ni_4Mo (*а*) и Ni_4W (*б*) в фазах в упорядоченном состоянии со сверхструктурой $D1_a$ (кривые 1,2), в разупорядоченном состоянии со структурой А1 в двухфазной области (кривая 3) и в однофазной области (кривая 4) от температуры закалки: 1 – a_{D1a}; 2 – c_{D1a}; 3 – a_{A1}; 4 – a_{A1}

Структурные исследования сплавов на основе никеля Ni_4X (X=Mo,W) позволили получить температурные зависимости параметров элементарных ячеек от температуры испытаний (рис. 5). Видно, что с ростом температуры параметры элементарных ячеек в упорядоченной фазе со сверхструктурой D1*a* вплоть до температуры ФП П-Б имеют линейную зависимость. Тогда, как в разупорядоченной фазе со структурой А1 в сплавах на основе никеля Ni_4X в высокотемпературной области наблюдаются отклонения от линейной зависимости. Такие особенности связаны с началом процессов упорядочения в высокотемпературных областях.

На рис. 6 приведены зависимости степени тетрагональности от параметра порядка для сплавов Ni_4Mo и Au_4W. Видно, что параметр тетрагональности не зависит от параметра порядка. Такая не зависимость степени тетрагональности (1-*c*/*a*) от η связано с большей жесткостью решетки и более сильным d-d-взаимодействием. Это, вероятно, привело к тому, что доминирующее влияние оказывают взаимодействия на первой координацинной сфере между атомами [7].

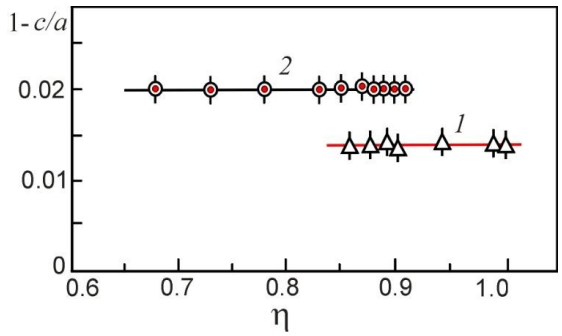


Рисунок 6 – Зависимости степени тетрагональности (1–*a*/*c*) от параметра дальнего порядка η в сплавах на основе никеля: Ni_4Mo (*1*) и Ni_4W (*2*)

Таким образом, на основе анализа экспериментальных данных можно констатировать следующе.

1. Бóльшая тетрагональность часто сопровождается более высокими максимальными значениями параметров дальнего порядка η_{max} (Ni_4Mo, η_{max}=0.98).

2. Интенсивность изменения параметра порядка η вблизи T_K ($d\eta/d(T/T_K)$) сильно варьируется. В сплаве Ni_4W она аномально высока (~8), что указывает на резкий переход перед скачком параметра порядка до нуля при температуре T_K. Тогда как в сплаве Au_4V этот параметр значительно меньше($d\eta/d(T/T_K)$=0.3).

3. Ширина двухфазной области ΔT также максимальна в сплаве Ni_4W (40 К), минимальна в сплаве Au_4V (15 К).

5. Энергия упорядочения в модели Горского-Брэгга-Вильямса (Г-Б-В)

Энергия упорядочения $W_{уп}$ является фундаментальной характеристикой, определяющей стабильность упорядоченной фазы. В рамках модели Горского-Брэгга-

Вильямса (ГБВ) для сверхструктуры D1*a* зависимость параметра порядка η от температуры T описывается уравнением [12]:

$$\ln\frac{(c_A+\frac{4}{5}\eta)\times(c_B+\frac{1}{5}\eta)}{(c_A-\frac{1}{5}\eta)\times(c_B-\frac{4}{5}\eta)}=\frac{3W_{\text{уп}}\eta}{\text{kT}}, \qquad (5)$$

где c_A, c_B – концентрации компонентов, k – постоянная Больцмана.

Используя экспериментальные кривые η(T), на основе уравнения (5) были рассчитаны значения энергии упорядочения для всех пяти сплавов. На рис. 7 приведены значения энергии упорядочения от температуры T/T_K.

Для анализа полученных данных используем уравнение (6) [12].

$$k_B T_K = \xi \cdot \left| E_{yn}^{\max} \right|. \qquad (6)$$

В этом уравнении приведена количественная связь между энергией упорядочения и температурой T_K при ФП П-Б. Здесь ξ определяется как коэффициент пропорциональности между критической температурой фазового перехода и энергией упорядочения. Коэффициент ξ имеет глубокий физический смысл и несёт информацию о следующих свойствах упорядоченной фазы. Во-первых, этот параметр учитывает геометрию кристаллической решётки, включая координационное число *z* и тип сверхструктуры. Во-вторых, коэффициент ξ, отражает меру эффективности упорядочения и насколько эффективно энергия упорядочения способствует термической стабильности упорядоченной фазы. Чем больше значения коэффициента ξ, тем выше критическая температура при той же энергии упорядочения.

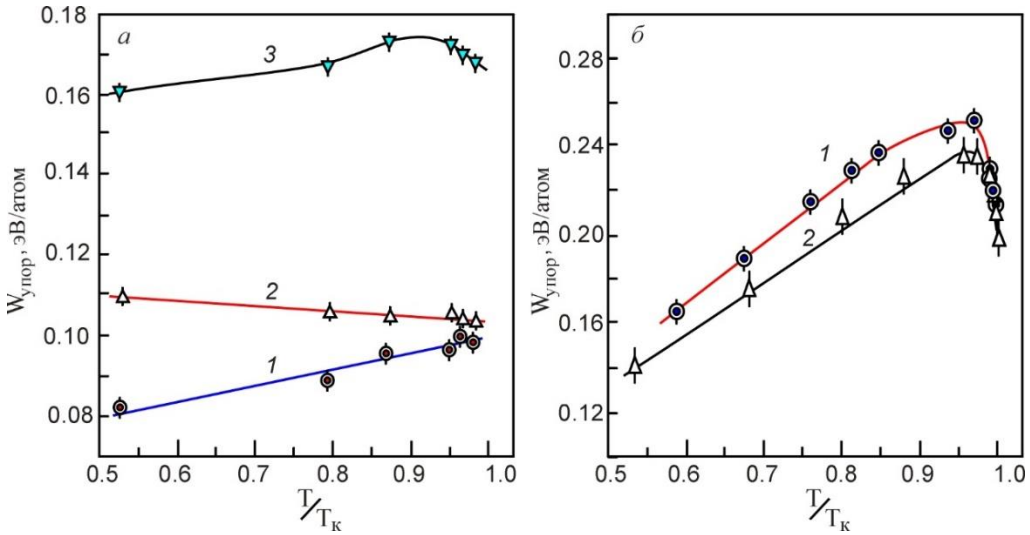


Рисунок 7 – **Температурные зависимости энергии упорядочения для сплавов на основе золота: 1 – Au_4Cr; 2 – Au_4Mn; 3 – Au_4V (а) и на основе никеля: 1 – Ni_4Mo; 2 – Ni_4W (б)**

В третьих, коэффициент ξ может служить индикатором многофакторного влияния на упорядоченное состояние в сплаве, поскольку отклонение ξ от значения, предсказываемого простой теорией Г-Б-В, указывает на действие дополнительных факторов (вклад взаимодействий за пределами первой координационной сферы, влияние ближнего порядка, не учитываемого в приближении среднего поля; наличие магнитных взаимодействий, ангармонические эффекты). В четвертых, значение коэффициента ξ отражает особенности электронного строения компонентов сплава, включая степень делокализации d-электронов и характер химической связи.

Расчёт по экспериментальным данным в области максимальных $W_{упор}$ даёт следующие значения ξ для исследуемых сплавов: ξ =0.529 для Au_4Cr, ξ =0.482 для Au_4Mn, ξ =0.418 для Au_4V, ξ =0.471 для Ni_4Mo, ξ =0.459 для Ni_4W.

Меньшие значения ξ для сплавов на основе никеля указывают на более сильное влияние ангармонических эффектов на стабильность упорядоченной фазы.

Анализ полученных данных показывает, что значения ξ для всех сплавов лежат в интервале значений 0.418–0.529 со средним значением $<\xi>\approx 0.472$. Это указывает на единую физическую природу упорядочения в сплавах со сверхструктурой D1*a*. В тоже время среди исследуемых сплавов необходимо выделить сплав Au_4V, который обладает минимальным значением коэффициента ξ=0.418, что на 11% ниже среднего значения. Это отклонение является значимым и указывает на особую природу упорядочения в этом сплаве. Далее надо обратить внимание на то, что атомы V имеют электронную конфигурацию $3d^3 4s^2$, которая характеризуется тремя d-электронами. Это приводит к более делокализованному характеру d-электронов по сравнению с атомами Cr и Mn, способствует преобладанию металлического типа связи над направленной ковалентной. Поскольку сплав Au_4V является слабым ферромагнетиком, в отличие от Au_4Cr (антиферромагнетик) и Au_4Mn (сильный ферромагнетик) (см табл. 2) [13], магнитные взаимодействия вносят дополнительный вклад в стабилизацию упорядоченной фазы, и их отсутствие снижает эффективное значение коэффициента ξ.

Из всех исследуемых сплавов зависимостях энергии упорядочения от параметра порядка наблюдается, что только в сплаве Au_4Mn на всем интервале значений параметра порядка η выполняется линейная зависимость $W_{упор}$ от η (рис. 8*)*. На других сплавах наблюдается не монотонная зависимость на кривых $W_{упор}$ от η. Согласно выше приведенному анализу свойств коэффициента ξ пропорциональности между критической температурой и энергией упорядочения $W_{упор}$, представленные экспериментальные зависимости отражают ситуацию ограниченного применения теории Г-Б-В.

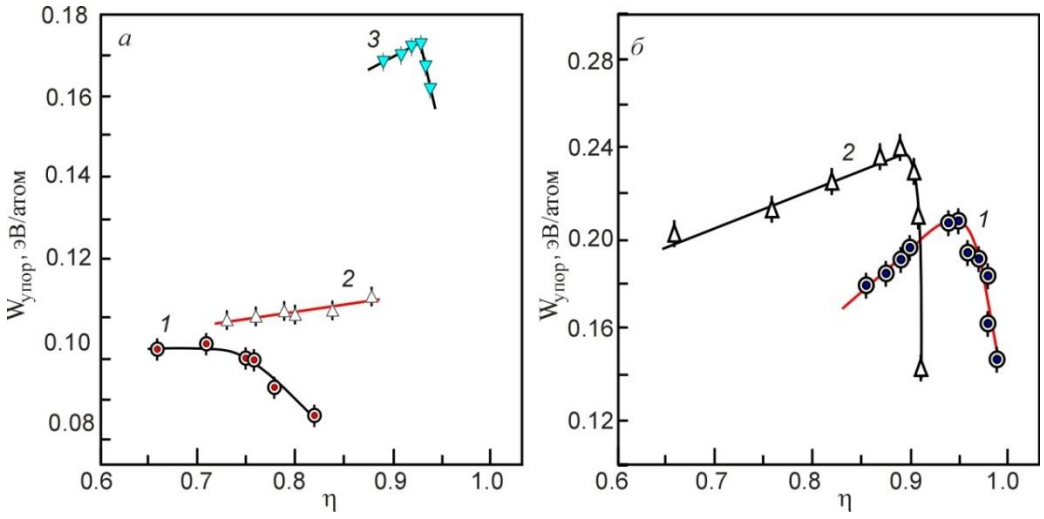


Рисунок 8 – **Температурные зависимости энергии упорядочения для сплавов на основе золота: 1 – Au_4Cr; 2 – Au_4Mn; 3 – Au_4V (а) и на основе никеля: 1 – Ni_4Mo; 2 – Ni_4W (б)**

В сплавах на основе никеля Ni_4X (X=Mo,W) установлено, что численные значения коэффициентов ξ близки (ξ_{Ni_4Mo}=0.471 ξ_{Ni_4W} =0.459), что свидетельствует о сходном характере упорядочения. Несмотря на различные механизмы фазового перехода (в Ni_4W присутствует промежуточная δ-фаза) характер изменения энергии упорядочения при ФП П-Б практически одинаков.

Заключение

В результате рентгеноструктурных исследований фазовых переходов порядок-беспорядок в сплавах на основе золота Au_4X (x=Au_4Cr, Au_4Mn, Au_4V) и на основе никеля Ni_4X(x=Mo,W) со сверхструктурой D1*a* установлено, что, несмотря на идентичность кристаллической структуры, характер разупорядочения, термическая стабильность упорядоченной фазы и структурные искажения определяются сложным взаимодействием электронных, магнитных и ангармонических факторов, выходящим за рамки классических приближений парного взаимодействия. Экспериментально установлено, что ключевыми параметрами, дифференцирующими поведение сплавов,

являются ширина двухфазной области, величина производной параметра дальнего порядка по температуре вблизи точки перехода $T_к$, а также характер связи между тетрагональностью решетки и степенью упорядоченности. Анализ энергий упорядочения в рамках модели Горского-Брэгга-Вильямса выявил ограниченность теории среднего поля для описания наблюдаемых эффектов, подтвердив необходимость учета многочастичных корреляций, ангармонизма колебаний решетки и вклада магнитной подсистемы, особенно в сплавах на основе золота. Полученные результаты создают физическую основу для предсказательного дизайна упорядочивающихся сплавов с заданными структурными характеристиками.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема (FEMN-2026-0003)).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lidiard A. B. Atomic diffusion in crystalline solids// Reports on Progress in Physics. — 1957. – V. 20, № 1. P. 31–76.

2. Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хагель У.К. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / кн.2. - М.: Металлургия. 1995. - 384 с.

3. Энциклопедический словарь по металлургии. М.: Интермет Инжиниринг. 2000..

4. Sukhovarov V.F., Karavaeva V.V., Kharlova R.P. Electrical resistance, compressional strength, and extension of Ni-Mo and Ni-W alloys. Soviet Physics Journal. – 1970. – V. 13. – P.70-73.

5. Banerjee S., Arya A., & Das G. P. Ordering in Ni-Mo alloys—First-principles calculations versus experimental observations// India-Japan Seminar On New Materials. – 1997. – V. 20. – P. 787–803.

6. Fu C. -L., Gorrey R. P., Zhou B.-C. A cluster-based computational thermodynamics framework with intrinsic chemical short-range order: Part I. Configurational contribution//Acta Materialia. – 2024. – V. 277. – 120138.

7. Harker D. The crystal structure of Ni_4Mo// The Journal of Chemical Physics. – 1944. – V. 12, No. 7. – P. 315-317.

8. Старенченко С. В., Козлов Э.В., Старенченко В.А. Закономерности термического фазового перехода порядок - беспорядок в сплавах со сверхструктурами Ll_2, $L1_2$(M), $L1_2$(MM), $D1_a$. Томск: НТЛ. 2007. 268 с.

9. Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Тришкина Л.И. и др. Структурно-фазовые изменения при фазовом переходе. $D1_a \rightarrow A1$ в сплаве Ni_4Mo//Известия АлтГУ. Физика. – 2022. .Т123, № 1. – С.36-43.

10. Федорищева М.В., Клопотов А.А., Потекаев А.И. и др., Особенности фазового перехода порядок-беспорядок в упорядочивающихся сплавах Ni_4Mo и Ni_4W со сверхструктурой $D1_a$. 20-й Международный симпозиум: Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-20). Ростов-на-Дону. 2017. С.246-249.

11. Braidy N., Le Bouar Y., Fèvre M., Ricolleau C. Determination of the long-range order parameter from the tetragonality ratio of $L1_0$ alloys// Physical Review B. – 2010. – V. 81, No. 5. – P. 054202.

12. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука. 1966. 428 с.

13. Yahagi H., Yano K., Itoga H., Chaki A., Ukai T., Mori N. On the magnetism of Au_4Ti, Au_4V, Au_4Cr, Au_4Mn, Au_8TiCr, and Au_8VMn. – Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 69, No. 8. – P. 4651–4653.

REFERENCES

1. Lidiard A. B. Atomic diffusion in crystalline solids. Reports on Progress in Physics. — 1957. Vol. 20, № 1. P. 31–76.

2. Sims CH.T., Stoloff N.S., Xagel' U.K. Supersplavy II: ZHaroprochnye materialy dlya aerokosmicheskih i promyshlennyh energoustanovok / kn.2. - M.: Metallurgiya, 1995. - 384 s.

3. Enciklopedicheskij slovar' po metallurgii. – M.: Intermet Inzhiniring. 2000.. (in Russian).

4. Sukhovarov V.F., Karavaeva V.V., Kharlova R.P. Electrical resistance, compressional strength, and extension of Ni-Mo and Ni-W alloys. Soviet Physics Journal. 1970. V. 13. R.70-73.

5. Banerjee S., Arya A., & Das G. P. Ordering in Ni-Mo alloys—First-principles calculations versus experimental observations. India-Japan Seminar On New Materials. 1997. V. 20. R. 787–803.

6. Fu C. -L., Gorrey R. P., Zhou B.-C. A cluster-based computational thermodynamics framework with intrinsic chemical short-range order: Part I. Configurational contribution. Acta Materialia. 2024. V. 277. 120138.

7. Harker D. The crystal structure of Ni_4Mo. The Journal of Chemical Physics. 1944. V. 12, No. 7. P. 315-317.

8. Starenchenko S. V., Kozlov E.V., Starenchenko V.A. Zakonomernosti termicheskogo fazovogo perekhoda poryadok - besporyadok v splavah so sverhstrukturami Ll2, L12(M), L12(MM), D1a. Tomsk: NTL. 2007. 268 s. (in Russian).

9. Klopotov A.A., Abzaev YU.A., Trishkina L.I. i dr. Strukturno-fazovye izmeneniya pri fazovom perekhode. D1a →A1 v splave Ni4Mo. Izvestiya AltGU. Fizika. 2022. № 1 (123). S.36-43. (in Russian).

10. Fedorishcheva M.V., Klopotov A.A., Potekaev A.I. i dr., Osobennosti fazovogo perekhoda poryadok-besporyadok v uporyadochivayushchihsya splavah Ni4Mo i Ni4W so sverhstrukturoj D1a. 20-j Mezhdunarodnyj simpozium: Uporyadochenie v mineralah i splavah (OMA-20). Rostov-na-Donu. 2017. S.246-249. (in Russian).

11. Braidy N., Le Bouar Y., Fèvre M., Ricolleau C. Determination of the long-range order parameter from the tetragonality ratio of $L1_0$ alloys. Physical Review B. 2010. V. 81, No. 5, P. 054202.

12. Smirnov A.A. Molekulyarno-kineticheskaya teoriya metallov. M.: Nauka. 1966. 428 s. (in Russian).

13. Yahagi H., Yano K., Itoga H., Chaki A., Ukai T., Mori N. On the magnetism of Au4Ti, Au4V, Au4Cr, Au4Mn, Au8TiCr, and Au8VMn. Journal of Applied Physics. 1991. Vol. 69, No. 8. P. 4651–4653.

Глава поступила в редакцию 26.03.2026

Глава 26 СТРУКТУРНО-ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ПРИЕМОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Константинов В.М.[1], Лешок В.А.[1], Семенченко М.В.[2]
[1]Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь
[2]Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой
**e-mail: vm.konstantinov@bntu.by*

В главе рассмотрен генезис классификации приемов интенсификации химико-термической обработки. Предложена структурно-параметрическая систематизация ускоряющих приемов, основанная на 12 признаках. Разработана методика деления приемов интенсификации по характеру действия ускоряющего эффекта во времени, а также методика оценки преимущественного влияния приема на элементарные стадии ХТО. Выполнена апробация разработанного подхода в виде паспортов приемов интенсификации для следующих технологических решений: применение биоуглерода в качестве углеродсодержащего вещества в составах порошковых смесей, предварительное окисление, предварительная пластическая деформация, печное термоциклирование, предварительная закалка и электроконтактный нагрев в режиме термоциклирования.

Ключевые слова: химико-термическая обработка, интенсификация, технологическая операция, систематизация, диффузионное насыщение, диффузионный слой

STRUCTURAL-PARAMETRIC SYSTEMATIZATION OF METHODS FOR INTENSIFYING CHEMICAL–THERMAL TREATMENT OF STEELS AND ALLOYS

Konstantinov V.M.[1], Leshok V. A.[1], Semenchenko M.V.[2]
[1]Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus
[2]Saint Euphrosyne Polotsk State University, Novopolotsk, Belarus
**e-mail: vm.konstantinov@bntu.by*

This chapter examines the genesis of the classification of intensification methods for chemical-thermal treatment. A structural-parameter systematization of accelerating methods based on 12 features is proposed. A methodology was developed for dividing intensification methods according to the time-dependent behavior of the accelerating effect, as well as a methodology for assessing the predominant influence of a method on the elementary stages of chemical-thermal treatment. The developed approach was validated through the preparation of method passports for the following technological solutions: the use of biocarbon as a carbon-containing component in powder-mixture compositions, preliminary oxidation, preliminary plastic deformation, furnace thermocycling, preliminary quenching, and electrocontact heating in the thermocycling mode.

Keywords: chemical-thermal treatment, intensification, technological operation, systematization, diffusion saturation, diffusion layer

Введение

Химико-термическая обработка (ХТО) занимает важное место в современном машиностроении [1]. Это эффективный способ формирования упрочнённого поверхностного слоя деталей и инструмента. ХТО позволяет получить нужный комплекс эксплуатационных свойств. Цементация, азотирование, нитроцементация, борирование, силицирование и другие широко применяются в промышленности [2]. Для большинства процессов ХТО разработаны стабильные технологические процессы, установлены режимы и методы контроля качества диффузионных слоев.

Однако у традиционных процессов ХТО есть существенные недостатки [1, 2]. К основным из них относятся большая длительность и высокая энергоемкость. Для формирования диффузионного слоя часто требуются высокие температуры (до 900–1000 °С) и многочасовые выдержки (до 15–20 ч). Данные негативные факторы приводят к закономерному росту себестоимости насыщения и снижению производительности оборудования. В связи с этим задача интенсификации (ускорения, снижения затрат и себестоимости) ХТО является одной из магистральных задач на протяжении всей истории развития ХТО [3].

Исторически развитие ХТО происходило по двум направлениям. Первое направление заключается в разработке новых и совершенствовании известных процессов ХТО. Второе направление – в создании ускоряющих приемов известных процессов ХТО. На ранних этапах развития ХТО исследователи занимались преимущественно первым направлением. Разрабатывались новые виды ХТО, которые расширяли круг доступных обработок, увеличивали номенклатуру обрабатываемых изделий и повышали: твердость, износостойкость, контактную выносливость, предел усталости, теплостойкость и др.

С течением времени первое направление развития ХТО стало технологически зрелым. Расширялась область применения известных видов обработки. Происходило углубление и совершенствование знаний по известным видам ХТО. Уточнялись физико-химические особенности, проводилась адаптация процессов к новым материалам и условиям эксплуатации, решались задачи по повышению воспроизводимости результатов и управляемости структуры слоя. В этот период в литературе все активнее стали освещаться основные проблемы ХТО: большая длительность и энергоёмкость. По мере изучения, освоения и закрепления в технологических маршрутах основных видов ХТО, дальнейшее повышение их эффективности достигалось не заменой процесса, а разработкой специальных воздействий, изменяющих кинетику формирования слоя. Это привело к формированию второго направления – развитие приемов интенсификации известных процессов. Данное направление не является второстепенным. Наоборот, является закономерным этапом развития ХТО. В наши дни второе направление приобретает особую актуальность. Так как для многих изделий невозможно отказаться от ХТО. В это же время, требования производительности, энергоэффективности и технологической стабильности обработки постоянно растут.

На современном этапе развития ХТО в первом направление отмечается смещение области научных разработок от поиска принципиально новых вариантов диффузионного насыщения к адаптации известных методов к постоянно расширяющейся номенклатуре обрабатываемых материалов и изделий. Второе направление развития ХТО сейчас характеризуется следующими особенностями. В научно-патентной литературе, учебниках и производстве накоплено много сведений о различных приемах интенсификации ХТО. Можно отметить наиболее известные: изменение состава насыщающей среды, повышение температуры, использование активаторов и катализаторов, предварительное окисление, пластическая деформация, термоциклирование, применение внешних физических полей и т.д. Они различаются по многим признакам: природе воздействия, месте и времени приложения ускоряющего приема, длительности интенсифицирующего эффекта, технологической сложности и т.д. Однако, несмотря на большое количество приемов, возникает методическая сложность, так как в разных источниках они описываются по-разному. Данные зачастую фрагментированы и разрознены. Авторы оценивают эффективность ускоряющих приемов по разным параметрам: толщина диффузионного слоя, поверхностная твердость, износостойкость, коррозионная стойкость и др. Приемы интенсификации трудно сопоставимы между собой. Затруднено создание единой формы для систематизации приемов. Существует проблема выбора нужного приема для решения конкретной задачи.

В связи с вышесказанным актуальным является разработка структурно-параметрической систематизации приемов интенсификации ХТО. Которая должна позволить перейти от простого перечисления решений к их формализованному

описанию и создать единую основу для сравнения, анализа и комбинирования различных приемов. Также систематизация должна учитывать преимущественное влияние приема ускорения на стадии ХТО. Это особенно важно при разработке комбинированных приемов интенсификации, которые нацелены на ускорение нескольких лимитирующих стадий одновременно.

Цель работы – разработка многокритериальной структурно-параметрической систематизации приемов интенсификации ХТО, создание на ее основе информационного «паспорта» для описания каждого приема и апробация разработанного подхода на ряде характерных технологических решений, разработанных в последние годы на кафедре «Материаловедение в машиностроении» БНТУ.

Необходимо отметить, что предлагаемая систематизация и ее графическое представление не претендуют на абсолютную полноту и универсальность. Данная работа представляет собой одну из попыток обобщения и систематизации приемов ускорения ХТО [4–17]. В силу сложности и многофакторности области ускорения ХТО в систематизации допустимы дискуссионные моменты.

Классификация приемов интенсификации процессов ХТО металлов и сплавов по виду воздействия

В свое время была разработана классификация способов интенсификации [12]. В ней виды интенсифицирующих воздействий при ХТО были объединены в несколько групп в зависимости от ведущих факторов воздействия: физических, технологических, механических и химических. Рассмотрим некоторые моменты данной классификации.

К группе *физических* воздействий отнесены различные виды электрических разрядов (тлеющий, коронный, дуговой, искровой и др.) приводят к ионизации насыщающей среды (рис.1). Насыщающий элемент в ионизированном состоянии ускоряется в электростатическом поле и, ударяясь о поверхность насыщаемого изделия, внедряется в поверхностный слой. Что приводит к ускорению насыщения до 14 раз. Среди всех, наиболее популярным является плазма тлеющего разряда. Которая наиболее широко применяется для азотирования (ионно-плазменное азотирование). Но также в литературе существуют положительные результаты применения при цементации, борировании, силицировании, алитировании и титанировании. Наложение электростатических и магнитных полей приводит к ускорению азотирования. Известны положительные результаты для газовых и жидкостных методов. Облучение насыщаемых изделий ультрафиолетовыми и радиоактивными излучениями приводит к росту скорости диффузионного насыщения из-за образования точечных дефектов кристаллической решетки. При наложении ультразвуковых колебаний отмечается интенсификация некоторых видов ХТО до 2,5 раз. По мнению большинства авторов, причинами ускорения являются увеличенная плотность дислокаций и образование большого числа вакансий. Существуют известные данные об ускорении до 5–6 раз последующего диффузионного насыщения из-за индукционного и контактного нагрева.

К группе *технологических* воздействий относятся следующие некоторые приемы интенсификации. В частности, повышение температуры диффузионного насыщения является самым простым в технологической реализации способом интенсификации и одним из самых популярных. Однако возможные перегрев, пережог, оплавление и другие негативные последствия ограничивают применение данного приема. Изменение скорости нагрева также является распространенным способом интенсификации. Стоит отметить, что перспективные результаты получены школой профессора Кукареко В.А. Под его руководством разработаны комбинированные способы, совмещающие данные приемы: изменение скорости нагрева и высокие температуры насыщения [18]. Термоциклирование относится к группе технологических воздействий и является эффективным приемом ускорения. К технологическим приемам интенсификации также относятся изменение дисперсности компонентов насыщающей среды, организация псевдоожиженного, виброкипящего и и другие похожие технологические воздействия, которые могут ускорять насыщение до 4 раз.

Группа *механических* воздействий преимущественно ускоряет последующее ХТО из-за ускоренного массопереноса по дефектам кристаллического строения созданных различными видами деформации: объемной, поверхностной, циклической, изгибом, сжатием, растяжением, кручением и др. Вероятнее всего, больший вклад в ускорение последующего ХТО оказывают точечные дефекты, чем дислокации. Предполагается, что ускорение массопереноса происходит преимущественно по сонаправленным дефектам. Как известно, дислокации могут ускорять диффузию только в том случае, если их направление совпадает с диффузионным потоком.

Группа *химических* воздействий является весьма популярным способом ускорения ХТО, особенно в порошковых средах. Целенаправленное изменение компонентов (активаторов; восстановителей; материалов-генераторов основного насыщающего элемента) приводит к существенному росту скорости формирования диффузионного слоя. Использование легкоплавкого компонента приводит к повышению эффективности ХТО. Из-за того, что при высоких температурах насыщения легкоплавкий компонент оплавляется, образует жидкую фазу. Легкоплавкий компонент может вводиться в порошковые составы или напрямую на насыщаемое изделие суспензией. Также к группе химических воздействия отнесены приемы получения предварительных покрытий на насыщаемых изделиях. Чл.-корр. НАН Беларуси Пантелеенко Ф.И. были разработаны и исследованы способы нанесения предварительных покрытий перед ХТО, которые в процессе насыщения оплавлялись. В этом случае образовывалась жидкометаллическая фаза на поверхности насыщаемых изделий и тем самым, происходило ускорение диффузионного массопереноса [12].

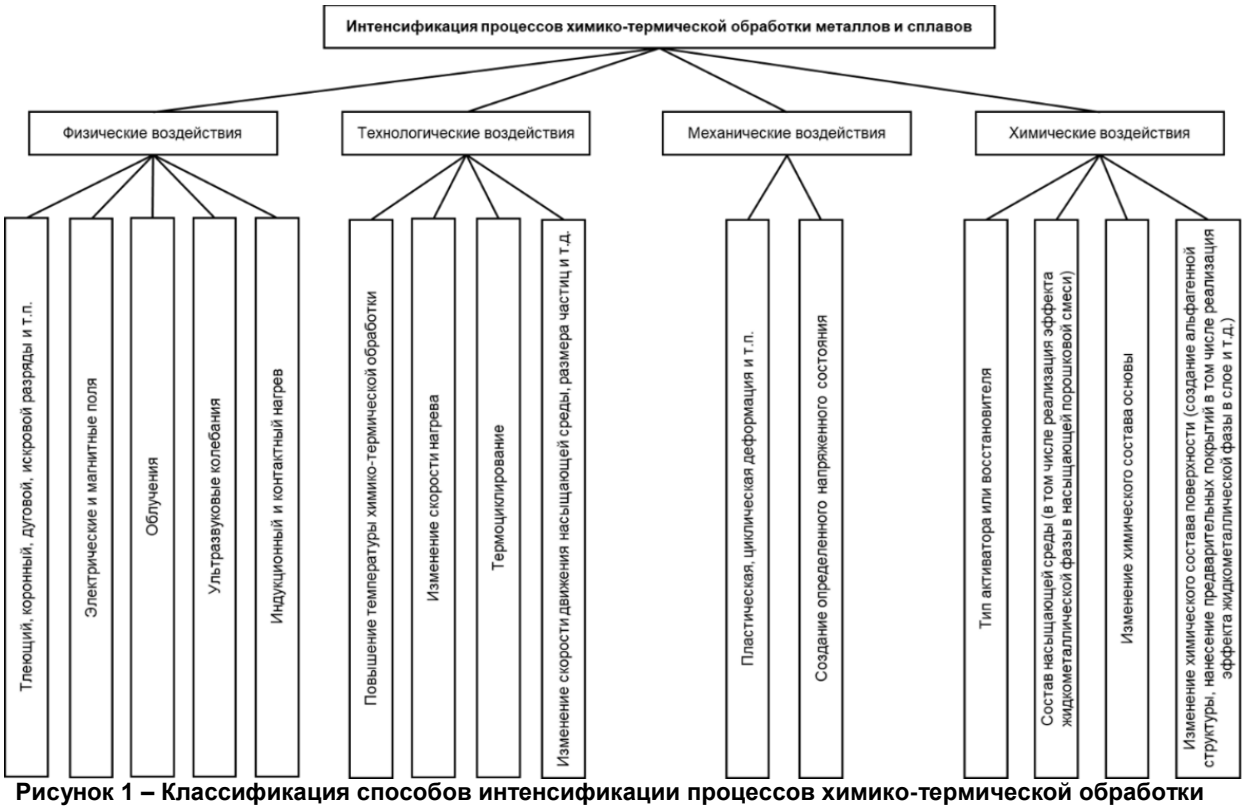


Рисунок 1 – Классификация способов интенсификации процессов химико-термической обработки металлов и сплавов по виду воздействия [12]

Классификация приемов интенсификации процессов ХТО металлов и сплавов по влиянию на элементарные стадии

В рамках научной школы профессора Ворошнина Л.Г. традиционным является деление ХТО на пять параллельных элементарных стадий [4–17]. Ниже кратко представлены основные стадии, их особенности и место реализации в системе ХТО.

1 стадия: Реакции в насыщающей среде. На данной стадии образуется активная газовая фаза, которая осуществляет массоперенос диффундирующего элемента.

2 стадия: Диффузия в насыщающей среде. На данной стадии осуществляется диффузионный массоперенос активной газовой фазы к поверхности насыщаемого изделия.

3 стадия: Процессы и реакции на границе раздела «насыщающая среда–насыщаемое изделие». На данной стадии осуществляется диссоциация активной газовой фазы на насыщающие элементы. И адсорбция насыщающих элементов поверхностью насыщаемого изделия.

4 стадия: Диффузия насыщающих элементов в насыщаемом изделии.

5 стадия: Реакции в насыщаемом изделии. На данной стадии осуществляется образование фаз диффузионного слоя: твердых растворов, химических соединений и т.д.

Ранее была разработана классификация приемов интенсификации процессов ХТО металлов и сплавов на основе элементарных стадий. Ниже представлен частный случай данной классификации применительно к порошковым методам ХТО (таблица 1) [13].

При разработке данной классификации учитывались некоторые допущения относительно физико-химических особенностей ХТО и их приемов интенсификации. До сих пор литературе отсутствуют полные сведения о природе элементарных стадий. Установление которых является актуальной и перспективной задачей для будущих исследований. В данном же случае, согласно допущениям, процесс ХТО описывается известным уравнением массопереноса вещества в системе через единицу поверхности:

$$m_i = \beta(\mu^{\text{ср}} - \mu^{Me}), \quad (1)$$

где $\mu^{ср}$, μ^{Me} — соответственно химический потенциал вещества в реакционной среде и в обрабатываемом сплаве, β — коэффициент массопереноса.

Таблица 1 – Классификация приемов интенсификации процессов ХТО металлов и сплавов по влиянию на элементарные стадии [13]

Приемы интенсификации	Стадия ХТО					Примечание
	1	2	3	4	5	
Физические воздействия						
Тлеющий, коронный, дуговой и другие разряды	+	+	+	–	–	Сложность технической реализации, особенно для порошковых насыщающих смесей.
Электростатические, электрические и магнитные поля	+	–	+	+	–	Сложность технической реализации.
Облучение концентрированными потоками энергии	+	–	–	+	+	Может приводить к полному или частичному расплавлению поверхности объектов.
Ультразвуковые колебания	+	–	+	+	–	Может приводить к спеканию смеси, сложность технической реализации.
Индукционный электроконтактный нагрев	+	–	+	+	+	Сложность реализации для порошковых насыщающих сред. Эффективность для порошковых обмазок.
Изменение скорости движения насыщающей среды	+	+	+	–	–	Традиционно считается, что псевдосжижение ускоряет тепло-массоперенос в реакционном объеме. Возможно дополнительное воздействие на насыщаемую поверхность.

Продолжение таблицы 1

Технологические воздействия						
Повышение температуры ХТО (возможно до интервала ликвидус – солидус)	+	+	+	+	+	Может приводить к оплавлению поверхности изделий.
Различные режимы термоциклирования с полной или частичной фазовой перекристаллизацией	–	–	–	+	+	Сложнореализуемо для порошковых насыщающих смесей, обладающих высокой тепловой инертностью. Перспективно для металлических проволочных объектов и отдельных деталей.
Химические, структуроизменяющие воздействия						
Подбор типа активатора или восстановителя	+	+	+	–	–	Традиционный, широко применяемый подход.
Изменение состава насыщающей среды (в том числе реализация эффекта жидкометаллической фазы в порошковой среде)	+	+	+	–	–	Возможно изменение геометрических показателей изделий.
Получение метастабильных пересыщенных твердых растворов на поверхности изделия для совмещения процессов рекристаллизации с химико-термической обработкой	–	–	+	?	?	Требует жесткого контроля температурных режимов.
Изменение химического состава поверхностного слоя изделия, использование каталитических явлений	-	-	+	+	+	Сложная технологическая реализация.

Как видно из (1), разность химических потенциалов и коэффициент массопереноса оказывают решающую роль. Остановимся на коэффициенте массопереноса. В зависимости от протекания элементарной стадии, коэффициент массопереноса представляется как константа скорости химической реакции в насыщающей среде, коэффициент диффузии в насыщающей среде, коэффициент диффузии в насыщаемой стали и т.д.

Структурно-параметрическая систематизация

Проанализировав обширный массив данных по приемам интенсификации и ранее разработанные классификации, была разработана структурно-параметрическая систематизация ускоряющих приемов (рисунок 2). В рамках разработанной систематизации, приёмы ускорения ХТО рассматриваются не как абстрактные «идеи интенсификации», а как технологические операции в общеинженерном смысле термина «операция». Согласно известному инженерному определению, технологическая операция (прием интенсификации ХТО) является воспроизводимым, управляемым и контролируемым воздействием на конкретный объект. Объектом выступает: насыщающая среда, насыщаемое изделие или их граница раздела. Результат технологической операции – измеряемое изменение состояние объекта. Технологическая операция является элементом технологического процесса, который имеет четкие границы: «входные» параметры управления и «выходные» параметры контроля. Эти параметры – физические величины, которые могут быть непосредственно измерены и проконтролированы в условиях реального технологического процесса. Такой подход переводит описание приемов из качественной плоскости в инженерно-количественную.

Для систематизации технологических операций (приемов интенсификации ХТО) применяется общеизвестный подход, который широко представлен в системах группировки производственных процессов, научной и справочной литературе.

Согласно ему технологические операции систематизируются по следующему ряду независимых признаков, а также ответов на них (таблица 2).

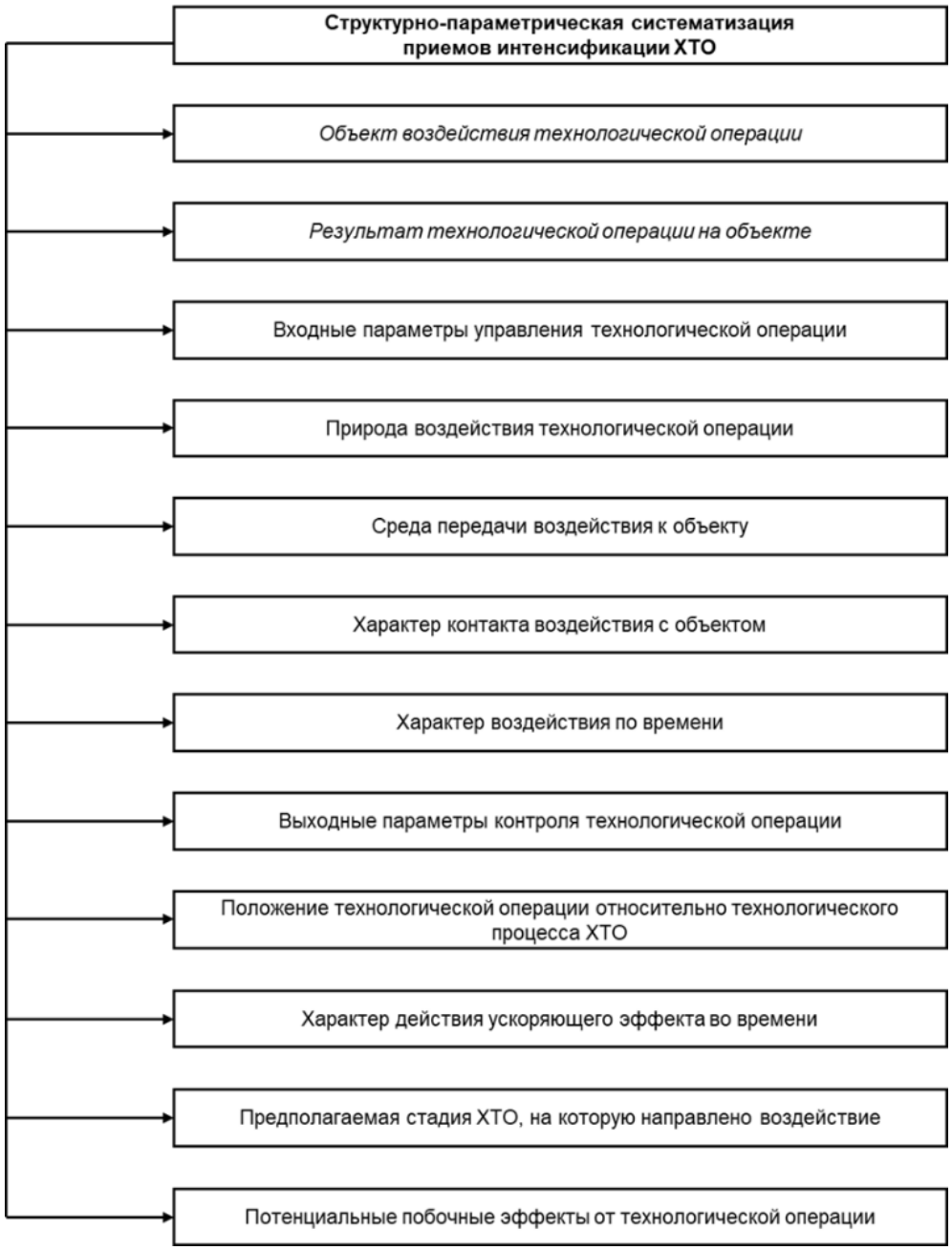


Рисунок 2 – Схема структурно-параметрической систематизации приемов интенсификации ХТО

Таблица 2 – Признак, его описание и значение для приема интенсификации согласно разработанной структурно-параметрической систематизации приемов интенсификации ХТО

№	Признак приема интенсификации	Описание признака приема интенсификации	Значение признака приема интенсификации
1	Объект воздействия технологической операции	Признак фиксирует на какую часть системы ХТО воздействует технологическая операция. В зависимости от вида технологической операции может быть несколько объектов воздействия.	*Насыщающая среда; граница раздела «насыщающая среда–насыщаемое изделие»; насыщаемое изделие*

Продолжение таблицы 2

2	Результат технологической операции на объекте	Признак фиксирует инженерно наблюдаемое изменение состояния объекта после выполнения технологической операции.	*Формирование пленки; изменение химической активности; пластическая деформация; фазовое превращение; изменение состава; стабилизация состояния и др.*
3	Входные параметры управления технологической операции	Признак фиксирует параметры технологической операции, которые позволяют управлять её протеканием.	*Температура; состав; доля замены компонента; давление; скорость нагрева; расход; скорость потока; режим циркуляции; режим вибрации; степень деформации; число проходов; параметры колебаний; мощность; энергия; напряжение; ток; фракция; морфология и др.*
4	Природа воздействия технологической операции	Признак фиксирует природу технологической операции.	*Механическая; тепловая; химическая; электрическая; магнитная; плазменная и др.*
5	Среда передачи воздействия к объекту	Признак фиксирует, через какую среду или носитель воздействие технологической операции передается к объекту.	*Твёрдый инструмент; оснастка; поток частиц; газ; жидкость; суспензия; эмульсия; паста; сыпучая среда; расплав; поле; излучение; без материального носителя и др.*
6	Характер контакта воздействия с объектом	Признак фиксирует характер контакта воздействия технологической операции с объектом.	*Контактный; бесконтактный; опосредованный средой и др.*
7	Характер воздействия по времени	Признак фиксирует характер выполнения технологической операции по времени.	*Непрерывный; однократный; циклический и др.*
8	Выходные параметры контроля технологической операции	Признак фиксирует параметры, которыми контролируют получение результата технологической операции.	*Сплошность пленки; фазовый состав; химический состав; остаточные напряжения; удельная поверхность; распределение пор; морфология и др.*
9	Положение технологической операции относительно технологического процесса ХТО	Признак фиксирует, когда технологическая операция выполняется относительно технологического процесса ХТО.	*До ХТО; во время ХТО*
10	Характер действия ускоряющего эффекта во времени	Признак фиксирует, сохраняет ли приём ускоряющее действие в течение всего процесса или эффект носит затухающий характер.	*Кратковременный; кратковременный с обновлением действия ускоряющего эффекта; постоянно действующий*

Продолжение таблицы 2

11	Предполагаемая стадия ХТО, на которую направлено воздействие	Признак фиксирует предполагаемую преимущественную стадию ХТО, на которую направлено воздействие от технологической операции.	*1-я стадия ХТО (реакции в насыщающей среде); 2-я стадия ХТО (диффузия в насыщающей среде); 3-я стадия ХТО (процессы и реакции на границе раздела фаз); 4-я стадия ХТО (диффузия в насыщаемом изделии); 5-я стадия ХТО (реакции в насыщаемом изделии)*
12	Потенциальные побочные эффекты от технологической операции	Признак фиксирует нежелательные сопутствующие явления, которые возможны при реализации технологической операции.	*Трещины; надрывы; коробление; перегрев; пережог; эрозия; загрязнение; охрупчивание; повреждение поверхности и др.*

Разработанная систематизация решает несколько задач. Обеспечивает сопоставимость разнородных приемов интенсификации по единой структуре. Представляет прием интенсификации на инженерном языке в терминах технологических операций и показателей приборов. Фиксирует ключевые признаки и особенности конкретного приема интенсификации. Обеспечивает деление приемов интенсификации, исключая возможность их смешивания. Решает проблему терминологической неопределённости: термины «активация», «обработка», «подготовка» и «воздействие» приводятся к общему инженерному формату «операция–объект–результат–параметры».

Методика деления приемов интенсификации ХТО на основе характера действия ускоряющего эффекта во времени

Следующим этапом исследования стала разработка методики деления приемов интенсификации ХТО на основе характера действия ускоряющего эффекта во времени. Ускоряющий эффект (степень интенсификации) оценивали как относительное увеличение толщины диффузионного слоя по сравнению с режимом без приема интенсификации по формуле:

$$\Delta = \left(\frac{h_i - h_0}{h_0}\right) \cdot 100, \quad (2)$$

где h_i – толщина диффузионного слоя после приема интенсификации;

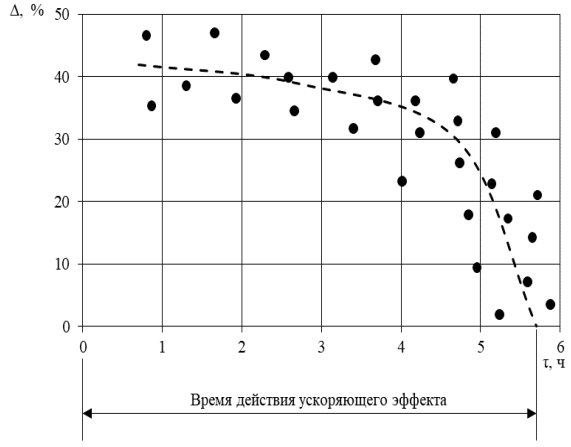
h_0 – толщина диффузионного слоя при ХТО без применения приема интенсификации.

В случае если ускоряющий эффект от приема интенсификации затухал и стремился к нулю, то такой прием относился к группе *ограниченных по времени действия (кратковременных)* (рисунок 3, а). Для приемов интенсификации данной группы установлено: ускоряющий эффект имел определенное время существования. При превышении которого ускоряющий эффект переставал существовать. Далее диффузионное насыщение шло без ускорения. Технологическая реализация кратковременных приемов относительно простая: воздействие выполняется однократно, не требует сопровождения во время насыщения и т.д. Примерами приемов, ограниченных по времени действия, являются предварительные: окисление; деформационная активация; лазерная обработка; травление и др.

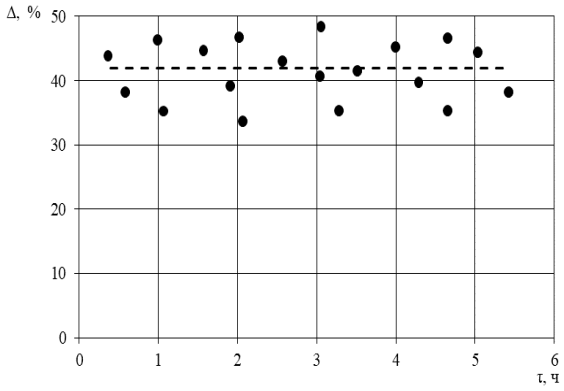
С другой стороны, если ускоряющий эффект от приема интенсификации не затухал и был активным на протяжении всего времени ХТО, то такой прием относился к группе *не ограниченных по времени действия (постоянно действующих)* (рисунок 3, б). Технологическая реализация постоянно действующих приемов в ряде случаев сложна: применяется дополнительное оборудование, осуществляется контроль

параметров, создаются условия для непрерывного ускоряющего воздействия и т.д. Примерами не ограниченных по времени приемов являются: изменение состава насыщающих смесей; внешние энергетические поля (электрические, магнитные, акустические) и др.

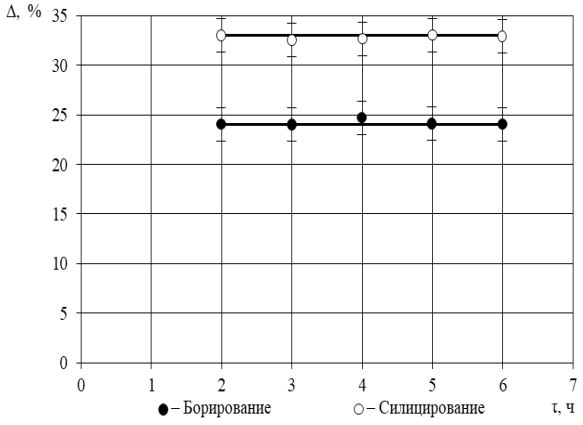
В случае если прием интенсификации обеспечивал обновление действия затухающего ускоряющего эффекта во время диффузионного насыщения, то такой прием относился к группе ***кратковременных приемов с обновлением действия ускоряющего эффекта***. Технологическая реализация данных приемов крайне сложная. Примером приема интенсификации из группы кратковременных с обновлением действия ускоряющего эффекта является технология ХТО во вращающемся контейнере. Она была успешно апробирована при борировании микрообъектов [13]. В процессе вращения микрообъекты соударяются, подвергаются поверхностной пластической деформации. Общеизвестно, что пластическая деформация приводит к ускорению диффузионного насыщения. Тем самым увеличивается количество продиффундировавшего бора в микрообъекты. Температурно-временной режим борирования приводит к снятию деформированного состояния микрообъектов. Тем самым обеспечивать затухание ускоряющего эффекта. Вращение контейнера обеспечивает постоянное соударение частиц и, как следствие, обновление действия ускоряющего эффекта во времени. Другим примером приема интенсификации из группы кратковременных с обновлением действия ускоряющего эффекта является лабораторная последовательность силицирования при циклической пластической деформации [14]. Пластическая деформация ускоряет диффузионное насыщение кремнием аналогично борированию. В случае однократного деформационного воздействия температурно-временной режим силицирования должен приводить к затуханию ускоряющего эффекта. Однако, циклическая пластическая деформация обеспечивает постоянное обновление действия ускоряющего эффекта во времени. По этим приемам ускорения представлена графическая обработка ранее полученных экспериментальных данных в [13, 14] (рисунок 3, в).



а



б



в

Рисунок 3 – Влияние времени ХТО на степень интенсификации, систематизированные данные по (а) кратковременным приемам интенсификации, (б) постоянно действующим приемам интенсификации и (в) кратковременным приемам с обновлением действия ускоряющего эффекта

Методика оценки преимущественного влияния приема интенсификации на элементарные стадии ХТО

Следующим этапом исследования стала разработка методики оценки преимущественного влияния приемов интенсификации на стадии ХТО (рисунок 4).

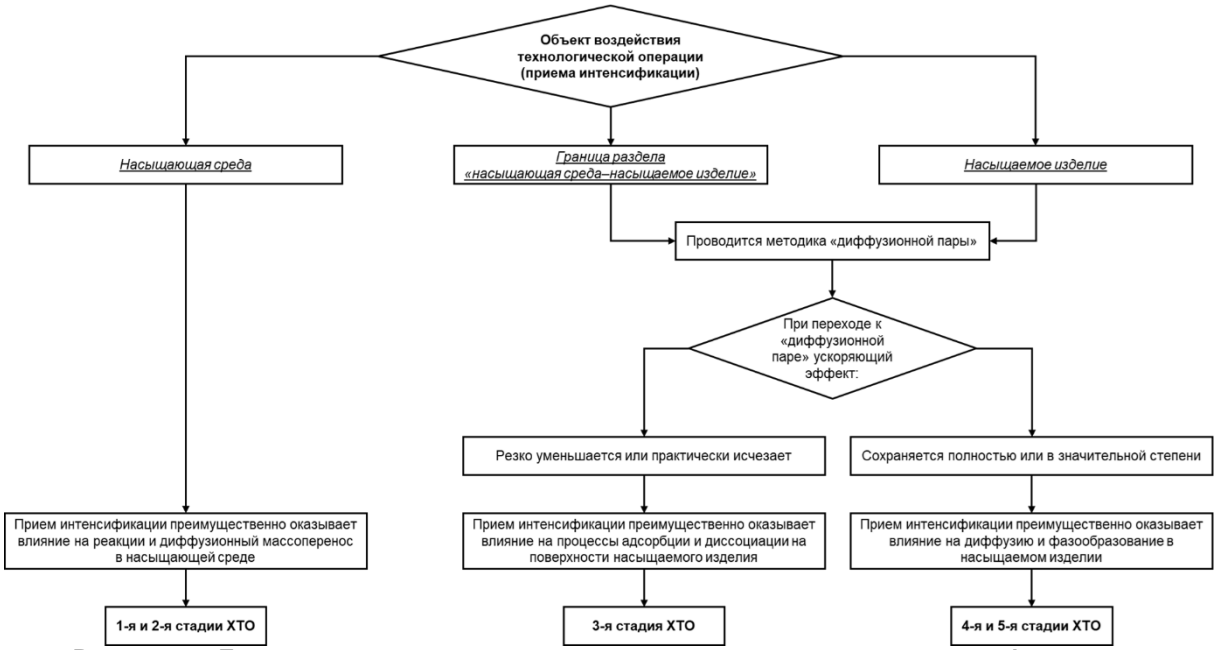


Рисунок 4 – Блок-схема оценки преимущественного влияния приема интенсификации на элементарные стадии ХТО

Если объектом технологической операции (приема интенсификации) является насыщающая среда, то тогда предполагается, что прием преимущественно оказывает влияние на 1-ю и 2-ю стадии ХТО. С другой стороны, если объектом воздействия технологической операции является граница раздела «насыщающая среда–насыщаемое изделие» или насыщаемое изделие, то тогда для оценки преимущественного влияния на стадии ХТО предлагается проведение методики «диффузионной пары», которая основана на сравнении действия исследуемого приема интенсификации в двух принципиально различных условиях.

Первый случай соответствует реальному процессу ХТО, где присутствует стадия адсорбции (3-я стадия ХТО). Второй случай – диффузионная пара, где образец насыщается не из обычной реакционной среды, а из твёрдого образца-«источника» (далее – источника). Он содержит насыщающий элемент в повышенной концентрации.

Перенос насыщающих элементов к исследуемому образцу осуществляется при непосредственном контакте, а не через стандартный механизм взаимодействия насыщающая среда–граница раздела–насыщаемое изделие. За счёт этого становится возможным оценить, сохраняется ли ускоряющий эффект исследуемого приема интенсификации при исключении стадии адсорбции. В этой ситуации реализуются только стадии диффузии и фазообразования (4-я и 5-я стадии ХТО).

Общая схема предложенной может быть использована для анализа различных видов ХТО. При условии, что возможно сформировать твердый источник, являющийся донором диффундирующего элемента, характерного для исследуемого процесса ХТО. Так, для цементации источником может быть образец с повышенным содержанием углерода, к примеру, сталь У8 или сталь после предварительной цементации. То есть образец, на поверхности которого предварительно сформирована повышенная концентрация углерода, соответствующая углеродному потенциалу при реальной цементации. Для имитации азотирования предлагается использовать предварительно азотированный стальной образец с низким содержанием углерода и легирующих элементов. В случае исследования нитроцементации может быть использована сталь У8 после азотирования. Для борирования – низкоуглеродистая сталь после борирования и др.

Методика «диффузионной пары» включает несколько последовательных этапов. Сначала выбирают исследуемый вид ХТО, материал образца-«приемника» (далее – приемника), исследуемый прием интенсификации и режим реального насыщения, относительно которого будет проводиться сравнение. Затем подготавливают приемники из одинакового материала, геометрии и исходного структурного состояния. Контактные поверхности источников и приемников подвергают шлифованию и полированию. Чтобы обеспечить воспроизводимый контакт в «диффузионной паре» и исключить влияние различий в шероховатости. После этого приемники подвергают исследуемому приему интенсификации. Далее подготавливают источники: формируют на поверхности слой с повышенной концентрацией насыщающего элемента, имитирующий потенциал насыщения при реальном ХТО. Затем источники и приемники соединяют подготовленными поверхностями друг к другу, формируя диффузионные пары. Которые помещают в защитную среду для исключения воздействия окислительной атмосферы печи. Для этого могут использоваться: тигли с балластным наполнителем, герметизация плавким затвором, нейтральная засыпка, защитная газовая атмосфера и др. После этого собранные диффузионные пары подвергают выдержке при температуре и в течение времени, соответствующих реальному режиму исследуемой ХТО. По окончании выдержки «диффузионные пары» охлаждают и разбирают. Из приемника изготавливают микрошлифы и определяют толщину диффузионного слоя. Параллельно выполняют исследуемую ХТО традиционным способом: с протеканием всех пяти элементарных стадий. Для приемников, подверженных исследуемому приему интенсификации. Определяют толщину диффузионного слоя.

Таким образом, для каждого приема получают два значения ускоряющего эффекта (степень интенсификации). Одно – в условиях реального процесса ХТО, второе – в условиях «диффузионной пары». Если при переходе к «диффузионной паре» ускоряющий эффект резко уменьшается или практически исчезает, это означает, что исследуемый прием преимущественно влияет на стадию адсорбции (3-я стадия ХТО). С другой стороны, если же ускоряющий эффект в условиях «диффузионной пары» сохраняется полностью или в значительной степени, это свидетельствует о преимущественном влиянии приема на стадии диффузии и фазообразования (4-я и 5-я стадии ХТО).

Экспериментальная оценка преимущественного влияния на элементарные стадии ХТО приемов интенсификации биоуглерод в качестве углеродсодержащего вещества в составах порошковых смесей, предварительные окисление и пластическая деформация насыщаемого изделия

При применении биоуглерода в качестве углеродсодержащего вещества в составах порошковых смесей при порошковой нитроцементации и цементации стали

20 объектом воздействия являлась насыщающая среда. Следовательно, согласно описанной выше методике, было определено, что данный прием преимущественно оказывает влияние на 1-ю и 2-ю стадии ХТО.

Также было проведено ускорение газовой нитроцементации стали 20 предварительным окислением и пластической деформацией. Газовую нитроцементацию проводили при режиме: температура – 550 °С, время насыщения – 4 часа, состав газовой среды для насыщения – аммиак и эндогаз. В «диффузионной паре» источником выступали образцы из стали У8 после ионно-плазменного азотирования при режиме: температура – 540 °С, время насыщения – 4 часа, состав газовой среды для насыщения – водород и азот. Приемником выступала сталь 20 и делилась на две группы в зависимости от приема интенсификации: 1) предварительное окисление, 2) предварительная пластическая деформация. Режим окисления: температура – 550 °С, время выдержки – 0,75 часа, окислительная среда – печная. Режим пластической деформации: температура – 23 °С, степень деформации – 30 %.

Было установлено, что ускоряющий эффект при предварительном окислении при переходе к «диффузионной паре» резко уменьшился (на 32 %) (рисунок 5). Следовательно, предварительное окисление преимущественно влияет на стадию адсорбции и диссоциации (3-я стадия ХТО). При пластической деформации переход от классического ХТО к «диффузионной паре» привел к незначительному снижению степени интенсификации (на 5 %). Следовательно, пластическая деформация преимущественно влияет на процессы диффузии и фазообразования (4-я и 5-я стадии ХТО).

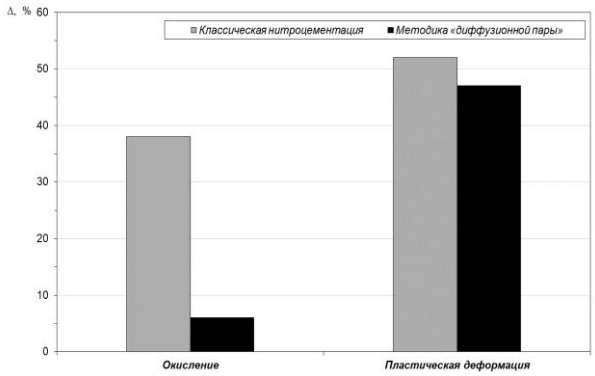


Рисунок 5 – Изменение ускоряющего эффекта для предварительных окисления и пластической деформации при переходе от классической нитроцементации к «диффузионной паре»

Анализ исследований высокоэффективного комбинированного приема интенсификации ХТО – прямого электроконтактного нагрева в режиме термоциклирования

Были проведены экспериментальные исследования о преимущественном влиянии на элементарные стадии алитирования в условиях электроконтактного нагрева в режиме термоциклирования [15–17]. Насыщению алюминием в смеси, состоящей из оксида алюминия (Al_2O_3) и чистого алюминия (Al), подвергали проволоку Св 08Г2С (ГОСТ 2246-80) диаметром 1,2 мм. Электрический ток пропускали через изделие с продолжительностью нагрева (длительность импульса) τ_u = 10 с и продолжительностью остывания (длительность паузы) τ_n = 1 с. Напряжение составляло 16,8 В при силе тока 27 А [19]. Термоциклирование производилась по маятниковой схеме, исключающей выдержку обрабатываемой проволоки при максимальной и минимальной температуре [20]. Нагрев и охлаждения выполнялись непрерывно в течение заданного временного интервала. Ускоряющий эффект оценивали по сравнению с традиционным насыщением алюминием по уменьшению суммарного времени обработки при одинаковой толщине формируемого алитированного слоя. Алитирование путем электроконтактного нагрева в режиме термоциклирования осуществлялось в течение 3 минут (рисунок 6).

Толщина алитированного слоя составила 120 мкм. Таким образом, усредненная скорость роста алитированного слоя составила 40 мкм/мин. Для традиционного порошкового алитирования среднее значение скорости роста слоя при температуре 1050 °С составляет 1,38 мкм/мин [2]. Проводилось также сравнение алитирования в условиях электконтактного нагрева при отсутствии и наличии термоциклирования при одинаковой продолжительности ХТО. При наличии термоциклирования толщина формируемого слоя была больше на 20–30 %.

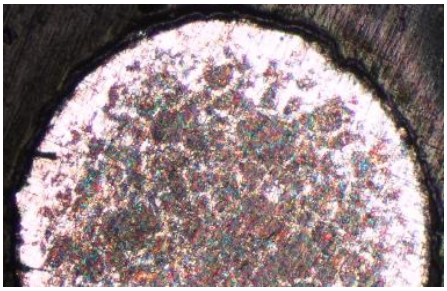


Рисунок 6 – Микроструктура алитированной проволоки с суммарным временем обработки 3 минуты, ×50

Трансформацию боридного слоя под действием электроконтактного нагрева в режиме термоциклирования исследовали на проволоке Св 08Г2С диаметром 1,2 мм после борирования в порошковой смеси, масс. %: 97 % B_4C + 3 % NaF с выдержкой при температуре 920 °С в течении 2,54 ч. Борированный слой отличался высокой хрупкостью. Наблюдалось выкрашивание слоя при незначительных внешних воздействиях.

Диффузионный отжиг проводили путем непосредственного пропускания тока через изделие в режиме термоциклирования в течение 45 секунд при ступенчатой подаче проволоки в зону обработки. Длина обрабатываемого участка 280 мм. Толщина борированного слоя увеличилась в два раза. Размер зерна сердцевины уменьшился. Микротвердость увеличилась вдвое. Микроструктура борированной проволоки представлена на рисунке 7.



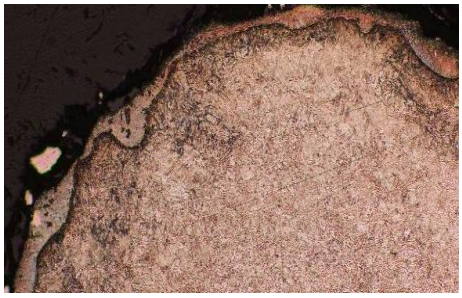
а б

Рисунок 7 – Микроструктура борированной стальной проволоки после: (а) ХТО в печи, (б) диффузионного отжига (длительность импульса 2 с, длительность паузы 1 с), × 50

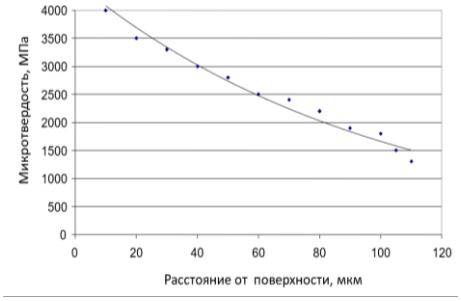
При диффузионном электроконтактном отжиге плавление борированного слоя начиналось на границе «диффузионный слой – основной металл». Это обусловлено тем, что эта зона имеет наиболее низкую температуру плавления. Толщина диффузионного слоя значительно возрастала за счет увеличения переходной зоны. И при соответствующем подборе режима электроконтактного нагрева возможно полное растворение боридов с формированием структуры эвтектического типа, которая обладает меньшей склонностью к скалыванию, чем одно- и двухфазные слои. С позиций анализа ускорения диффузионных процессов важным является наличие жидкометаллической фазы в обсуждаемой ситуации.

Борирование проволоки Св 08Г2С диаметром 1,2 мм при электроконтактном нагреве в режиме термоциклирования выполняли в порошке ферробора ФБ 17

(17 % В) (ГОСТ 14848-69) в течение 2,2 минуты. Продолжительность нагрева составляла 4 с при длительности паузы 2 с. Сформированный борированный слой не имел характерной игольчатости (рисунок 8, а). Микротвердость на поверхности составила до 10000 МПа. Микротвердость сердцевины составляла порядка 1150–1300 МПа (рисунок 8, б).



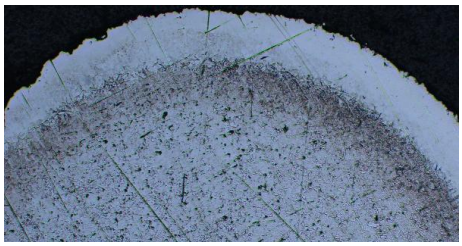
а



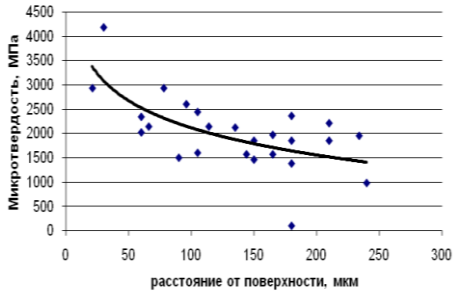
б

Рисунок 8 – Борирование стальной проволоки при электроконтактном нагреве в режиме термоциклирования: (а) микроструктура, (б) распределение микротвердости по сечению

Проводилось диффузионное насыщение проволоки титаном в порошке ферротитана ФТи 35 (ГОСТ 4761-91). Электрический ток пропускали через изделие с продолжительностью нагрева (длительность импульса) τ_u = 1–10 с и продолжительностью остывания (длительность паузы) τ_n =1–3 с. Напряжение составляло 16,8 В при силе тока 27 А. Проведенные металлографические исследования показали, что происходит формирование сплошного диффузионного слоя (рисунок 9, а). Сравнение с кинетикой традиционного порошкового титанирования [2] свидетельствует о кратном ускорении роста диффузионного слоя (рисунок 9, б).



а



б

Рисунок 9 – Титанирование стальной проволоки при электроконтактном нагреве в режиме термоциклирования: (а) микроструктура, (б) распределение микротвердости по сечению

Создание паспортов приема интенсификации

Следующим этапом работы стала разработка «паспорта приема интенсификации». Он состоит из 12 признаков и соответствующих им значений. Далее паспорта были апробированы на приемах интенсификации ХТО, исследованных в последние годы: 1) биоуглерод в качестве углеродсодержащего вещества в составах порошковых смесей; 2) предварительное окисление насыщаемого изделия; 3) предварительная пластическая деформация насыщаемого изделия; 4) печное термоциклирование, 5) предварительная закалка насыщаемого изделия; 6) электроконтактный нагрев в режиме термоциклирования, которые представлены в таблицах 3–8 соответственно.

Таблица 3 – Паспорт приема интенсификации «Биоуглерод в качестве углеродсодержащего вещества в составах порошковых смесей»

№	Признак приема интенсификации	Значение признака приема интенсификации
1	Объект воздействия технологической операции:	*насщающая среда*

Продолжение таблицы 3

2	Результат технологической операции на объекте:	*изменение состава насыщающей среды*
3	Входные параметры управления технологической операции:	*параметры биоуглерода, как углеродсодержащего вещества: удельная поверхность; пористость; распределение пор по объему; морфология частиц; химический состав; фракция; влажность*
4	Природа воздействия технологической операции:	*химическая*
5	Среда передачи воздействия к объекту:	*сыпучая среда*
6	Характер контакта воздействия с объектом:	*опосредованный средой*
7	Характер воздействия по времени:	*однократный*
8	Выходные параметры контроля технологической операции:	*параметры порошковой смеси: массовая доля замены биоуглерода вместо углеродсодержащего вещества; насыпная плотность; сыпучесть; газопроницаемость*
9	Положение технологической операции относительно технологического процесса ХТО:	*во время ХТО*
10	Характер действия ускоряющего эффекта во времени:	*постоянно действующий*
11	Предполагаемая стадия ХТО, на которую направлено воздействие:	*1-я стадия ХТО (реакции в насыщающей среде); 2-я стадия ХТО (диффузия в насыщающей среде)*
12	Потенциальные побочные эффекты от технологической операции:	*загрязнение поверхности насыщаемого изделия; образование нежелательных отложений в смеси; нестабильность состава*

Таблица 4 – Паспорт приема интенсификации «Предварительное окисление насыщаемого изделия»

№	Признак приема интенсификации	Значение признака приема интенсификации
1	Объект воздействия технологической операции:	*граница раздела «насыщающая среда – насыщаемое изделие»*
2	Результат технологической операции на объекте:	*формирование оксидной пленки*
3	Входные параметры управления технологической операции:	*параметры окисления: температура; время выдержки; состав и расход окислительной среды; давление*
4	Природа воздействия технологической операции:	*химическая*
5	Среда передачи воздействия к объекту:	*газ; пар; жидкость*
6	Характер контакта воздействия с объектом:	*опосредованный средой*
7	Характер воздействия по времени:	*однократный*
8	Выходные параметры контроля технологической операции:	*параметры оксидной пленки: толщина; фазовый состав; сплошность; пористость*

Продолжение таблицы 4

9	Положение технологической операции относительно технологического процесса ХТО:	*до ХТО*
10	Характер действия ускоряющего эффекта во времени:	*кратковременный*
11	Предполагаемая стадия ХТО, на которую направлено воздействие:	*3-я стадия ХТО (процессы и реакции на границе раздела фаз)*
12	Потенциальные побочные эффекты от технологической операции:	*перегрев, пережог и коробление изделия; повреждение, рост шероховатости и загрязнение поверхности*

Таблица 5 – Паспорт приема интенсификации «Предварительная пластическая деформация насыщаемого изделия»

№	Признак приема интенсификации	Значение признака приема интенсификации
1	Объект воздействия технологической операции:	*насыщаемое изделие*
2	Результат технологической операции на объекте:	*пластическая деформация*
3	Входные параметры управления технологической операции:	*параметры деформационного воздействия: сила; давление; степень деформации; скорость; число проходов; геометрия инструмента; схема нагружения; температура нагрева изделия*
4	Природа воздействия технологической операции:	*механическая*
5	Среда передачи воздействия к объекту:	*твёрдый инструмент; оснастка; поток частиц*
6	Характер контакта воздействия с объектом:	*контактный*
7	Характер воздействия по времени:	*однократный*
8	Выходные параметры контроля технологической операции:	*параметры деформированного слоя: глубина; поверхностная твердость; градиент микротвердости по глубине; остаточные напряжения; количество дефектов кристаллического строения; шероховатость*
9	Положение технологической операции относительно технологического процесса ХТО:	*до ХТО*
10	Характер действия ускоряющего эффекта во времени:	*кратковременный*
11	Предполагаемая стадия ХТО, на которую направлено воздействие:	*4-я стадия ХТО (диффузия в насыщаемом изделии)*
12	Потенциальные побочные эффекты от технологической операции:	*трещины; надрывы; коробления; эрозия; рост шероховатости; загрязнение*

Таблица 6 – Паспорт приема интенсификации «Печное термоциклирование»

№	Признак приема интенсификации	Значение признака приема интенсификации
1	Объект воздействия технологической операции:	*насыщаемое изделие*
2	Результат технологической операции на объекте:	*циклическое изменение теплового состояния изделия*
3	Входные параметры управления технологической операции:	*параметры цикла: верхняя и нижняя температура; длительность; скорость нагрева; скорость охлаждения; число и форма термоциклов*
4	Природа воздействия технологической операции:	*тепловая*
5	Среда передачи воздействия к объекту	*печная атмосфера*
6	Характер контакта воздействия с объектом:	*опосредованный средой*
7	Характер воздействия по времени:	*циклический*
8	Выходные параметры контроля технологической операции:	*параметры зоны термического воздействия: циклическое изменение температуры; градиенты температуры по глубине; термические напряжения*
9	Положение технологической операции относительно технологического процесса ХТО:	*во время ХТО*
10	Характер действия ускоряющего эффекта во времени:	*кратковременный с обновлением действия ускоряющего эффекта*
11	Предполагаемая стадия ХТО, на которую направлено воздействие:	*4-я стадия ХТО (диффузия в насыщаемом изделии); 5-я стадия ХТО (реакции в насыщаемом изделии)*
12	Потенциальные побочные эффекты от технологической операции:	*коробления; деформация; трещины; перегрев; пережог*

Таблица 7 – Паспорт приема интенсификации «Предварительная закалка насыщаемого изделия»

№	Признак приема интенсификации	Значение признака приема интенсификации
1	Объект воздействия технологической операции:	*насыщаемое изделие*
2	Результат технологической операции на объекте:	*формирование закаленной метастабильной структуры насыщаемого изделия*
3	Входные параметры управления технологической операции:	*параметры закалки: температура нагрева; время выдержки; скорость охлаждения; охлаждающая среда*
4	Природа воздействия технологической операции:	*тепловая*
5	Среда передачи воздействия к объекту:	*поле; излучение; жидкость*
6	Характер контакта воздействия с объектом:	*опосредованный средой*
7	Характер воздействия по времени:	*однократный*

Продолжение таблицы 7

8	Выходные параметры контроля технологической операции:	*параметры закаленной структуры: твердость; фазовый состав; степень мартенситного превращения; количество остаточного аустенита; внутренние напряжения*
9	Положение технологической операции относительно технологического процесса ХТО:	*до ХТО*
10	Характер действия ускоряющего эффекта во времени:	*кратковременный*
11	Предполагаемая стадия ХТО, на которую направлено воздействие:	*4-я стадия ХТО (диффузия в насыщаемом изделии); 5-я стадия ХТО (реакции в насыщаемом изделии)*
12	Потенциальные побочные эффекты от технологической операции:	*трещины; коробление; высокий уровень остаточных напряжений; окисление и обезуглероживание поверхности; чрезмерная хрупкость*

Таблица 8 – Паспорт приема интенсификации «Электроконтактный нагрев в режиме термоциклирования»

№	Признак приема интенсификации	Значение признака приема интенсификации
1	Объект воздействия технологической операции:	*насыщаемое изделие*
2	Результат технологической операции на объекте:	*циклическое изменение теплового состояния изделия, вызванное непосредственным пропусканием электрического тока через изделие*
3	Входные параметры управления технологической операции:	*параметры циклического электроконтактного нагрева: сила тока; напряжение; длительность импульса и паузы; скорость подачи насыщаемого изделия; число и форма термоциклов*
4	Природа воздействия технологической операции:	*электрическая; тепловая*
5	Среда передачи воздействия к объекту:	*контактная оснастка; электрический ток*
6	Характер контакта воздействия с объектом:	*контактный*
7	Характер воздействия по времени:	*циклический*
8	Выходные параметры контроля технологической операции:	*параметры зоны термического воздействия: циклическое изменение температуры; градиенты температуры по глубине; длина зоны нагрева; термические напряжения*
9	Положение технологической операции относительно технологического процесса ХТО:	*во время ХТО*
10	Характер действия ускоряющего эффекта во времени:	*кратковременный с обновлением действия ускоряющего эффекта*

Продолжение таблицы 8

11	Предполагаемая стадия ХТО, на которую направлено воздействие:	*4-я стадия ХТО (диффузия в насыщаемом изделии); 5-я стадия ХТО (реакции в насыщаемом изделии)*
12	Потенциальные побочные эффекты от технологической операции:	*локальное оплавление поверхности; коробления; деформация; трещины; перегрев; пережог*

Разработанные структурно-параметрическая систематизация и паспорта приемов интенсификации создают методическую основу для масштабирования на другие известные приемы интенсификации вплоть до формирования атласа приемов интенсификации ХТО. На основании признаков можно делать выборку, сравнение, анализ различных приемов. Также паспорта создают предпосылки для целенаправленного синтеза высокоэффективных комбинированных приемов интенсификации ХТО. Богатый опыт, в том числе авторский, свидетельствует, что самой медленной (лимитирующей) стадией в ХТО может быть практически любая. Причем лимитирование может переходить от стадии к стадии во время протекания насыщения. Таким образом, прием, ускоряющий одну из стадий, чаще всего приводит к трансформации другой стадии в самую медленную. Применение только одного приема интенсификации не всегда обеспечивает максимально возможное ускорение процесса. Таким образом, комбинирование приемов интенсификации следует рассматривать не как произвольное объединение нескольких ускоряющих воздействий в технологическом маршруте, а как осознанный синтез, направленный на ускорение различных лимитирующих стадий ХТО. Примерами синтеза являются разработанные высокоэффективные комбинированные технологии деформационно-окислительной активации поверхности и электроконтактный нагрев в режиме термоциклирования.

Заключение

В работе проанализированы ранние подходы к упорядочению приемов интенсификации ХТО, разработанные в рамках научной школы профессора Л.Г. Ворошнина. Разработана структурно-параметрическая систематизация приемов интенсификации ХТО. В рамках которой прием рассматривается как технологическая операция, которая характеризуется рядом признаков: 1) объект воздействия технологической операции; 2) результат технологической операции на объекте; 3) входные параметры управления технологической операции; 4) природа воздействия технологической операции; 5) среда передачи воздействия к объекту; 6) характер контакта воздействия к объекту; 7) характер воздействия по времени; 8) выходные параметры контроля технологической операции; 9) положение технологической операции относительно технологического процесса ХТО; 10) характер действия ускоряющего эффекта во времени; 11) предполагаемая стадия ХТО, на которую направлено воздействие; 12) потенциальные побочные эффекты от технологической операции.

Разработана методика дифференциации приемов интенсификации ХТО на основе характера действия ускоряющего эффекта во времени. Приемы делятся на кратковременные, постоянно действующие и кратковременные с обновлением действия ускоряющего эффекта.

Разработана методика оценки преимущественного влияния приемов интенсификации на стадии ХТО. Согласно которой если объектом приема интенсификации является насыщающая среда, то тогда предполагается, что прием преимущественно оказывает влияние на 1-ю и 2-ю стадии ХТО. Если объектом воздействия приема интенсификации является граница раздела «насыщающая среда–насыщаемое изделие» или насыщаемое изделие, то тогда для оценки преимущественного влияния на стадии ХТО предлагается проведение методики «диффузионной пары». Показано, что предварительное окисление преимущественно

влияет на 3-ю стадию ХТО, тогда как предварительная пластическая деформация — на 4-ю и 5-ю стадии.

Проанализировано ускорение алитирования, борирования и титанирования электроконтактным нагревом в режиме термоциклирования. Применение данного приема интенсификации кратно ускоряет эти процессы ХТО по сравнению с традиционными методами порошкового насыщения.

Разработаны паспорта приема интенсификации ХТО для приемов: 1) биоуглерод в качестве углеродсодержащего вещества в составах порошковых смесей; 2) предварительное окисление насыщаемого изделия; 3) предварительная пластическая деформация насыщаемого изделия; 4) печное термоциклирование, 5) предварительная закалка насыщаемого изделия; 6) электроконтактный нагрев в режиме термоциклирования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник / Г. В. Борисенок [и др.]. – М. : Металлургия, 1981. – 424 с.

2. Ляхович, Л. С. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л. С. Ляхович, Л. Г. Ворошнин, Ф. И. Пантелеенко, А. Н. Щербаков. – Минск : Наука и техника, 1974. – 288 с.

3. Интенсификация процессов химико-термической обработки сталей : монография / Л. Г. Петрова, В. А. Александров, П. Е. Демин, А. С. Сергеева ; под ред. Л. Г. Петровой. – М. : МАДИ, 2019. – 160 с.

4. Иваницкий, Н. И. Л. Г. Ворошнин – основатель белорусской научной школы химико-термической обработки / Н. И. Иваницкий, В. М. Константинов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 1. – С. 3–4.

5. Ворошнин, Л. Г. Теория и технология химико-термической обработки : учеб. пособие / Л. Г. Ворошнин, О. Л. Менделеева, В. А. Сметкин. – М. ; Минск : Новое знание, 2010. – 304 с.

6. Ворошнин, Л. Г. Современные износостойкие диффузионные покрытия / Л. Г. Ворошнин // Перспективы развития поверхностного и объёмного упрочнения сплавов : сб. науч. тр., посвящ. 40-летию кафедры «Материаловедение в машиностроении». – Минск : БНТУ, 2004. – С. 10–21.

7. Константинов, В. М. Пути энергосбережения при термической и химико-термической обработке сталей за счёт ускорения диффузионных процессов / В. М. Константинов, В. А. Кукареко // Литьё и металлургия. – 2023. – № 4. – С. 72–80.

8. Протасевич, Г. Ф. Изобретательская работа в области химико-термической обработки металлов / Г. Ф. Протасевич, Л. Г. Ворошнин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1988. – № 5. – С. 26–30.

9. Ворошнин, Л. Г. Антикоррозионные диффузионные покрытия / Л. Г. Ворошнин. – Минск : Наука и техника, 1981. – 296 с.

10. Ворошнин, Л. Г. Актуальные проблемы химико-термической обработки / Л. Г. Ворошнин, В. В. Константинов // Наука и техника. – 2002. – № 4. – С. 22–26.

11. Ворошнин, Л. Г. Новые подходы к созданию и использованию порошковых насыщающих сред для химико-термической обработки / Л. Г. Ворошнин, А. Л. Ворошнин // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 1997. – № 3. – С. 13–17.

12. Пантелеенко, Ф. И. О классификации способов интенсификации процессов химико-термической обработки металлов и сплавов / Ф. И. Пантелеенко, Л. С. Ляхович, Б. С. Кухарев // Металлургия : респ. межведом. сб. науч. тр. – Минск : Вышэйшая школа, 1980. – С. 5–6.

13. Константинов, В. М. Ускорение процессов химико-термической обработки при борировании и цинковании углеродистых сталей / В. М. Константинов // Перспективные материалы и технологии / А. А. Антанович [и др.] ; под ред. В. В. Рубаника. – Минск : ИВЦ Минфина, 2023. – Гл. 15. – С. 189–199.

14. Константинов, В. М. Анализ влияния предварительной и циклической пластической деформации на химико-термическую обработку конструкционных сталей

/ В. М. Константинов, В. А. Лешок, О. П. Штемпель // Механика машин, механизмов и материалов. – 2024. – № 1(66). – С. 37–42. – DOI: 10.46864/1995-0470-2024-1-66-37-42.

15. Семенченко, М. В. Технология диффузионного насыщения и термической обработки проволоки путём электроконтактного циклического нагрева / М. В. Семенченко // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2024. – № 2. – С. 25–29. – DOI: 10.52928/2070-1616-2024-50-2-25-29.

16. Семенченко, М. В. Особенности диффузионного легирования стальной проволоки с применением циклического электронагрева / М. В. Семенченко // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2010. – № 2. – С. 159–164. – EDN UIIMVP.

17. Константинов, В. М. Электрохимико-термическая обработка как способ получения экономнолегированной проволоки / В. М. Константинов, М. В. Семенченко // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2008. – № 4. – С. 29–31.

18. Кукареко, В. А. Закономерности роста аустенитного зерна в стали 18ХНВА / В. А. Кукареко // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1981. – № 9. – С. 15–17.

19. Исследование электрических параметров ферромагнитных проводников круглого сечения / А. И. Алиферов, Р. А. Бикеев, Л. П. Горева, А. В. Бланк // Известия высших учебных заведений. Электромеханика. – 2012. – № 6. – С. 59–61. – EDN PKAMFH.

20. Федюкин, В. К. Термоциклическая обработка металла и деталей машин / В. К. Федюкин, М. Е. Смагоринский. – Л. : Машиностроение, Ленинградское отделение, 1989. – 255 с.

REFERENCES

1. Himiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov : spravochnik / G. V. Borisenok [i dr.]. – M. : Metallurgiya, 1981. – 424 s. (in Russian)

2. Lyahovich, L. S. Mnogokomponentnye diffuzionnye pokrytiya / L. S. Lyahovich, L. G. Voroshnin, F. I. Panteleenko, A. N. SHCHerbakov. – Minsk : Nauka i tekhnika, 1974. – 288 s. (in Russian)

3. Intensifikaciya processov himiko-termicheskoj obrabotki stalej : monografiya / L. G. Petrova, V. A. Aleksandrov, P. E. Demin, A. S. Sergeeva ; pod red. L. G. Petrovoj. – M. : MADI, 2019. – 160 s. (in Russian)

4. Ivanickij, N. I. L. G. Voroshnin – osnovatel' belorusskoj nauchnoj shkoly himiko-termicheskoj obrabotki / N. I. Ivanickij, V. M. Konstantinov // Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya. – 2008. – № 1. – S. 3–4. (in Russian)

5. Voroshnin, L. G. Teoriya i tekhnologiya himiko-termicheskoj obrabotki : ucheb. posobie / L. G. Voroshnin, O. L. Mendeleeva, V. A. Smetkin. – M. ; Minsk : Novoe znanie, 2010. – 304 s. (in Russian)

6. Voroshnin, L. G. Sovremennye iznosostojkie diffuzionnye pokrytiya / L. G. Voroshnin // Perspektivy razvitiya poverhnostnogo i ob"yomnogo uprochneniya splavov : sb. nauch. tr., posvyashch. 40-letiyu kafedry «Materialovedenie v mashinostroenii». – Minsk : BNTU, 2004. – S. 10–21. (in Russian)

7. Konstantinov, V. M. Puti energosberezheniya pri termicheskoj i himiko-termicheskoj obrabotke stalej za schyot uskoreniya diffuzionnyh processov / V. M. Konstantinov, V. A. Kukareko // Lit'yo i metallurgiya. – 2023. – № 4. – S. 72–80. (in Russian)

8. Protasevich, G. F. Izobretatel'skaya rabota v oblasti himiko-termicheskoj obrabotki metallov / G. F. Protasevich, L. G. Voroshnin // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 1988. – № 5. – S. 26–30. (in Russian)

9. Voroshnin, L. G. Antikorrozionnye diffuzionnye pokrytiya / L. G. Voroshnin. – Minsk : Nauka i tekhnika, 1981. – 296 s. (in Russian)

10. Voroshnin, L. G. Aktual'nye problemy himiko-termicheskoj obrabotki / L. G. Voroshnin, V. V. Konstantinov // Nauka i tekhnika. – 2002. – № 4. – S. 22–26. (in Russian)

11. Voroshnin, L. G. Novye podhody k sozdaniyu i ispol'zovaniyu poroshkovyh nasyshchayushchih sred dlya himiko-termicheskoj obrabotki / L. G. Voroshnin, A. L. Voroshnin // Vesci Nacyyanal'naj akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnyh navuk. – 1997. – № 3. – S. 13–17. (in Russian)

12. Panteleenko, F. I. O klassifikacii sposobov intensifikacii processov himiko-termicheskoj obrabotki metallov i splavov / F. I. Panteleenko, L. S. Lyahovich, B. S. Kuharev // Metallurgiya : resp. mezhvedom. sb. nauch. tr. – Minsk : Vyshejshaya shkola, 1980. – S. 5–6. (in Russian)

13. Konstantinov, V. M. Uskorenie processov himiko-termicheskoj obrabotki pri borirovanii i cinkovanii uglerodistyh stalej / V. M. Konstantinov // Perspektivnye materialy i tekhnologii / A. A. Antanovich [i dr.] ; pod red. V. V. Rubanika. – Minsk : IVC Minfina, 2023. – Gl. 15. – S. 189–199. (in Russian)

14. Konstantinov, V. M. Analiz vliyaniya predvaritel'noj i ciklicheskoj plasticheskoj deformacii na himiko-termicheskuyu obrabotku konstrukcionnyh stalej / V. M. Konstantinov, V. A. Leshok, O. P. SHtempel' // Mekhanika mashin, mekhanizmov i materialov. – 2024. – № 1(66). – S. 37–42. – DOI: 10.46864/1995-0470-2024-1-66-37-42. (in Russian)

15. Semenchenko, M. V. Tekhnologiya diffuzionnogo nasyshcheniya i termicheskoj obrabotki provoloki putyom elektrokontaktnogo ciklicheskogo nagreva / M. V. Semenchenko // Vestnik Polockogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost'. Prikladnye nauki. – 2024. – № 2. – S. 25–29. – DOI: 10.52928/2070-1616-2024-50-2-25-29. (in Russian)

16. Semenchenko, M. V. Osobennosti diffuzionnogo legirovaniya stal'noj provoloki s primeneniem ciklicheskogo elektronagreva / M. V. Semenchenko // Vestnik Polockogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost'. Prikladnye nauki. – 2010. – № 2. – S. 159–164. – EDN UIIMVP. (in Russian)

17. Konstantinov, V. M. Elektrohimiko-termicheskaya obrabotka kak sposob polucheniya ekonomnolegirovannoj provoloki / V. M. Konstantinov, M. V. Semenchenko // Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2008. – № 4. – S. 29–31. (in Russian)

18. Kukareko, V. A. Zakonomernosti rosta austenitnogo zerna v stali 18HNVA / V. A. Kukareko // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 1981. – № 9. – S. 15–17. (in Russian)

19. Issledovanie elektricheskih parametrov ferromagnitnyh provodnikov kruglogo secheniya / A. I. Aliferov, R. A. Bikeev, L. P. Goreva, A. V. Blank // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Elektromekhanika. – 2012. – № 6. – S. 59–61. – EDN PKAMFH. (in Russian)

20. Fedyukin, V. K. Termociklicheskaya obrabotka metalla i detalej mashin / V. K. Fedyukin, M. E. Smagorinskij. – L. : Mashinostroenie, Leningradskoe otdelenie, 1989. – 255 s. (in Russian)

Глава поступила в редакцию 26.03.2026

Глава 27 ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ БИОРЕЗОРИРУЕМЫХ ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Мартыненко Н.С.[1*], Хафизова Э.Д.[1,2], Лукьянова Е.А.[1], Рыбальченко О.В.[1]**
[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Москва, Россия
[2]Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
**e-mail: nataliasmartynenko@gmail.com, **e-mail: ela.90@mail.ru*

Биорезорбируемые сплавы на основе Zn представляют собой перспективные материалы для разработки инновационных медицинских изделий, способных растворяться в физиологической среде. Однако для создания таких изделий необходимо существенно увеличивать механические свойства. Этого можно достигнуть путем комбинации легирования и деформационной обработки. Однако легирование, вызывающее повышение прочности за счет формирования прочных эвтектических фаз, приводит к сильному охрупчиванию и без того мало пластичного Zn. Поэтому разработке режимов деформации, позволяющих получать одновременное повышение прочности и пластичности цинковых сплавов, следует уделять особое внимание. В данной работе был проведен анализ влияния кручения под высоким давлением (КВД) на эволюцию микроструктуры, прочности и пластичности биорезорбируемых цинковых сплавов различных систем легирования. Применение КВД позволяет реализовать значительные пластические деформации и существенно измельчать микроструктуру в металлах и сплавах вплоть до наномасштаба. Проведенный в настоящей работе анализ, основанный на обзоре опубликованных работ и экспериментальных данных, показал, что цинковые сплавы, деформированные методом КВД, демонстрируют нетипичное для металлов и сплавов поведение. Наряду с существенным повышением прочностных характеристик из-за формирования смешанной ультрамелкозернистой и нано-структуры, для них наблюдается многократное увеличение пластичности из-за структурно-фазовых и текстурных трансформаций. Данная работа затрагивает основные аспекты структурообразования и эволюции свойств биоразлагаемых цинковых сплавов, в частности двойных и тройных систем, полученных методом КВД, а также призвана дать всестороннее представление об исследованиях, проведенных в данной области.

Ключевые слова: цинковые сплавы; кручение под высоким давлением; ультрамелкозернистая структура; прочность; пластичность; текстура.

BEHAVIORAL FEATURES OF BIORESORBABLE ZINC ALLOYS AFTER HIGH-PRESSURE TORSION

Martynenko N.S.[1*], Khafizova E.D.[1,2], Lukyanova E.A.[1], Rybalchenko O.V.[1]**
[1]A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (IMET RAS), Moscow, Russia
[2]Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia
**e-mail: nataliasmartynenko@gmail.com, **e-mail: ela.90@mail.ru*

Biodegradable zinc-based alloys are promising materials for the development of innovative medical devices capable of dissolving in a physiological medium. However, it is necessary to significantly increase their mechanical properties to develop such products. This can be achieved by combination of alloying and deformation treatment. However, alloying that causes strength enhancement due to the formation of hard eutectic phases leads to severe embrittlement of already low plasticity Zn. Therefore, special attention should be paid to the development of deformation modes allowing simultaneous improvement of both strength and plasticity of zinc alloys. In this work, an analysis of effect of high-pressure torsion (HPT) on microstructure evolution, strength, and plasticity of biodegradable zinc

alloys with different alloy systems was conducted. The application of HPT allows achieving substantial plastic deformations and refining the microstructure of metals and alloys down to nano scale. The analysis carried out in this study, based on a review of published works and experimental data, showed that zinc alloys deformed by HPT exhibit atypical behavior compared to other metals and alloys. Alongside considerable strengthening due to the formation of mixed ultra-fine-grained and nanostructures, they demonstrate multiple increases in plasticity as a result of structural-phase and textural transformations. This paper addresses key aspects of structure formation and property evolution in degradable zinc alloys, particularly binary and ternary systems obtained using HPT, aiming to provide a comprehensive overview of research in this field.

Key words: zinc alloys; high-pressure torsion; ultrafine-grained structure; strength; ductility; texture.

Введение

Биорезорбируемые материалы представляют собой особый класс биосовместимых материалов, которые постепенно растворяются или рассасываются внутри организма после выполнения своей функции. Эти материалы широко используются в медицине, выполняя различные функции в хирургии, травматологии, ортопедии, стоматологии и других областях. Основным преимуществом таких материалов является то, что их использование не требует дополнительного хирургического вмешательства для удаления изделия после заживления травмы. Это существенно сокращает срок реабилитации пациента и снижает риск развития осложнений.

В зависимости от области применения биорезорбируемые материалы должны обладать рядом специфических свойств. Однако все они без исключения должны быть:

- биоразлагаемыми, то есть способными разрушаться естественным образом в теле пациента и самостоятельно выводиться из него естественным путем;
- биосовместимыми с тканями пациента, то есть не вызывать вредных побочных эффектов при имплантации и последующем растворении материала;
- достаточно прочными для выбранной области применения, то есть обладать механическими характеристиками, необходимыми для поддержания структуры ткани на весь период заживления;
- контролируемо разрушаемыми, то есть иметь предсказуемый темп деградации, позволяющий материалу функционировать определенное время перед полным исчезновением.

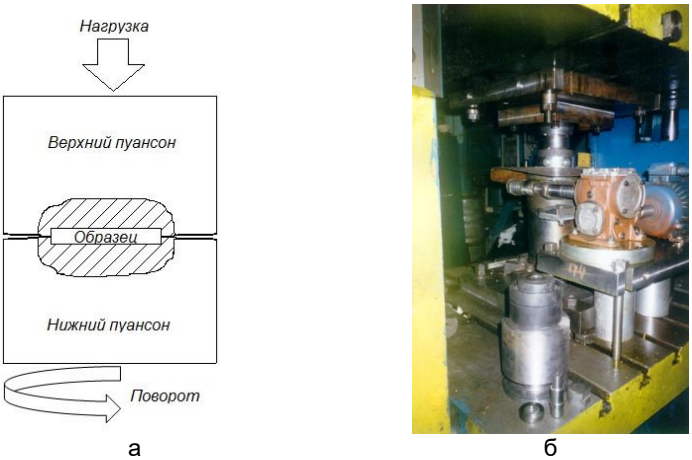
К биорезорбируемым относятся различные классы материалов: натуральные коллагены, полимеры, керамические композиты на основе гидроксиапатита кальция, а также металлы и сплавы. Первые три типа материалов обладают прекрасной биологической совместимостью с тканями организма, но их механические характеристики сильно ограничены. В то же время использование биорезорбируемых металлических материалов позволяет обеспечить необходимый уровень механических свойств, что делает возможным их применение в ортопедии и челюстно-лицевой хирургии, то есть в областях, требующих высокой конструкционной (каркасной) прочности не только на начальном этапе, но также в течение всего периода восстановления тканей.

Среди известных металлов только три относятся к биорезорбируемым: магний (Mg), железо (Fe) и цинк (Zn). Данные металлы и сплавы на их основе способны безопасно растворяться в теле пациента, не оказывая токсического воздействия как со стороны самого материала, так и со стороны продуктов его деградации. Магниевые сплавы обладают идеальным для ортопедии сочетанием плотности и модуля Юнга, но требуют повышения механических свойств и снижения скорости коррозии. Для сплавов на основе железа, напротив, существует необходимость в увеличении скорости коррозии. В случае же цинка и его сплавов основной задачей является повышение прочности и пластичности без существенного ухудшения коррозионной стойкости.

Улучшение заданных свойств во всех металлических материалах достигается путем легирования, деформационной обработки или их комбинации.

Настоящая работа посвящена оценке влияния легирующих элементов, а также такого метода деформационной обработки, как кручение под высоким давлением (КВД), известного как интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК), на структуру и механические свойства чистого Zn и сплавов на его основе. Механические характеристики чистого литого Zn имеют крайне низкие значения (предел прочности литого цинка обычно не превышает 30 – 40 МПа), поэтому легирование в первую очередь направлено на повышение именно прочностных характеристик. Однако из-за медицинского назначения данных сплавов список легирующих элементов строго ограничен требованиями биосовместимости и способностью к формированию нетоксичных продуктов деградации. При этом дополнительным преимуществом будет считаться, если выбранный элемент не только положительно влияет на механические характеристики Zn, но и обладает дополнительными функциональными свойствами, например, антибактериальностью или повышенной остеогенностью. Для медицинских цинковых сплавов существует ряд легирующих элементов, широко используемых в настоящее время. К ним относятся Mg, Ca, Fe, Li, Ag, Cu, Sr, Mn, а также некоторые редкоземельные металлы (РЗМ). Добавка этих металлов приводит к формированию высокопрочных соединений с Zn. В результате легирования образуется вторая фаза, которая влияет на прочность и определяет способность к пластической деформации, скорость коррозии и цитотоксичность. Например, в сплавах системы Zn-Mg формируются крайне прочные, но одновременно хрупкие фазы $MgZn_2$ и Mg_2Zn_{11}. В сплавах с Li также происходит формирование двух упрочняющих фаз, $LiZn_4$ и Li_2Zn_5. В сплавах с Cu образуется одна фаза – Zn_5Cu (в некоторых источниках обозначается как Zn_4Cu), а в сплавах с Ag – фаза Zn_3Ag соответственно. Ряд металлов (Ca, Sr, Fe и Mn) образует с Zn соединения по типу $Zn_{13}Me$, которые, однако, могут различаться по кристаллическому строению и иметь кубическую ($CaZn_{13}$ и $SrZn_{13}$) и моноклинную ($MnZn_{13}$ и $FeZn_{13}$) решетку. Редкоземельные металлы, имеющие схожее строение, также образуют с цинком соединения типа $Zn_{12}РЗМ$, $Zn_{17}РЗМ_2$ и, в редких случаях, $Zn_5РЗМ$. Все эти фазы эффективно повышают прочность чистого Zn, но при этом критически снижают его пластичность, из-за чего использование литых сплавов становится невозможным. Поэтому вторым этапом обработки медицинских цинковых сплавов является их деформационная обработка, которая не только дополнительно повышает прочность за счет измельчения зерна, но и улучшает пластичность благодаря текстурным и фазовым трансформациям.

В настоящем исследовании в качестве деформационной обработки было выбрано кручение под высоким давлением. КВД – это метод интенсивной пластической деформации, при котором материал подвергается деформированию путем одновременного сжатия и вращения заготовки благодаря повороту одного из бойков (Рисунок 1). При этом к заготовке прикладываются экстремально высокие давления, а деформация осуществляется за счет сдвига.



а б

Рисунок 1 – Схема процесса КВД (а), а также фотография экспериментальной установки (б)

Реализация такой схемы деформации приводит к существенному измельчению микроструктуры в металлах и сплавах и достижению ультрамелкозернистого (УМЗ) и даже наноструктурного (НС) состояния. При этом эволюция микроструктуры при КВД протекает через механизмы интенсивной дислокационной фрагментации, динамической рекристаллизации и, в зависимости от типа материала, твердофазного перемешивания и фазовых превращений. Отличительной особенностью метода КВД является небольшой размер заготовки, в которой возможно получить УМЗ или наноструктуру. Обычно КВД подвергают небольшие диски диаметром до 20 мм и толщиной до 1 – 2 мм. Несмотря на трудности промышленной реализации КВД, данный метод деформации является уникальным инструментом для изучения фундаментальных закономерностей поведения материалов в экстремальных условиях. КВД позволяет смоделировать и исследовать процессы, которые невозможно или крайне сложно воспроизвести другими способами, например, деформацию при экстремально высоких давлениях или (и при) низких температурах.

Цинковые сплавы, обладая гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, крайне плохо деформируются при комнатной температуре из-за ограниченного числа систем скольжения. Применение КВД позволяет исследовать эволюцию микроструктуры и свойств цинковых сплавов в процессе низкотемпературной деформации. Как показали ранние исследования, проведенные на эвтектоидном сплаве Zn-22 масс. % Al[1], применение КВД к цинковым сплавам может существенно повысить их пластичность (вплоть до достижения сверхпластичности) [1], а также усталостную прочность [2]. Достижение таких свойств было обусловлено измельчением зерна вплоть до ~350 нм, а также протекающими фазовыми трансформациями.

Резюмируя описанные аспекты, касающиеся особенностей цинковых сплавов, была сформулирована цель проводимого исследования, которая заключалась в изучении процессов структурообразования и эволюции механических свойств в медицинских цинковых сплавах после кручения под высоким давлением. В работе будут проанализированы результаты, полученные и опубликованные авторами, а также обобщены имеющиеся на данный момент литературные данные.

Структурообразование, текстура и механические свойства цинковых сплавов, подвергнутых КВД.

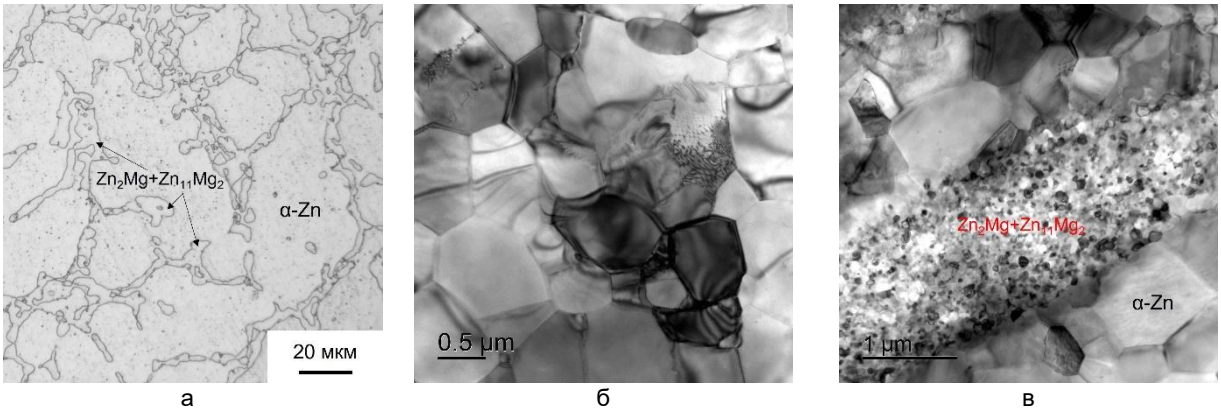
Структурообразование в цинковых сплавах в процессе КВД.

Одним из наиболее распространенных легирующих элементов в медицинских сплавах является Mg. Mg – один из важнейших макроэлементов в организме человека, сплавы на его основе являются перспективными материалами для создания биорезорбируемых металлических систем. Из-за сильно ограниченной растворимости в твердом Zn даже незначительные добавки Mg приводят к образованию ламеллярной эвтектики, состоящей из пластин Zn и фазы Mg_2Zn_{11} и располагающейся по границам зерен α-Zn. Доля этой эвтектики растет с увеличением содержания Mg в сплаве. Также в структуре сплавов Zn-Mg даже при малом содержании Mg может обнаруживаться фаза $MgZn_2$, по-видимому, из-за неравновесности структуры или высокого локального содержания Mg в процессе затвердевания. Проведение длительных отжигов не приводит к растворению магниевых фаз, однако устраняет ламеллярное строение эвтектики (Рисунок 2 а). При этом магниевая фаза также располагается вдоль границ зерен α-Zn, увеличиваясь в толщине с ростом содержания Mg в сплаве. Такое расположение богатой магнием фазы крайне невыгодно ни с точки зрения механических свойств, ни с точки зрения коррозионной стойкости. В первом случае хрупкость данной фазы делает ее местом предпочтительного зарождения и распространения трещин, что негативно сказывается как на прочности, так и на пластичности сплава. Во втором случае из-за более низкого потенциала коррозии фазы, содержащей Mg, она образует с более стойкой цинковой матрицей микрогальванические пары, тем самым ускоряя деградацию первой и приводя к

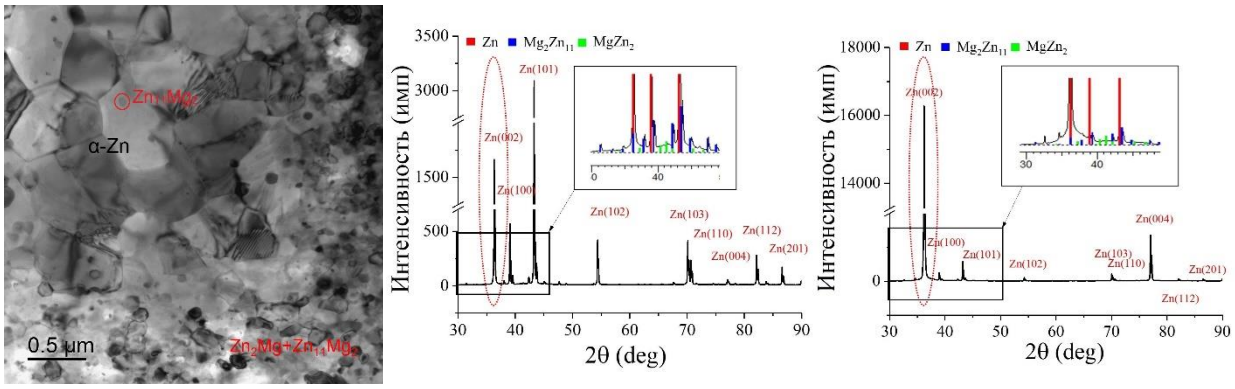
[1] Здесь и далее составы сплавов указаны в массовых %, если не указано иное.

появлению неоднородности коррозии. Поэтому, для повышения прочности крайне важно не только измельчать зерно, но и стремиться получить более выгодную для свойств конфигурацию фазы. Исследования показали, что термомеханическая или деформационная обработки могут как измельчать зерно цинковых сплавов, так и фрагментировать включения магниевой фазы, как было сделано в сплавах Zn-Mg, где наблюдалось множество фрагментированных частиц Mg_2Zn_{11}, распределенных вдоль направления экструзии [3].

В случае проведения КВД в цинковых медицинских сплавах структурообразование представляет собой результат конкуренции между накоплением дефектов кристаллического строения в процессе деформации и их релаксацией через протекающие механизмы динамической рекристаллизации. Известно, что в цинке высокой чистоты (99,99%) процесс рекристаллизации начинается уже при 20 °С, а с уменьшением чистоты до 99,975% (марка Ц0) температура его начала повышается до 50 °С. Однако, как известно, с увеличением степени деформации температура начала рекристаллизации, как правило, снижается. В случае чистого Zn и сплавов Zn-Mg после КВД наблюдается формирование преимущественно рекристаллизованной структуры (Рисунок 2 б-г). При этом, как было показано в работе [4], увеличение содержания Mg от 0 до 1% не препятствует протеканию рекристаллизации в процессе КВД при комнатной температура, а, напротив, приводит к формированию более мелкого зерна α-Zn. В наших работах мы также отмечали тенденцию к уменьшению размера зерна после КВД при увеличении содержания магния от 1% до 1,7% (Рисунок 2 в, г). Сформировавшиеся зерна α-Zn по большей части являются рекристаллизованными, их размер не превышает 1 мкм. Особенно важно отметить, что в процессе КВД также происходит фрагментация фазы, содержащей магний. Например, в работе [4] методом EBSD было отмечено, что после КВД в сплаве Zn-0,5%Mg появляется большое количество мелких (1 мкм и менее) зерен в областях, где расположена фаза Mg_2Zn_{11}. Эти области находятся вблизи границ зерен α-Zn. В наших работах также отмечалась сильная фрагментация Mg-содержащих фаз (Рисунок 2 в, г). Использование просвечивающей электронной микроскопии показало, что после КВД в сплавах Zn-1%Mg и Zn-1,7%Mg происходит интенсивное измельчение фазы, расположенной по границам зерен α-Zn, с формированием в этой области наноструктуры (размер зерна не превышает 100 нм). Также следует отметить, что в сплавах системы Zn-Mg после КВД наблюдалось формирование частиц фазы Mg_2Zn_{11}, размером менее 100 нм, что свидетельствует о протекании процессов динамического старения в процессе деформации. При этом микроструктура сплавов Zn–Mg, дополнительно легированных микродобавками (~0,1%) Ca, Mn или Dy и подвергнутых КВД при комнатной температуре, значимо не отличалась от не модифицированного варианта сплава. Добавление этих элементов приводило к образованию дополнительных типов частиц, таких как фазы $CaZn_{11}$ и $CaZn_{13}$, $MnZn_{13}$ и Dy_2Zn_{17} [5, 6].



а б в



г д е

Рисунок 2 – Микроструктура сплава Zn-1%Mg после литья и последующего отжига (а), структура чистого Zn (б) и сплавов Zn-1%Mg (в) и Zn-1,7%Mg (г) после КВД, результаты рентгенофазового анализа сплава Zn-1%Mg после отжига (д) и КВД (е)

В то же время литая структура сплава Zn-1%Mg-1%Fe также содержит три фазы. Зерна цинковой фазы α-Zn окружены выделениями интерметаллида Mg_2Zn_{11}, сосредоточенными в межзеренном пространстве. Кроме того, в структуре наблюдаются твердые включения фазы $FeZn_{13}$ (Рисунок 3, а.). В процессе КВД происходит интенсивное измельчение структуры: деформация вызывает дробление зерен интерметаллида $FeZn_{13}$ и изменение размеров и формы частиц. При КВД также происходит динамическое старение материала, сопровождающееся выделением частиц $MgZn_2$ в фазе Mg_2Zn_{11} [7]. С увеличением степени деформации зерна всех фаз продолжают измельчаться (Рисунок 3 б) до наноразмеров. Аналогичные исследования проведены на цинковом сплаве Zn-5%Mg-1%Fe, где в исходном состоянии (Рисунок 3 в) сплав состоит из эвтектической матрицы с мелкопластинчатой структурой α-Zn и Mg_2Zn_{11}, крупных фаз $FeZn_y$ ($FeZn_{11}$и $FeZn_{13}$), а также фаз, содержащих Fe и Mg (темные элементы неправильной формы) [8]. После двух оборотов КВД мелкопластинчатая структура трансформируется в ультрамелкозернистую с размером зерна около 1 мкм. Кроме того, наблюдается количественное изменение соотношения интенсивностей пиков фаз Zn, $FeZn_{11}$ и $FeZn_{13}$, $MgZn_2$ и Mg_2Zn_{11}, а также изменение формы профиля и положения центров по сравнению с рентгенограммами исходного состояния (Рисунок 3 г). Обнаружена повышенная интегральная интенсивность диффузного фона рассеяния, что свидетельствует о структурных изменениях в выявленных фазах и протекании фазовых переходов в исследуемом сплаве в результате КВД-обработки.

Другим перспективным элементом, используемым для легирования медицинских цинковых сплавов, является Li. Растворимость Li в чистом Zn при эвтектической температуре составляет ~1,5 ат. % (или ~0,16 масс. %), благодаря чему сплавы Zn-Li рассматриваются как потенциально упрочняемые старением. При избытке Li в сплаве формируется фаза β-$LiZn_4$, объемная доля которой возрастает с увеличением концентрации Li. Содержание Li оказывает значительное влияние как на морфологию, так и на объемную долю фазы β-$LiZn_4$. При содержании Li до 0,2%, фаза β-$LiZn_4$ распределяется вдоль границ зерен α-Zn, а с увеличением его доли до 0,5% образуется множество зон эвтектики Zn + β-$LiZn_4$, окружающих крупные первичные дендриты β-$LiZn_4$. Также, как и в случае со сплавами, содержащими Mg, сформировавшиеся фазы имеют высокую твердость и низкую пластичность, из-за чего высокое содержание Li и расположение крупных включений вдоль границ зерен обычно является нецелесообразным с точки зрения механических свойств. Кроме того, потенциал коррозии Li значительно ниже потенциала Zn, что делает фазу β-$LiZn_4$ менее стойкой к коррозии и заставляет ее выполнять роль анода по отношению к цинковой матрице. Отсюда следует, что чем выше доля фазы β-$LiZn_4$, тем менее коррозионностойким будет сплав.

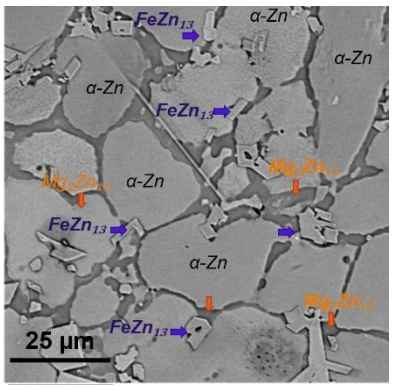
Таким образом, КВД способствует сильному измельчению как зерен Zn, так и фазы β-$LiZn_4$. Как и в случае сплавов Zn-Mg уже при деформации наблюдалось

протекание процессов рекристаллизации. В работе [9] было показано, что после КВД микроструктура сплава Zn-0,8%Li состояла из многочисленных динамически рекристаллизованных зерен Zn размером менее 1 мкм и мелких включений литиевой фазы, равномерно распределенных вдоль границ этих зерен. Формирование рекристаллизованных зерен после КВД также было обнаружено на сплавах Zn-0,33%Li-0,39%Mn и Zn-0,33%Li-0,27%Mn-0,14%Mg-0,1%Cu, однако в этом случае их размер существенно превышал УМЗ уровень [10].

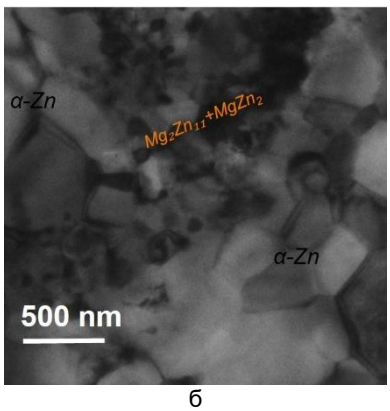
Проведенные нами исследования показали, что структура цинкового сплава Zn-1%Li-1%Mg в исходном (литом) состоянии неоднородна и состоит из нескольких морфологически различных областей (Рисунок 3, д). На рисунке 3 е видна типичная пластинчатая (ламеллярная) эвтектика. В литом состоянии сплава Zn-Li-Mg эвтектическая реакция происходит по границам первичных дендритов, а фазы β-$LiZn_4$ и α-Zn кристаллизуются совместно в виде эвтектических колоний. Внутри полос α-Zn образуются мелкие темные наночастицы Mg_2Zn_{11}. Магний имеет крайне низкую растворимость в цинке (менее 0,3% при комнатной температуре). КВД приводит к трансформации структуры, ее постепенному измельчению (Рисунок 3 ж) и равномерному распределению фаз по объему образца (Рисунок 3 з). В работе [11] показано, что в цинковом сплаве при обработке кручением под высоким давлением реализуются фазовые превращения (1) и (2):

$$Zn\ (эвтектика) + \beta\text{-}LiZn_4\ (эвтектика) \rightarrow \sim LiZn_3 + Zn\ (фаза) + Zn\ (выделение) \quad (1)$$

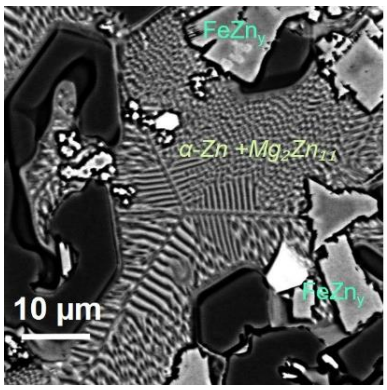
$$MgZn_2 \rightarrow Mg_2Zn_{11} \quad (2)$$



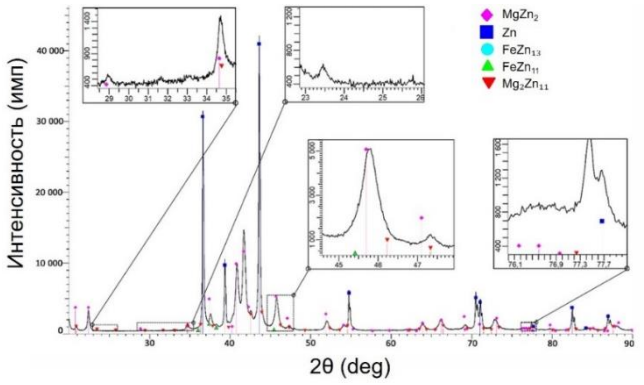
а



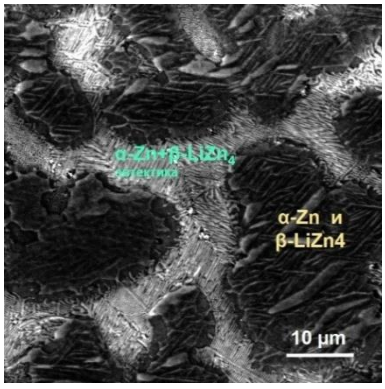
б



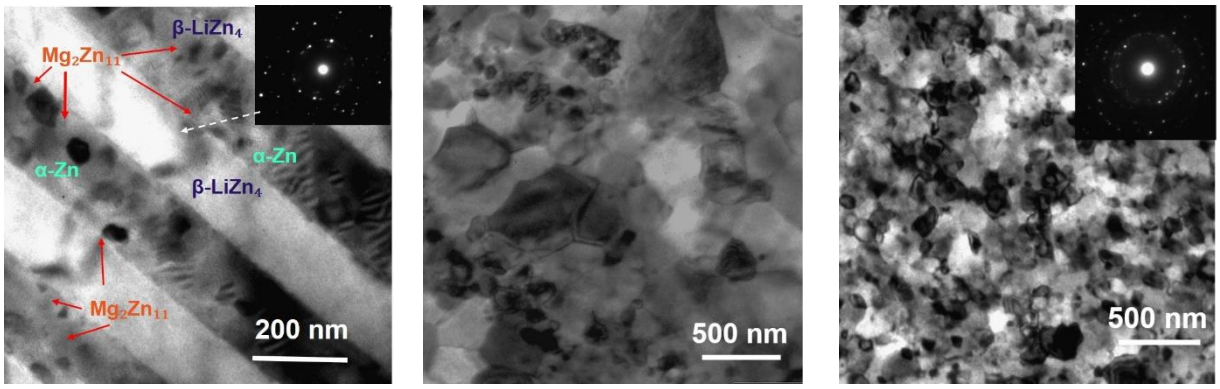
в



г



д

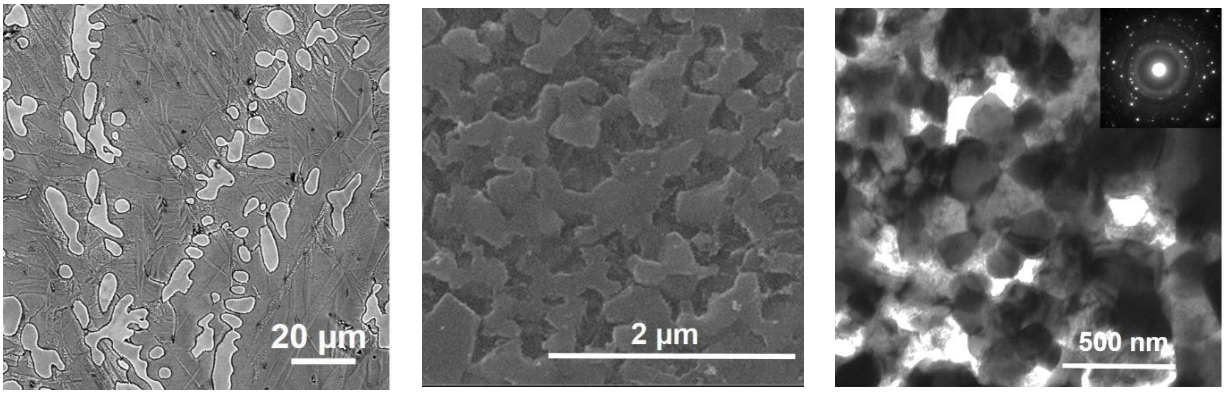


е ж з

Рисунок 3 – Микроструктура цинковых сплавов: (а) сплава Zn-1%Mg-1%Fe после литья и последующего отжига и после КВД (б), (в) микроструктура сплава Zn-5%Mg-1%Fe после литья, (г) результаты рентгенофазового анализа сплава Zn-5%Mg-1%Fe КВД, (д) микроструктура сплава Zn-1%Li-1%Mg после литья режим SE (вторичные электроны), (е) пластинчатая эвтектика литого сплава Zn-1%Li-1%Mg, (ж) микроструктура Zn-1%Li-1%Mg после 1 оборота КВД, (з) микроструктура Zn-1%Li-1%Mg после 10 оборотов КВД

Другой перспективной системой медицинских цинковых сплавов является система Zn-Ag. Выбор серебра обусловлен не только его влиянием на механические и коррозионные свойства Zn, но также и тем фактом, что Ag является известным элементом, обладающим антибактериальной активностью. Деградируя, такие сплавы будут выделять в место имплантации ионы Ag^+, которые, воздействуя на мембрану и ДНК бактерии, будут уменьшать количество болезнетворных бактерий, попавших в рану при операции и, тем самым, снижать риск бактериальной инфекции. При этом Ag упрочняет цинковые сплавы за счет своего растворения в Zn, а также образования при перитектической реакции гексагональной фазы Zn_3Ag. Формирование данной фазы также ускоряет деградацию сплавов Zn-Ag, однако, в отличии от фаз, содержащих Li и Mg, фаза Zn_3Ag в сплаве выполняет роль катода, ускоряя растворение цинковой матрицы. При этом растворимость Ag в Zn меняется от 5 ат. % (~8 масс. %) при 431 °C до 1,59 ат. % (~2,6 масс. %) при комнатной температуре. Исходя из этого, сплавы, содержащие менее 2,5 масс. % Ag при комнатной температуре будут оставаться однофазными, тогда как фаза Zn_3Ag начнет выделяться при превышении этого порога. Такая разница в растворимости делает сплавы Zn-Ag потенциально дисперсионно упрочняемыми, а благодаря хорошему согласованию решеток Zn и фаз Zn_3Ag, мелкие частицы Zn_3Ag эффективно измельчают зерна цинка, выступая в качестве эффективных центров кристаллизации. При этом наименьший размер зерен достигается при содержании Ag, составляющем 4,5 масс.%. Дополнительный эффект при этом вносит деформационная обработка. Например, в работе [12] проводилось исследование микроструктуры сплава Zn-3%Ag-0,5%Mg, обработанного тремя различными методами пластической деформации: горячее прессование, горячее прессование с последующей горячей прокаткой и горячее прессование с последующим КВД (при комнатной температуре). В этом случае наилучший эффект измельчения микроструктуры продемонстрировало именно КВД, измельчив зерно до 1 – 3 мкм. Также следует отметить, что в структуре после деформации были обнаружены частицы интерметаллидных фаз, которые препятствовали росту зерен из-за динамической рекристаллизации, протекающей во время обработки. Наши исследования также показали, что в литом и гомогенизированном состояниях структура сплава Zn-4%Ag-1%Cu состоит из двух основных фаз (Рисунок 4 а): α-матрицы на основе цинка, представляющей собой пересыщенный твердый раствор серебра и меди, а также вторичной фазы – интерметаллидного соединения $(Ag,Cu)Zn_4$, имеющего гексагональную кристаллическую решетку. КВД приводит к трансформации крупнозернистой (КЗ) структуры в ультрамелкозернистую (УМЗ). Увеличение числа оборотов до 10 способствует значительному измельчению зеренной структуры и формированию равномерного распределения химических элементов (серебра и меди) по объему образца. Средний размер зерна во всех исследованных режимах обработки

составляет от 250 до 600 нм. Границы зерен четко очерчены, что свидетельствует о завершенных процессах динамической рекристаллизации значительной доле большеугловых границ (Рисунок 4 б, в). Кроме того, обнаружены частицы размером от 25 до 100 нм, относящиеся к фазе Zn_3Ag, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (РСА) [13].



а б в

Рисунок 4 – Микроструктура сплава Zn-4%Ag-1%Cu (а) крупнозернистого состояния, после КВД на растровом (б) и просвечивающем (в) электронном микроскопе

Наряду со сплавами Zn-Ag перспективными антибактериальными сплавами также являются сплавы Zn-Cu. Cu является важным микроэлементом, необходимым для нормального функционирования тела человека, а также проявляет выраженные антибактериальные свойства. Согласно фазовой диаграмме основной второй фазой в сплавах Zn-Cu является ε-фаза, образующаяся в ходе перитектического превращения и имеющая широкий диапазон состава (содержание Zn 78,5 – 88,3%). Обычно эта фаза описывается как фаза Zn_4Cu или Zn_5Cu и с увеличением содержания Cu ее объемная доля растет. В малолегированных сплавах (Zn-1%Cu) ε-фазу трудно обнаружить с помощью оптической микроскопии, но ее слабые пики обнаруживаются методом рентгеновской дифракции. В литом сплаве Zn-4%Cu наблюдается большое количество дендритов ε-фазы. Как и в случае сплавов Zn-Ag, мелкие частицы ε-фазы эффективно измельчают зерна Zn благодаря хорошему согласованию кристаллической решетки между ними. В работе [14] проведено исследование влияние различного количества оборотов КВД (N = 0, 1/2, 1, 2, 5 и 10), выполненного при комнатной температуре под давлением 6 ГПа, на структурообразование в сплаве Zn-0,5%Cu. Исследования показали, что измельчение зерна в процессе КВД наблюдалось до 2 оборотов, а после 5 оборотов происходил их значительный рост, в то время как размер субзерен неуклонно уменьшался до ~1,9 мкм. Такое поведение авторы связывают с протекающими процессами динамической рекристаллизации, которая также сопровождается растворением выделений ε-фазы.

Кроме вышеописанных систем интерес также могут представлять сплавы, содержащие железо или, например, РЗМ. Железо также, как и магний, является потенциальным биорезорбируемым металлом, поэтому его использование в медицинских цинковых сплавах обусловлено не только его влиянием на свойства чистого Zn. Fe практически не растворимо в Zn, поэтому структура даже малолегированных сплавов Zn-Fe состоит из малолегированного твердого раствора на основе (Zn) и ζ-фазы ($Zn_{13}Fe$), объемная доля которой растет с увеличением содержания Fe. Данная фаза имеет высокую прочность и твердость при маленькой пластичности и также, как и фаза Zn_3Ag, образует с цинком микрогальваническую пару, выступая в роли катода. КВД сплавов Zn-Fe, так же, как и в описанных ранее случаях, приводит к измельчению и зерен твердого раствора (Zn), и включений ζ-фазы, тем больше, чем выше количество оборотов [7]. Легирование цинка РЗМ также преследует две цели. Во-первых, при добавке РЗМ в Zn происходит образование содержащих РЗМ фаз (как было описано ранее $Zn_{12}РЗМ$, $Zn_{17}РЗМ_2$ и, в редких случаях, $Zn_5РЗМ$), которые улучшают его механические свойства, твердость и износостойкость. Во-вторых,

добавка РЗМ часто направлена на придание цинковым сплавам функциональных медицинских свойств, таких как антибактериальная или противоопухолевая активность. При этом ранее РЗМ активно использовались для улучшения свойств медицинских магниевых сплавов и уже получили европейскую сертификацию Conformite для использования в медицине [15]. В настоящее время известно только две работы, посвященные исследованию свойств медицинских цинковых сплавов, легированных РЗМ, после КВД. В первой работе исследование было проведено на сплаве системы Zn-Mg, дополнительно легированным микродобавкой (0,1%) Dy [6]. В этом случае в структуре после КВД было выявлено формирование небольшого количества мелкодисперсных частиц $Zn_{17}Dy_2$ размером 50 – 70 нм, но в виду их малой объемной доли их эффект на механические характеристики был незначителен. В другой работе было проведено исследование структуры и свойств сплава Zn-5%Ce после КВД при комнатной температуре с давлением и числом оборотов, равным 3 ГПа и 10 соответственно [15]. В этом случае исследования показали, что в процессе КВД происходит измельчение как зерен α-Zn, так и частиц фазы $Zn_{11}Ce$ (она же $Zn_{12}Ce$ в других источниках), которое происходит под действием сильной сдвиговой деформации. Это в свою очередь также приводит к значительному росту плотности дислокаций и двойников при деформации. При этом размер структурных элементов, полученный при КВД, меньше, чем было получено при прокатке и экструзии сплава Zn-5%Ce, которые также изучались в данной работе.

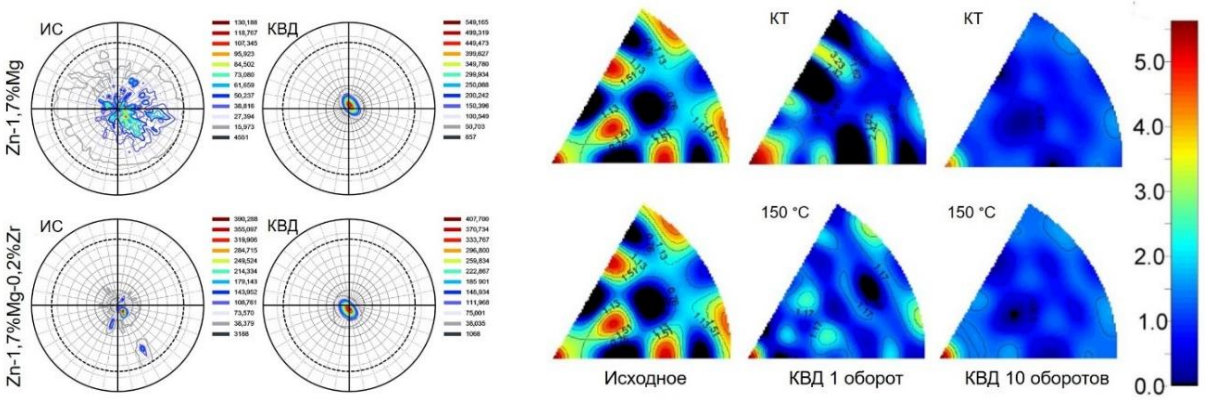
Резюмируя данные, можно сделать вывод, что КВД медицинских цинковых сплавов приводит к измельчению как твердого раствора на основе Zn, так и интерметаллидных фаз, присутствующих в данных сплавах. При этом из-за низкой температуры рекристаллизации, характерной для Zn и его сплавов, процесс КВД сопровождается интенсивным протеканием динамической рекристаллизации. Часть интерметаллидных фаз, таких как Zn_2Mg, $Zn_{11}Mg_2$, Zn_3Ag β-$LiZn_4$ и др., ограничивают рост зерна при динамической рекристаллизации, тогда как фаза Zn_4Cu (или Zn_5Cu) не препятствует укрупнению зерна.

Формирование текстуры в цинковых сплавах после КВД.

Другой отличительной чертой медицинских цинковых сплавов, обработанных методом КВД, является их текстура. При комнатной температуре чистый Zn имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку, которая обладает рядом характерных особенностей, главное из которых – аномально высокое отношение периодов решетки *c/a*, равное примерно 1,856. Для сравнения, у идеальной гексагональной решетки это соотношение составляет 1,633. Такое значительное отклонение от идеальной решетки означает, что решетка Zn сильно вытянута вдоль вертикальной оси *c*, из-за чего координационное число в ней уменьшается, а расстояние между соседними атомами – увеличивается. Из-за увеличенного расстояния между атомами в соседних слоях каждый атом цинка имеет не 12, а только 6 ближайших соседей, что делает структуру решетки менее плотной, чем у идеальной ГПУ-решетки. Благодаря этой неидеальности структуры Zn обладает высокой анизотропией физических и механических свойств, зависящей от направления. Кроме того, низкое координационное число и ограниченное число плоскостей скольжения делают Zn хрупким при комнатной температуре. Причина такого поведения кроется в том, что, как и в любом ГПУ металле, базисное скольжение в Zn является доминирующим механизмом деформации из-за низкого значения критического приведенного напряжения сдвига (КПНС). При этом поскольку у Zn расстояние между базисными плоскостями большое (из-за высокого соотношения *c/a*), сдвиг вдоль них происходит очень легко, в то время как для включения призматического или пирамидального скольжения нужно приложить усилие, близкое к усилию разрушения, так как значения КПНС для них в таких условиях очень высоки. Такой механизм имеет критический недостаток: он обеспечивает всего 2 геометрически независимые системы скольжения (по правилу фон Мизеса для поликристаллической пластичности необходимо 5 независимых систем). В таких условиях большую роль в деформации начинает играть двойникование, которое в Zn происходит очень активно. Однако и

здесь из-за высокого соотношения *c/a* в Zn возникает особенность: Zn может двойниковаться даже при очень малых нагрузках, но это приводит к высокой степени его анизотропии, а двойникование, вызванное растяжением и сжатием при этом имеет разную природу. Все это приводит к тому, что Zn начинает принципиально отличаться от более идеальных ГПУ металлов, например от Mg. Mg более пластичен в бестекстурном состоянии, в то время как Zn, наоборот, только при определенной текстуре из-за своей анизотропности.

Анализ проведенных нами исследований, а также литературных данных показал, что для всех медицинских цинковых сплавов после КВД характерен один тип текстуры: острая базисная текстура в направлении, параллельном плоскости диска. Например, в проведенном нами на сплавах Zn-1,7%Mg и Zn-1,7%Mg-0,2%Zr исследовании было показано, что 10 оборотов КВД при комнатной температуре приводит к формированию очень острой базисной текстуры (Рисунок 5 а) [16]. При этом интересно отметить тот факт, что добавка 0,2%Zr приводит к снижению остроты текстуры сплава Zn-1,7%Mg, по-видимому, из-за формирования интерметаллидов $Zn_{22}Zr$. Формирование базисной текстуры после КВД также наблюдалось в чистом Zn [17] других Zn-Mg сплавах. Так в наших предыдущих работах, проведенных на сплавах Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0,1%Ca, рентгенофазовый анализ выявил значительное увеличение интенсивности базисной линии (0002) после 10 оборотов КВД (Рисунок 2 д, е), что также указывает на усиление базисной текстуры [5, 18]. При этом, формирование схожей текстуры в сплавах Zn-0,33%Li-0,27%Mn-0,14%Mg-0,1%Cu [10], Zn-3%Ag-0,5%Mg [12], Zn-0,5%Cu [14] и Zn-1%Mg1%Fe [7] говорит о том, что тип текстуры, формирующийся в медицинских цинковых сплавах после КВД мало зависит от состава сплава, однако острота этой текстуры может быть снижена благодаря формированию интерметаллидов [16]. Предварительная деформационная обработка, проведенная до КВД, может оказать больший эффект на тип конечной текстуры сплава. Например, в сплаве Zn-0,5%Mg, в котором обработке КВД предшествовало прессование, сформировавшаяся в конечном итоге текстура не была столь сильно выражена [4].



а б

Рисунок 5 – Текстура сплавов Zn-1,7%Mg и Zn-1,7%Mg-0,2%Zr в исходном состоянии (ИС) и после КВД (а), а также сплава Zn–1%Mg–1%Fe в исходном состоянии и после 1 и 10 оборотов КВД при комнатной температуре (КТ) и 150 °C (б)

В контексте изменения механических и функциональных свойств интересны также этапы изменения текстуры в зависимости от количества оборотов КВД. Так, в наших предыдущих работах было проведено исследование текстуры сплава Zn-1%Mg-1%Fe, в частности цинковой фазы, в исходном состоянии и после КВД с разной степенью обработки (от 1 до 10 оборотов) и температурой (комнатная и 150 °C). В исходном состоянии сплав характеризуется наличием таких компонентов текстуры, как: базисная {0001} <1000>, пирамидальные $\{10\bar{1}1\}$ $<0\bar{1}10>$ и $\{21\bar{3}6\}$ $<1\bar{2}10>$, а также призматические $\{21\bar{3}0\}$ $<1\bar{2}10>$ и $\{31\bar{4}0\}$ $<1\bar{3}20>$. Исследование эволюции кристаллографической текстуры фазы Zn в ходе КВД показало, что уже после первого цикла деформации (при комнатной температуре) картина распределения текстурных

максимумов на обратной полюсной фигуре (0001) претерпевает значительные изменения (Рисунок. 5 б). На данном этапе фиксируется усиление базисных текстурных компонент {0001} <1000> на фоне подавления призматических {21$\bar{3}$0} <1$\bar{2}$10> и {31$\bar{4}$0} <1$\bar{3}$20> и пирамидальных {10$\bar{1}$1} <0$\bar{1}$10> и {21$\bar{3}$6} <1$\bar{2}$10> ориентировок [7]. По мере увеличения числа оборотов до трех наблюдается дальнейшее ослабление пирамидальных, призматических и двойниковых компонент, зафиксированных после первого оборота, при одновременном росте полюсной плотности базисной компоненты. С увеличением числа оборотов КВД происходит дальнейшее вытеснение всех вторичных текстурных компонент, в результате чего базисная компонента становится доминирующей (Рисунок 5 б).

Схожее исследование провели также В. Беднарчик и его соавторы на сплаве Zn-0,5%Cu, где изучили эволюцию текстуры в процессе увеличения количества оборотов КВД от ½ до 10 (деформация при комнатной температуре, 6 ГПа) [14]. В работе было показано, что уже после ½ оборота в сплаве формируется слабая наклоненная базисная текстура. При увеличении числа оборотов до 1 и 2 под действием сдвига формируется базисная текстура с незначительной примесью компоненты {0001} <11$\bar{2}$0>, проявляющейся в виде пиков на полюсной фигуре (11$\bar{2}$0), параллельных направлению сдвига. При увеличении числа оборотов до 5 и 10 текстура становится резко выраженной и включает две компоненты: базис и компоненту {0001} <11$\bar{2}$0>. При этом в случае ½, 1 и 2 оборотов доля базисной компоненты не превышает ~5 %, но возрастает до ~25 % после 5 оборотов и далее не изменяется. Доля компоненты {0001} <11$\bar{2}$0> увеличивается с 0% (N = 0) до ~40% (N = 2) и продолжает расти с увеличением числа оборотов, достигая ~55 % после 10 оборотов. Интенсивность полюсных фигур при этом увеличивается с ростом числа оборотов КВД, достигая наивысшего значения при N = 10 [14].

Таким образом, после КВД в медицинских цинковых сплавах происходит формирование острой базисной текстуры, которая совпадает с плоскостью деформированного диска и интенсивность которой возрастает с увеличением числа оборотов КВД. Данная текстура формируется в независимости от состава сплава, однако легирование может снизить ее интенсивность благодаря формированию интерметаллидных соединений. Другим методом управления текстурой может быть проведение предварительной деформационной обработки, приводящей к формированию других типов текстур, которые трансформируются в процессе КВД.

Влияние КВД на механические свойства медицинских цинковых сплавов.

Кручение под высоким давлением является одним из наиболее эффективных методов интенсивной пластической деформации для получения в металлах и их сплавах ультрамелкозернистой и наноструктуры. Типичным эффектом КВД является существенное увеличение прочностных характеристик металлических материалов, а также некоторых функциональных свойств (например, износостойкости, коррозионной стойкости, биосовместимости и др.). Причина значительного упрочнения заключается в нескольких механизмах. Во-первых, из-за формирования после КВД мелкозернистой структуры (вплоть до УМЗ и нано состояний) большую роль играет упрочнение по механизму Петча-Холла, согласно которому пределы текучести и прочности материала увеличиваются с уменьшением размера зерна. Вторая причина заключается в генерации большого количества дефектов кристаллической решетки. После КВД в структуре металла существенно повышается плотность дислокаций и других дефектов кристаллического строения, которые, препятствуя движению дислокаций в процессе деформации, дополнительно наклепывают материал. В-третьих, фазовые превращения, протекающие в процессе деформации, также оказывают существенное влияние на прочностные характеристики. Часто КВД может приводить к выпадению интерметаллидов из-за реализации динамического старения или же растворению фаз под воздействием высоких давлений. В этом случае, упрочнение может достигаться как за счет торможения дислокаций частицами в процессе деформации, из-за чего тратится дополнительная энергия на их огибание или перерезание, так и за счет твердорастворного упрочнения (за счет искажения кристаллической решетки и

создания упругих напряжений, которые препятствуют движению дислокаций). Однако на практике растворение фаз, протекающее в процессе деформации, не всегда приводит к повышению прочностных характеристик сплавов, особенно значений твердости. В случае, если твердость фазы значительно превышает твердость матрицы, даже частичное растворение включений может либо не сказаться на общем значении твердости сплава, либо даже размягчить его. При этом твердость матрицы обычно повышается. Такой эффект часто проявляется на цинковых сплавах после деформации. Например, микротвердость сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr после КВД статистически значимо не менялась по сравнению с отожжённым состоянием [16]. Снижение микротвердости сплава Zn-0,33%Li-0,27%Mn-0,14%Mg-0,1%Cu, а также ее аномальное поведение после КВД наблюдали В. Беднарчик с соавторами в работе [10]. Обычно образцы после КВД имеют неоднородное распределение микротвердости, характеризующиеся более мягким центром и твердым краем, что связано с тем, что деформация сдвига уменьшается при движении к центру образца. В то же время, на сплаве Zn-0,33%Li-0,27%Mn-0,14%Mg-0,1%Cu было выявлено две закономерности. Во-первых, микротвердость сплава после КВД, измеренная в центре диска, превысила значение микротвердости на краю диска. Во-вторых, было также показано, что увеличение степени деформации при КВД снизило микротвердость сплава примерно с 1,3 ГПа до 1,1 ГПа. Снижение микротвердости в процессе КВД было вызвано растворением выделений фаз $MnZn_{13}$ и β-$LiZn_4$ в процессе деформации, а также ростом зерен в процессе динамической рекристаллизации [10]. В цинковом сплаве Zn-4%Ag-1%Cu при КВД при комнатной температуре также наблюдалось снижение микротвердости и прочности, но повышение пластичности [13].

В таблице 1 представлена сводная информация по влиянию КВД на условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_B) и относительное удлинение (ε) медицинских цинковых сплавов различного состава.

Таблица 1 – Механические свойства при комнатной температуре сплавов на основе Zn после КВД

Сплав	Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B, МПа	ε, %	Источник
Чистый Zn	Прессование	73	110	-	[4]
	Прессование + КВД	61	101	-	
	Литое	41 ± 8	44 ± 7	6,2 ± 1,3	[17]
	КВД	218 ± 4	247 ± 12	55,1 ± 14,4	
Zn-0,5%Mg	Прессование	187	225	-	[4]
	Прессование + КВД	285	299	-	
Zn-1%Mg	Прессование	281	308	-	
	Прессование + КВД	287	309	-	
	Отжиг	153 ± 7	156 ± 3	0,2 ± 0,04	[18]
	КВД	374 ± 5	459 ± 25	6,3 ± 3,3	
Zn-1%Mg-0,1%Ca	Отжиг	135 ± 13	154 ± 5	0,4 ± 0,1	[5]
	КВД	356 ± 15	416 ± 31	5,5 ± 2,8	
Zn-1%Mg-0,1%Dy	Отжиг	124 ± 18	132 ± 18	0,8 ± 0,5	[6]
	КВД	415 ± 6	488 ± 5	3,8 ± 1,2	
Zn-1%Mg-0,1%Mn	Отжиг	95 ± 3	100 ± 7	1,6 ± 0,4	
	КВД	358 ± 33	468 ± 13	6,4 ± 0,7	
Zn-1,7%Mg	Отжиг	47 ± 11	75 ± 14	1,3 ± 0,3	[16]
	КВД	373 ± 15	401 ± 16	56,3 ± 16,9	
Zn-1,7%Mg-0,2%Zr	Отжиг	125 ± 7	128 ± 8	0,4 ± 0,2	
	КВД	376 ± 21	482 ± 12	4,4 ± 0,6	
Zn-0,8%Li	Литое	~120	~120	<0,1	[9]
	КВД	307 ± 3	446 ± 6	115 ± 18	
Zn-0,8%Li-0,1%Mg	Литое	~105	~105	<0,1	

	КВД	312 ± 15	470 ± 13	41 ± 66	
Zn-0,8%Li-0,1%Mn	Литое	~80	~80	<0,1	
	КВД	323 ± 8	431 ± 6	102 ± 32	
Zn-0,33%Li-0,39%Mn	КВД	265 ± 4	283 ± 3	92 ± 2	[10]
Zn-0,33%Li-0,27%Mn-0,14%Mg-0,1%Cu	КВД	323 ± 6	350 ± 11	~72	
Zn-1%Li-2%Mg	Литое	149	155	0,4	[11]
	КВД	330	409	47	
	КВД при 150 °C	385	490	44	
Zn-0,5%Cu	КВД	~50 – 150	~80 – 240	~90 – 240	[14]
Zn-3%Ag-0,5%Mg	Прессование	362 ± 3	427 ± 4	6,5 ± 0,8	[12]
	КВД	359 ± 12	516 ± 13	62 ± 2	
Zn-4%Ag-1%Cu	Отжиг	76 ± 10	149 ± 15	5 ± 2	[13]
	КВД	122 ± 10	138 ± 15	112 ± 2	
	КВД при 200 °C	249 ± 10	305 ± 15	42 ± 2	
Zn-5%Ce	Литое	~70	~75	~1 – 2	[15]
	Прокатка	~180	~270	~14	
	Прессование	142 ± 1	268 ± 2	26,7 ± 0,6	
	КВД	230 ± 2	345 ± 2	11,4 ± 0,6	
Zn-1%Mg-1%Fe	Литое	28 ± 2	33 ± 3	6 ± 1	[7]
	КВД	191 ± 8	264 ± 11	61 ± 5	
	КВД при 150 °C	304 ± 10	387 ± 14	89 ± 6	

Исследование показало, что все сплавы в исходном состояние (литом или отожженном) обладали низкими значениями прочности и пластичности. При этом легирование чистого Zn в большинстве случаев приводило к повышению его прочности и снижению пластичности, за исключением сплава Zn-1%Mg-1%Fe, где эти параметры менялись слабо [7, 17]. Повышение прочностных свойств и снижение пластичности чистого Zn обусловлено формированием при легировании фаз, обладающих высокой твердостью и прочностью, но отличающихся крайней хрупкостью. При этом из-за преимущественного расположения этих фаз по границам зерен цинковой матрицы разрушение сплавов в исходном состоянии происходит без заметной макроскопической пластической деформации и характеризуется быстрым распространением трещины в данной хрупкой фазе. Применение КВД, приведшее к существенному измельчению микроструктуры, повысило значение пределов прочности и текучести Zn и его сплавов. Как было описано ранее, причиной повышения прочностных характеристик сплавов после КВД может быть упрочнение по механизму Петча-Холла, повышение плотности дефектов кристаллической решетки и фазовые превращения, происходящие в процессе деформации. В зависимости от состава сплава тот или иной механизм вносит больший или меньший вклад. При этом не стоит забывать, что Zn и его сплавы, как было упомянуто раньше, обладают сильно анизотропной структурой, что обычно сказывается на однородности свойств, измеренных в разных направлениях заготовки после деформации. В случае прочности следует ожидать, что прочность в продольном и поперечном сечении диска после КВД будет сильно отличаться, как это показано для других способов деформационной обработки [19]. Однако в случае метода КВД проведение такого рода исследований анизотропии механических свойств невозможно из-за малой толщины диска (1,5 мм).

Еще одним положительным эффектом, достигнутым путем обработки медицинских цинковых сплавов методом КВД, является существенное повышение их пластичности, вплоть до достижения сверхпластичного состояния (таблица 1). Это является нетипичным поведением для металлов и сплавов, обработанных КВД, где часто следствием формирования УМЗ структуры является существенное снижение пластичности. Однако в ГПУ металлах, в частности в Zn и его сплавах, ситуация может

быть противоположная. Кроме внешних факторов, таких как температура испытания, скорость прилагаемой нагрузки и т.п., на пластичность сплава сильно влияет его структурное, фазовое и текстурное состояние. Во всех изученных сплавах все эти факторы играли важную роль.

Как уже было сказано ранее, легирование Zn приводит к формированию крайне хрупких фаз, преимущественно расположенных по границам зерен цинковой матрицы. При таком расположении снижается не только прочность, но и пластичность сплава, так как хрупкая фаза является и концентратором напряжения, и преимущественным путем распространения трещины. В таком случае, материал разрушается по границам зерен при очень малых напряжениях, демонстрируя практически нулевую пластичность. После КВД происходит измельчение фаз, расположенных по границам зерен Zn, с формированием очень мелких, равноосных зерен этих фаз (Рисунок 2 в, г; 3 б, ж). При такой конфигурации фазы распространение в ней трещины замедляется, что положительно влияет на пластичность сплава.

Другим важным фактором, влияющим на пластичность, является размер зерен и их состояние. Во всех изученных случаях после КВД формировалось мелкозернистое (вплоть до наноуровня) состояние, а также протекала динамическая рекристаллизация. При этом ранее было показано, что для достижения в сплавах на основе Zn сверхпластичности необходимы ультрамелкие зерна, образовавшиеся в результате динамической рекристаллизации [1, 2, 9, 20]. В таких зернах при деформации размер трещины на границах деформационно несовместных зерен меньше и вероятность достижения критического размера трещины для данного материала ниже, что благоприятно влияет на пластичность. При этом протекание динамической рекристаллизации также уменьшает плотность дислокаций в сплаве после КВД, снимая наклеп и восстанавливая способность к дальнейшей деформации. Помимо размера зерна положительный вклад также вносит наличие выделений вдоль границ зерен. Эти фазы могут способствовать удлинению за счет активации скольжения на границе раздела матрица/частица и способствуя существенному повышению пластичности. Такой эффект был ранее установлен на сплавах цинка с литием и медью, где скольжение на границе раздела Zn/α-$LiZn_4$ и Zn/$CuZn_4$ вызывало развитие эффекта сверхпластичности при комнатной температуре [9, 20].

Последней причиной повышения пластичности может быть текстурная трансформация сплавов. Как было упомянуто выше, во всех исследованных сплавах после КВД происходило формирование острой базисной текстуры с активацией базисного скольжения в плоскости, параллельной направлению исследования механических характеристик. Это приводило к тому, что количество базисных систем скольжения {0001} <11$\bar{2}$0> с наиболее низким значением КПНС непосредственно в плоскости исследования свойств было велико и деформация в данном направлении шла легко, приводя к сильному повышению пластичности. Однако однозначным негативным эффектом формирования такой текстуры будет сильная анизотропия свойств в продольном и поперечном направлении образца, приводящая к сильному снижению пластичности в направлении, где количество базисных систем скольжения будет ограничено. Однако для материала, обработанного КВД, такое поведение не является критически важным из-за той малой толщины образца в указанном направлении.

Таким образом, КВД, проводящее в медицинских цинковых сплавах к формированию УМЗ и наноструктур, также приводит к росту их прочности за счет механизма Петча-Холла, повышения плотности дислокаций и фазовых превращений. Однако в ряде случаев (сплавы Zn-Mg-Zr, Zn-Li-Mn-Mg-Cu, Zn-Ag-Cu) обработка не повышает твердость или даже снижает ее из-за растворения высокопрочных фаз и протекания динамической рекристаллизации. Ключевым преимуществом КВД для цинковых сплавов является аномальное повышение пластичности (вплоть до сверхпластичности), достигаемое за счет измельчения хрупких фаз, формирования ультрамелкозернистой структуры, проявления зернограничного скольжения на границе раздела матрица/частица и активации базисного скольжения. Однако, несмотря на высокую пластичность в направлении испытания, сформировавшаяся текстура может

вызывать анизотропию свойств, а малые размеры образцов после КВД ограничивают возможность ее полной оценки.

Заключение.

На основании проведенного анализа литературных данных и результатов собственных экспериментальных исследований влияния кручения под высоким давлением на структуру, текстуру и механические свойства биорезорбируемых цинковых сплавов можно сделать следующие выводы:

1. КВД приводит к существенному измельчению микроструктуры цинковых сплавов, как для α-твердого раствора на основе Zn, так и для интерметаллидных фаз. В процессе деформации активно протекает динамическая рекристаллизация, что способствует формированию равноосных зерен с большеугловыми границами. Хрупкие интерметаллидные фазы (Mg_2Zn_{11}, β-$LiZn_4$, Zn_3Ag, $Zn_{13}Fe$ и др.) фрагментируются и равномерно распределяются по объему материала, что снижает их негативное влияние на механические свойства.

2. Во всех исследованных медицинских цинковых сплавах после КВД формируется острая базисная текстура с преимущественной ориентацией базисных плоскостей параллельно плоскости деформированного диска. Интенсивность текстуры возрастает с увеличением числа оборотов КВД. Данный тип текстуры слабо зависит от химического состава сплава, однако присутствие интерметаллидных фаз может снижать остроту текстуры. Формирование такой текстуры оказывает существенное влияние на анизотропию механических свойств и способствует повышению пластичности при деформации в условиях сдвига.

3. Исходные литые или отожженные цинковые сплавы характеризуются крайне низкими значениями прочности (предел прочности часто не превышает 100 – 150 МПа) и пластичности (относительное удлинение менее 1 – 2 %). Применение КВД позволяет многократно повысить эти характеристики. Предел прочности после КВД может достигать 400 – 500 МПа, а относительное удлинение увеличиваться до 50 – 100 % и более. При этом наблюдаются два ключевых эффекта:

Упрочнение обусловлено комбинацией механизмов: упрочнением по Петчу–Холлу (благодаря измельчению зерна), повышением плотности дислокаций и дефектов, а также дисперсионным упрочнением за счет выделения мелкодисперсных интерметаллидных фаз. Повышение пластичности связано с формированием ультрамелкозернистой структуры, активацией зернограничного проскальзывания, формированием благоприятной базисной текстуры и перераспределением хрупких фаз.

4. В ряде случаев наблюдается нетипичное для металлов и сплавов поведение: снижение микротвердости и прочности при увеличении степени деформации, а также более высокие значения твердости в центре образца по сравнению с краем. Эти аномалии объясняются растворением упрочняющих фаз в процессе деформации (например, $MnZn_{13}$ и β-$LiZn_4$) и протеканием динамической рекристаллизации, приводящей к росту зерен при высоких степенях деформации.

Для ряда сплавов (Zn-0,8%Li, Zn-4%Ag-1%Cu, Zn-1%Mg-1%Fe после КВД при повышенной температуре) достигнуты значения относительного удлинения, превышающие 100%, что свидетельствует о переходе в сверхпластичное состояние. Это открывает перспективы для дальнейшей обработки таких материалов и их применения в качестве имплантатов сложной геометрии.

Полученные результаты демонстрируют, что КВД является эффективным методом обработки биорезорбируемых цинковых сплавов, позволяющим достичь сочетания высоких прочностных характеристик и пластичности, необходимых для изготовления медицинских имплантатов. Формирующаяся ультрамелкозернистая структура и благоприятная текстура обеспечивают не только улучшение механических свойств, но и потенциально могут положительно влиять на коррозионное поведение и биосовместимость материалов. На основе полученных данных можно разработать режимы деформации с использованием методов, позволяющих получить заготовки

большего объема, которые будут успешно применяться при создании изделий медицинского назначения.

Настоящее исследование выполнено по государственному заданию № 075-00320-26-00. Авторы выражают благодарность профессору, д.т.н. Бецофену С.Я. за ценные советы и обсуждение механизмов деформации ГПУ-металлов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ/ REFERENCES

1. Developing superplasticity and a deformation mechanism map for the Zn–Al eutectoid alloy processed by high-pressure torsion / M. Kawasaki, T. G. Langdon // Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Vol. 528, № 19–20. – P. 6140–6145. – DOI 10.1016/j.msea.2011.04.053.

2. High-cycle fatigue behavior of Zn–22% Al alloy processed by high-pressure torsion / I.-C. Choi, B.-G. Yoo, O. Kraft [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2014. – Vol. 618. – P. 37–40. – DOI 10.1016/j.msea.2014.08.084.

3. Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation / E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, A. Mostaed [et al.] // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2016. – Vol. 60. – P. 581–602. – DOI 10.1016/j.jmbbm.2016.03.018.

4. Mechanical and corrosion properties of Zn-0.5Mg and Zn-1.0Mg alloys processed by HPT / B. Sułkowski, P. Pałka, G. Boczkal [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2025. – Vol. 930. – 148139. – DOI 10.1016/j.msea.2025.148139.

5. Effect of high pressure torsion on microstructure, mechanical and operational properties of Zn-1%Mg-0.1%Ca alloy / N. Martynenko, N. Anisimova, O. Rybalchenko [et al.] // Metals. – 2022. – Vol. 12, № 10. – 1681. – DOI 10.3390/met12101681.

6. Study of microstructure and properties of Zn-1%Mg-0.1%Dy and Zn-1% Mg-0.1%Mn alloys after high-pressure torsion/ N. S. Martynenko, D. R. Temralieva, N. Yu. Tabachkova [et al.] // Metal Science and Heat Treatment. – 2025. – Vol. 66, № 9–10. – P. 572-579. – DOI 10.1007/s11041-025-01088-8

7. Microstructure, crystallographic texture and mechanical properties of the Zn–1%Mg–1%Fe alloy subjected to severe plastic deformation / V. D. Sitdikov, E. D. Khafizova, M. V. Polenok // Frontier Materials & Technologies. – 2024. – Vol. 3. – P. 75-88. – DOI 10.18323/2782-4039-2024-3-69-7

8. Influence of high-pressure torsion on the structure and mechanical properties of Zn–1%Fe–5%Mg zinc alloy / E. D. Abdrakhmanova, E. D. Khafizova, M. V. Polenok [et al.] // Frontier Materials & Technologies. – 2024. – Vol. 2. – P. 9-22. – DOI 10.18323/2782-4039-2024-2-68-1

9. Nanostructuring of Zn–Li-based alloys through severe plastic deformation: Microstructure, mechanical properties, and corrosion behaviors / H. Huang, L. Fang, Z. Tong [et al.] // Nano Materials Science. – 2025. – Vol. 7, № 5. – P. 697–710. – DOI 10.1016/j.nanoms.2024.07.004.

10. Enhanced mechanical properties and microstructural stability of ultrafine-grained biodegradable Zn–Li–Mn–Mg–Cu alloys produced by rapid solidification and high-pressure torsion / W. Bednarczyk, M. Wątroba, G. Cieślak [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2024. – Vol. 892. – 146027. – DOI 10.1016/j.msea.2023.146027.

11. Microstructure and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy subjected to severe plastic deformation / V. D. Sitdikov, E. D. Khafizova, M. V. Polenok // Frontier Materials & Technologies. – 2023. – Vol. 2. – P. 117–130. – DOI 10.18323/2782-4039-2023-2-64-7

12. A Novel High-Strength Zn-3Ag-0.5Mg Alloy Processed by Hot Extrusion, Cold Rolling, or High-Pressure Torsion / M. Wątroba, W. Bednarczyk, J. Kawałko [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2020. – Vol. 51. – P. 3335–3348. – DOI 10.1007/s11661-020-05797-y.

13. Influence of the Degree of HPT Deformation on the Microstructural Characteristics and Mechanical Properties of the Zn–4Ag–1Cu Alloy / M. V. Polenok, E. D. Khafizova, R. K. Islamgaliev [et al.] // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2025. – Vol. 66. – P. 177–188. – DOI 10.1134/S1067821225600395.

14. Microstructure and mechanical properties of a Zn-0.5Cu alloy processed by high-pressure torsion / W. Bednarczyk, J. Kawałko, M. Wątroba [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – Vol. 776. – 139047. – DOI 10.1016/j.msea.2020.139047.

15. Degradable Zn–5Ce alloys with high strength, suitable degradability, good cytocompatibility, and osteogenic differentiation fabricated via hot-rolling, hot-extrusion, and high-pressure torsion for potential load-bearing bone-implant application / X. Tong, X. Hong, L. Chen [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 28. – P. 1752–1763. – DOI 10.1016/j.jmrt.2023.12.098.

16. Improved Mechanical Properties of Biocompatible Zn-1.7%Mg and Zn1.7%Mg-0.2%Zr Alloys Deformed with High-Pressure Torsion / N. Martynenko, N. Anisimova, N. Tabachkova [et al.] // Metals. – 2023. – Vol. 13, № 11. – 1817. – DOI 10.3390/met13111817.

17. Effect of high-pressure torsion on mechanical properties and biocompatibility in vitro of pure Zn / N. Martynenko, N. Anisimova, N. Tabachkova [et al.] // Letters on Materials. – 2023. – Vol. 13, № 4. – P. 308–311. – DOI 10.22226/2410-3535-2023-4-308-311.

18. Structure, biodegradation and in vitro bioactivity of Zn-1%Mg alloy strengthened by high pressure torsion / N. Martynenko, N. Anisimova, O. Rybalchenko [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 24. – 9073. – DOI 10.3390/ma15249073.

19. Investigating the plastic anisotropy and hardening behavior of a commercial Zn–Cu–Ti alloy: Experimental & modeling approach / L. Cauvin, B. Raghavan, J. Jin [et al.] // Mechanics of Materials. – 2022. – Vol. 164. – 104103. – DOI 10.1016/j.mechmat.2021.104103.

20. Achieving room temperature superplasticity in the Zn-0.5Cu alloy processed via equal channel angular pressing / W. Bednarczyk, J. Kawałko, M. Wątroba, P. Bała // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Vol. 723. – P. 126–133. – DOI 10.1016/j.msea.2018.03.052.

Глава поступила в редакцию 26.03.2026

Глава 28 ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БОЛЬШОЙ СОЛНЕЧНОЙ ПЕЧИ

Шерматов Ж.З.[1*], Арипова М.Х.[2], Ражаматов О.Т.[1], Поддубная Н.Н.[3]
[1]Институт Материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан
[2]Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан
[3]Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
**shermatov-82@bk.ru*

Современное материаловедение стремится к созданию энергоэффективных технологий для синтеза функциональных материалов. В данной работе рассматривается процесс получения высокочастотных керамических магнитных материалов (ферритов) с использованием концентрированного солнечного излучения в Большой солнечной печи (Паркент) мощностью 1 МВт.

Процесс синтеза осуществлялся в нейтральной среде с использованием автоматизированной системы подачи массы, что обеспечило высокую производительность. Методом рентгеноструктурного анализа (РФА) подтверждено формирование метастабильных фаз. Установлено, что высокая интенсивность светового потока способствует достижению высокой степени кристалличности при сохранении стехиометрического состава. Морфология поверхности и микроструктура образцов исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); зафиксированы плотная упаковка зерен и отсутствие микродефектов в структуре, что критически важно для магнитных свойств. Проведен комплексный анализ физических характеристик материалов, синтезированных на основе двухкомпонентной системы $Ca_3(PO_4)_2$–Fe_2O_3. Установлено, что образцы обладают рекордно высоким удельным электрическим сопротивлением ($3.4 \cdot 10^9$ Ом·м), что минимизирует потери на вихревые токи. Результаты магнитных измерений показали высокую удельную намагниченность и узкую петлю гистерезиса, характерную для магнитомягких материалов. Удельная намагниченность (Ms) составила 105 А·м²/кг. Температура Кюри достигла 467°C, что подтверждает термическую стабильность магнитных параметров. Продемонстрирована возможность точного контроля процесса синтеза в солнечных печах, что имеет большое практическое значение для производства высокоэффективных компонентов современной радиоэлектронной аппаратуры.

Ключевые слова: Большая Солнечная Печь, плотность потока, керамические магнитные материалы, ферриты, удельное электрическое сопротивление, удельная намагниченность, температура Кюри, метастабильные фазы.

OBTAINING CERAMIC MAGNETIC MATERIALS AT THE BIG SOLAR FURNACE

Shermatov J.Z.[1]*, Aripova M.Kh.[2], Rajamatov O.T.[1], Poddubnaya N.N.[3]
[1]Institute of Material Science of Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan
[2]Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan
[3]Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Belarus
**shermatov-82@bk.ru*

Modern materials science strives to develop energy-efficient technologies for the synthesis of functional materials. This paper examines the production process of high-frequency ceramic magnetic materials (ferrites) using concentrated solar radiation at the 1 MW Big Solar Furnace (Parkent). The synthesis process was carried out in a neutral environment using an automated mass feed system, which ensured high productivity. The formation of metastable phases was confirmed via X-ray diffraction (XRD) analysis. It was established that high light flux intensity promotes a high degree of crystallinity while

maintaining stoichiometric composition. The surface morphology and microstructure of the samples were studied using scanning electron microscopy (SEM); results showed dense grain packing and an absence of structural microdefects, which is critical for magnetic performance.A comprehensive analysis of the physical characteristics of materials synthesized based on the two-component $Ca_3(PO_4)_2$–Fe_2O_3 system was performed. The samples exhibited a record-high electrical resistivity (3.4·109 Om·m), minimizing eddy current losses. Magnetic measurements revealed high specific magnetization and a narrow hysteresis loop, characteristic of soft magnetic materials. The specific magnetization (Ms) 105 A· m^2/kg. The Curie temperature reached 467°C, confirming the thermal stability of the magnetic parameters. This study demonstrates the capability for precise control over the synthesis process in solar furnaces, which holds significant practical importance for the production of high-efficiency components for modern electronic equipment.

Key words: Big Solar Furnace, flux density, ceramic magnetic materials, ferrites, electrical resistivity, specific magnetization, Curie temperature, metastable phases.

Введение

В современном материаловедении керамические магнитные материалы с метастабильными фазами вызывают большой научный и практический интерес благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Хотя такие фазы существуют вне состояния термодинамического равновесия, они могут сохраняться в течение длительного времени благодаря кинетическим барьерам [1].

На сегодняшний день стремительное развитие современной радиоэлектроники и телекоммуникационных устройств требует создания новых типов магнитных материалов, стабильно работающих в высокочастотных диапазонах (МГц и ГГц) и обладающих минимальными диэлектрическими потерями. Хотя ферриты системы никель-цинк (Ni-Zn) являются технологической основой этих областей благодаря своему высокому удельному электрическому сопротивлению и магнитной проницаемости, данные компоненты весьма дорогостоящи. Процесс синтеза ферритов в традиционных электрических печах требует длительного изотермического нагрева при высоких температурах (1200–1400°C). Анализ научной литературы показывает, что такая продолжительная термическая обработка приводит к испарению оксида цинка (ZnO), нарушению стехиометрического состава и неконтролируемому росту зерен, что снижает магнитные свойства конечного продукта [2, 3, 4].

Керамические магнитные материалы это ферромагнитные материалы, сочетающие в себе высокие магнитные характеристики и высокое электрическое сопротивление. В результате потери на вихревые токи (токи Фуко) минимизируются, что позволяет использовать их там, где применение металлических материалов невозможно. Это является важным преимуществом керамических магнитных материалов перед другими магнитными материалами.

Керамические магнитные материалы представляют собой сложную систему оксидов железа и двухвалентных (в редких случаях одновалентных) металлов с общей формулой $MeO\text{-}Fe_2O_3$. Ионы оксидов металлов, таких как Zn^{2+}, Cd^{2+}, Li^{+} и другие, определяют название керамического магнитного материала. Например, $NiO\text{-}Fe_2O_3$ — феррит никеля, $ZnO\text{-}Fe_2O_3$— феррит цинка. В последнее время широкое применение находят ферриты с общей формулой $3Me_2O_3\text{-}5Fe_2O_3$ (где Me – ион двух- или трехвалентного металла) [5-8].

Большая солнечная печь (БСП) Узбекистана является одной из крупнейших солнечных установок в мире, состоящей из концентратора, технологической башни и гелиостатного поля, и способна за короткое время генерировать температуру до 3000°C. Этот уникальный научный объект позволяет осуществлять высокотемпературные процессы на основе экологически чистых источников энергии и является эффективным устройством для синтеза керамических магнитных материалов с метастабильными фазами [9, 10, 11].

В связи с этим особое значение приобретает развитие технологии синтеза материалов на основе двухкомпонентной системы $Ca_3(PO_4)_2\text{-}Fe_2O_3$ с использованием

возобновляемых источников энергии, в частности, концентрированного солнечного излучения (КСИ).

Объект и методология исследования

В данной работе в условиях Большой Солнечной Печи (БСП) в нейтральной среде с использованием автоматизированной системы непрерывной подачи массы были синтезированы ферриты с высоким удельным электрическим сопротивлением. В исследовании изучена двухкомпонентная система $Ca_3(PO_4)_2$-Fe_2O_3. Для оценки качественных показателей синтезированных образцов использовался комплекс физико-химических методов анализа:

- Рентгенофазовый анализ (РФА): для определения механизмов формирования метастабильных фаз и параметров кристаллической решетки;
- Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ): для исследования морфологии материала, размера зерен и степени кристалличности поверхности;
- Физико-механические измерения: применялись для определения фундаментальных параметров материала, таких как удельное электрическое сопротивление, удельная намагниченность и температура Кюри.

Цель и новизна исследования

Основная цель работы — получение двухкомпонентных керамических магнитных материалов $Ca_3(PO_4)_2$-Fe_2O_3 с помощью Большой Солнечной Печи и определение их свойств.

В результате исследования впервые в БСП были синтезированы керамические магнитные материалы на основе двухкомпонентной системы $Ca_3(PO_4)_2$-Fe_2O_3, обладающие сверхвысоким удельным сопротивлением и высокой термической стабильностью. Эти результаты значительно превосходят показатели никель-цинковых ферритов, полученных традиционными методами, и представляют новые научные основы для производства энергосберегающих керамических магнитных материалов.

Материалы и методы

Для синтеза магнитной керамики в Большой солнечной печи (БСП) подготовлено 13 опытных образцов массой по 100 г каждый. Составы сформированы на основе порошковых смесей оксида железа (III) и фосфата кальция квалификации «чистый для анализа» (СЧ). Затем навески порошков были взвешены на аналитических весах марки Aczet CY 224C. В таблице 1 приведены процентные соотношения компонентов по массе для образцов керамических магнитных материалов.

Таблица 1 - Процентное соотношение компонентов в образцах керамических магнитных материалов

№ образца / Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fe_2O_3	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
$Ca_3(PO_4)_2$	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10

Для гомогенизации и измельчения исходных составов применялась трехчасовая механическая активация в шаровых мельницах.

Для получения однородной смеси после перемешивания состав просеивали через металлическое сито с размером ячеек 80 мкм. Полученная суспензия обезвоживалась на гипсовом основании, после чего образцы высушивались в сушильном шкафу SNOL при температуре 100°C в течение 3 часов. Затем для придания формы к высушенной массе добавляли 8–10% водного раствора поливинилового спирта (5 г ПВС на 95 г дистиллированной воды), перемешивали в фарфоровой ступке до равномерного распределения связующего. Процесс прессования осуществлялся в прямоугольной пресс форме из нержавеющей стали на

гидравлической установке MS100 под давлением 30 кН. Сформованные образцы сушились при комнатной температуре в течение 12 часов [12].

Высохшие образцы помещались в автоматизированную систему непрерывной подачи для направления в рабочую камеру солнечной печи. Данная система была специально спроектирована для повышения производительности.

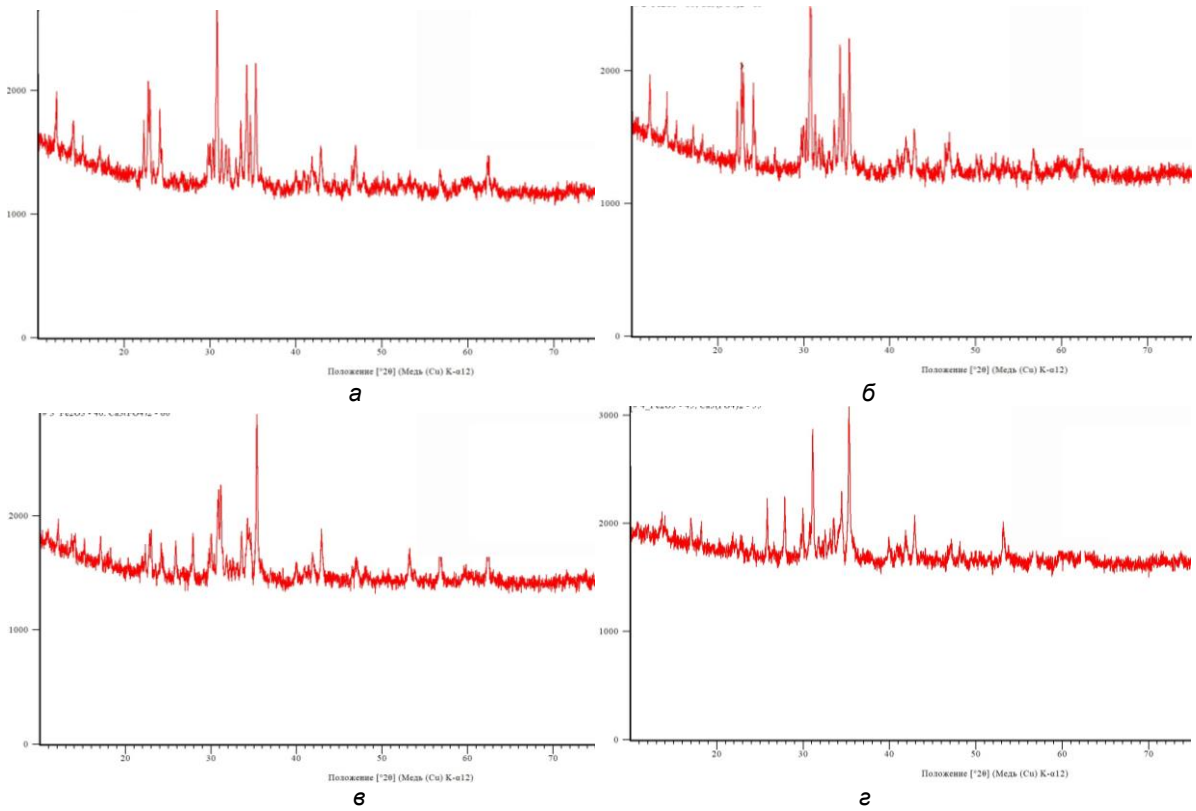
Спекание феррита проводилось с использованием Большой Солнечной Печи мощностью 1 МВт. С помощью гелиостатного поля и параболоидного концентратора солнечные лучи направлялись в рабочую камеру, расположенную в фокусе. Плотность лучистого потока в фокусе регулировалась в диапазоне W = 50-200 Вт/см^2, что позволило нагревать образцы до температур 1500-2167°C за короткий промежуток времени [13-15]. После плавки образцы быстро охлаждали водой. Скорость охлаждения достигала 1000°C/сек.

Характеристики синтезированных образцов исследовались общепринятыми физическими методами. Для определения фазового состава методом рентгенструктурного анализа (XRD) использован дифрактометр Shimadzu XRD-6100 с использованием CuK -излучения. Параметры решетки определялись методом Ритвельда.

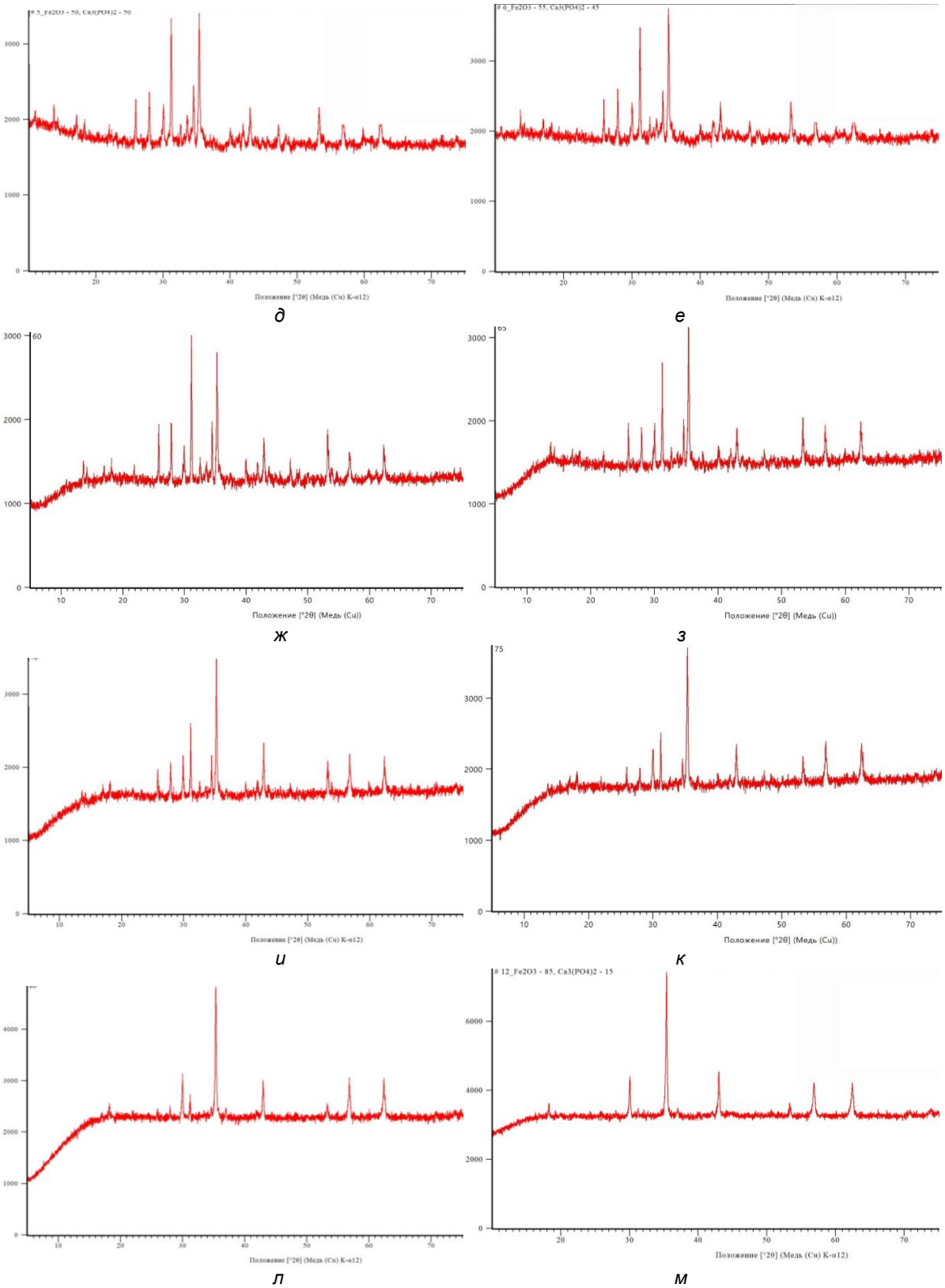
Сканирующая электронная микроскопия (SEM) применялась для изучения морфологии образцов и размера зерен. Работы выполнены на микроскопе JSM-IT200 (JEOL). Путем цифровой обработки SEM-изображений оценивались плотность и пористость керамики. Удельное электрическое сопротивление измерялось двухзондовым методом. Значения намагниченности насыщения получены с помощью вибрационного магнетометра. Температура Кюри определялась на основе температурной зависимости магнитной проницаемости.

Результаты

Результаты рентгеноструктурного исследования для всех полученных составов образцов представлены на рисунке 1.



а *б* *в* *г*

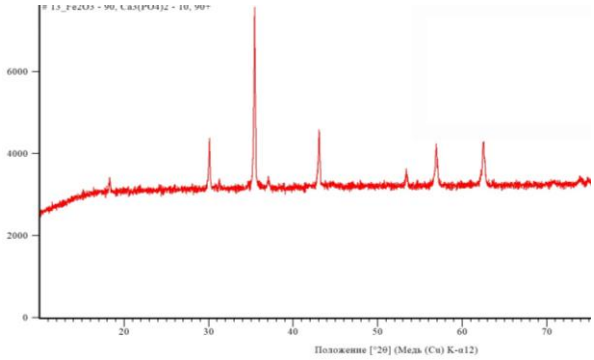


д *е*

ж *з*

и *к*

л *м*



н

компонентный состав керамики в соответствие с таблицей 1:
а – 1; ***б*** – 2; ***в*** – 3; ***г*** – 4; ***д*** – 5; ***е*** – 6; ***ж*** – 7; ***з*** – 8; ***и*** – 9; ***к*** – 10; ***л*** – 11; ***м*** – 12; ***н*** – 13.

Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы двухкомпонентных составов системы $Ca_3(PO_4)_2$–Fe_2O_3, синтезированных в БСП

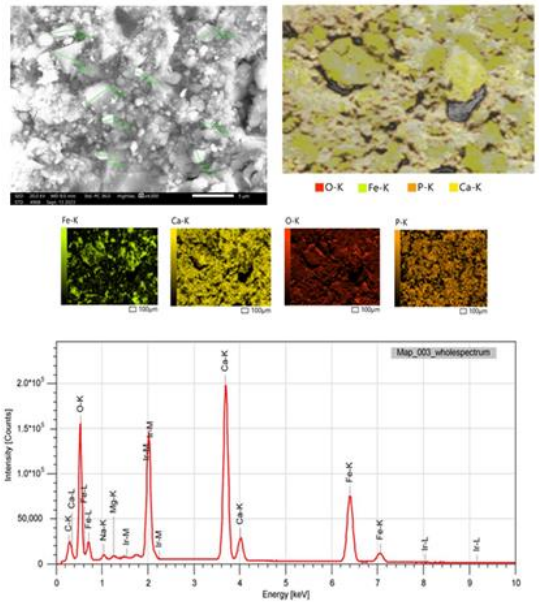
Анализ представленных дифрактограмм показал, что все составы являются многофазными. Основная часть образцов состоит из фазы магнетита Fe_3O_4, при этом в некоторых составах также присутствуют метастабильные фазы. На графиках отчетливо проявляется наиболее интенсивный дифракционный пик, характерный для фазы магнетита при угле 2θ = 35.5°. Четкость пиков становится более выраженной с увеличением содержания оксида железа (III) —Fe_2O_3 в составах. Данные пики полностью соответствуют стандартной картотеке 01-089-0950, что подтверждает формирование структуры шпинели с кубической симметрией в исследуемых образцах.

В таблице 2 приведены все составы системы $Ca_3(PO_4)_2$–Fe_2O_3, синтезированные в БСП, и их фазовый состав.

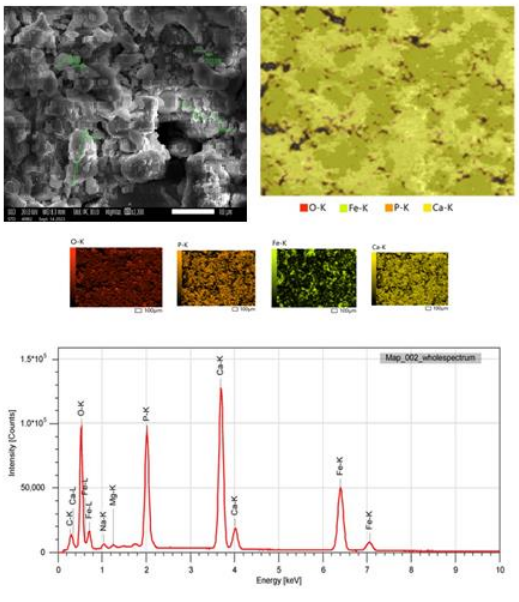
Таблица 2 - Фазовый состав соединений системы $Ca_3(PO_4)_2$–Fe_2O_3, синтезированных в БСП.

№	Состав, масс. %		Фазовый состав
	$Ca_3(PO_4)_2$	Fe_2O_3	
1	70	30	$FeFe_2O_4$+$CaFe_3O_5$+$Ca_2Fe_2O_5$+$Ca_3(PO_4)_2$
2	65	35	$FeFe_2O_4$+$CaFe_3O_5$+$FePO_4$+$Ca_3(PO_4)_2$+Fe_2O_3+$Ca_2Fe_2O_5$
3	60	40	$FeFe_2O_4$+$Ca_3(PO_4)_2$+$FePO_4$+Fe_2O_3+$CaFe_3O_5$
4	55	45	$FeFe_2O_4$+$Ca_3(PO_4)_2$
5	50	50	$Ca_{19}Fe_2(PO_4)_{14}$+$FeFe_2O_4$+$CaFe_2O_4$+$Ca_2Fe_2O_5$
6	45	55	$FeFe_2O_4$+$Ca_3(PO_4)_2$+$CaFeO_3$+Fe_2O_3
7	40	60	$FeFe_2O_4$+$Ca_2Fe_2O_5$+$FePO_4$+$FePO_3$+$Ca_3(PO_4)_2$
8	35	65	$FeFe_2O_4$+$Ca_{9.333}Fe_{1.167}(PO_4)_7$+$Fe_2PO_5$
9	30	70	$FeFe_2O_4$+$Ca_{19}Fe_2(PO_4)_{14}$+$Ca_2Fe_{15.50}O_{25}$
10	25	75	$FeFe_2O_4$+$Ca_{28.2}Fe_{3.2}(PO_4)_{21}O_{0.5}$+$CaFe_2O_4$
11	20	80	$FeFe_2O_4$+$Ca_{28.2}Fe_{3.2}(PO_4)_{21}O_{0.5}$+$Ca_4Fe_9O_{17}$+$Ca_9Fe(PO_4)_7$
12	15	85	$FeFe_2O_4$+$FePO_4$+$Ca_9Fe(PO_4)_7$
13	10	90	$FeFe_2O_4$+ $FePO_4$+ $Ca_9Fe(PO_4)_7$

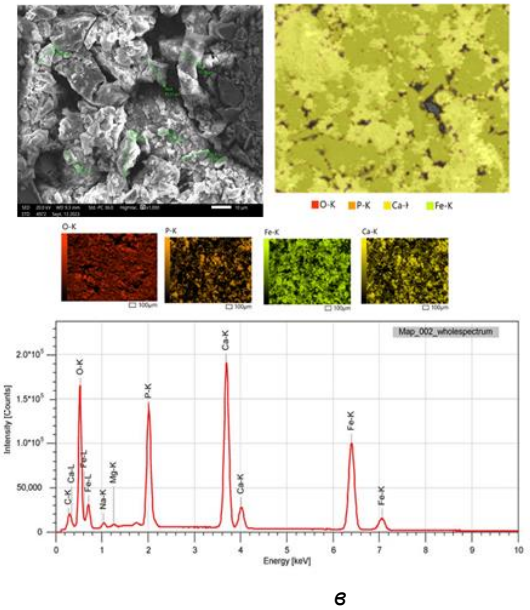
Узкая и острая форма дифракционных пиков свидетельствует о высокой степени кристалличности синтезированного материала и низком содержании дефектов кристаллической решетки. Можно отметить, что, несмотря на высокую степень кристалличности, характеризующуюся острыми пиками при больших углах, состояние фона в области до 20° подтверждает наличие определенного количества аморфных фаз в материале.


O-K Fe-K P-K Ca-K
Fe-K
Ca-K
O-K
P-K
Map_003_wholespectrum
Intensity [Counts]
Energy [keV]
C-K Ca-L Fe-L Fe-L Na-K Mg-K Ir-M Ir-M Ir-M Ca-K Ca-K Fe-K Fe-K Ir-L Ir-L

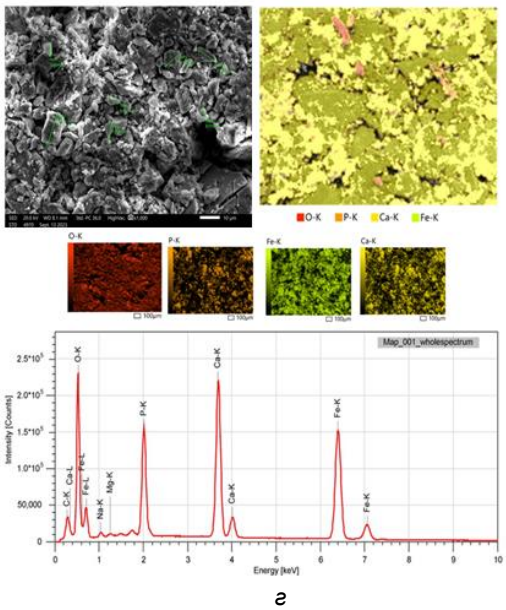
а


O-K Fe-K P-K Ca-K
O-K
P-K
Fe-K
Ca-K
Map_002_wholespectrum
Intensity [Counts]
Energy [keV]
C-K Ca-L Fe-L Fe-L Na-K Mg-K O-K P-K Ca-K Ca-K Fe-K Fe-K

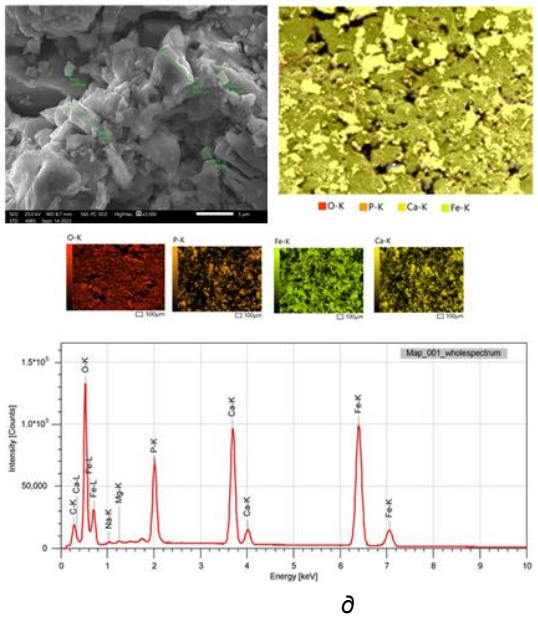
б


O-K P-K Ca-K Fe-K
O-K
P-K
Fe-K
Ca-K
Map_002_wholespectrum
Intensity [Counts]
Energy [keV]
C-K Ca-L Fe-L Fe-L Na-K Mg-K O-K P-K Ca-K Fe-K Fe-K

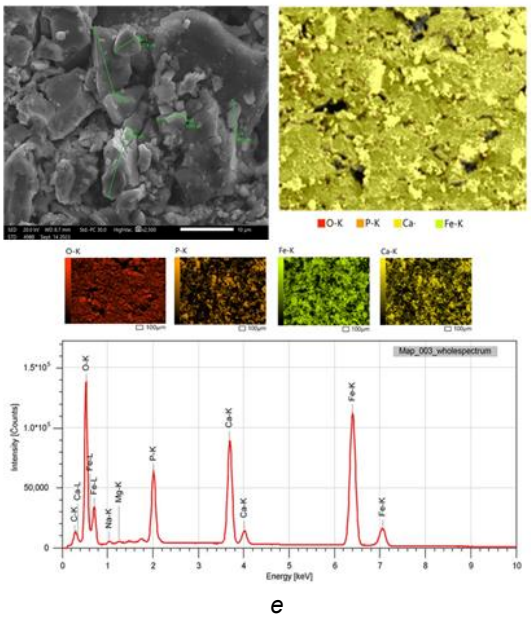
в


O-K P-K Ca-K Fe-K
O-K
P-K
Fe-K
Ca-K
Map_001_wholespectrum
Intensity [Counts]
Energy [keV]
C-K Ca-L Fe-L Fe-L Na-K Mg-K O-K P-K Ca-K Ca-K Fe-K Fe-K

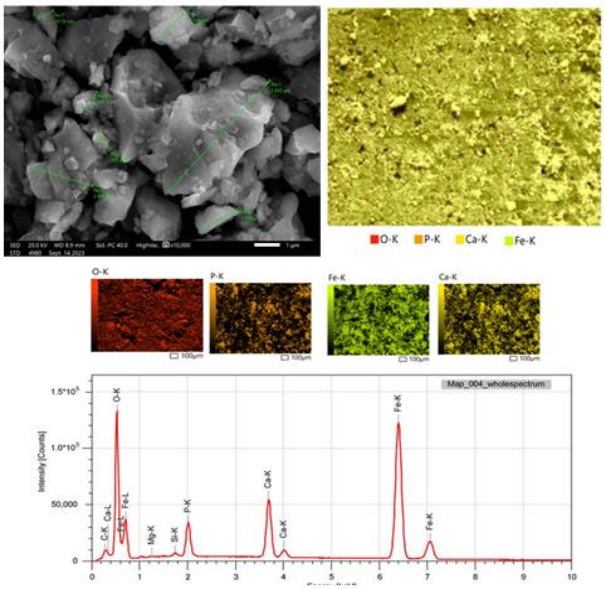
г


O-K P-K Ca-K Fe-K
O-K
P-K
Fe-K
Ca-K
Map_001_wholespectrum
Intensity [Counts]
Energy [keV]
C-K Ca-L Fe-L Fe-L Na-K Mg-K O-K P-K Ca-K Ca-K Fe-K Fe-K

д


O-K P-K Ca- Fe-K
O-K
P-K
Fe-K
Ca-K
Map_003_wholespectrum
Intensity [Counts]
Energy [keV]
C-K Ca-L Fe-L Fe-L Na-K Mg-K O-K P-K Ca-K Ca-K Fe-K Fe-K

е



ж

компонентный состав керамики в соответствие с таблицей 1:
а – 5; ***б*** – 6; ***в*** – 7; ***г*** – 8; ***д*** – 9; ***е*** – 10; ***ж*** – 11.

Рисунок 2 – СЭМ-изображения двухкомпонентных составов системы Ca3(PO4)2–Fe2O3, синтезированных в БСП

Для изучения морфологических особенностей и определения размеров частиц синтезированных порошков системы $Ca_3(PO_4)_2$–Fe_2O_3 был проведён анализ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для предотвращения накопления электрического заряда и получения четкого изображения на поверхность образцов в условиях вакуума было нанесено углеродное напыление. Полученные микрофотографии анализировались в различных масштабах, а средний размер частиц был рассчитан с использованием статистических методов. Ниже (рисунок 2) представлены СЭМ-изображения образцов различных составов.

На снимках видно, что структура образцов системы $Ca_3(PO_4)_2$–Fe_2O_3 представлена в основном кристаллитами с четкой огранкой. Наряду с ними зафиксированы единичные включения сферических частиц. Поверхность частиц гладкая и имеет четкие границы, что подтверждает высокую степень кристалличности материала. При этом в некоторых образцах наряду с кристаллизованными частицами присутствуют аморфные области, не имеющие четкой морфологической формы. Данные области проявляются в виде неупорядоченных агрегатов, покрывающих поверхность кристаллических частиц. Это состояние полностью согласуется с повышением фона (аморфностью), наблюдаемым при малых углах в ходе рентгенофазового анализа.

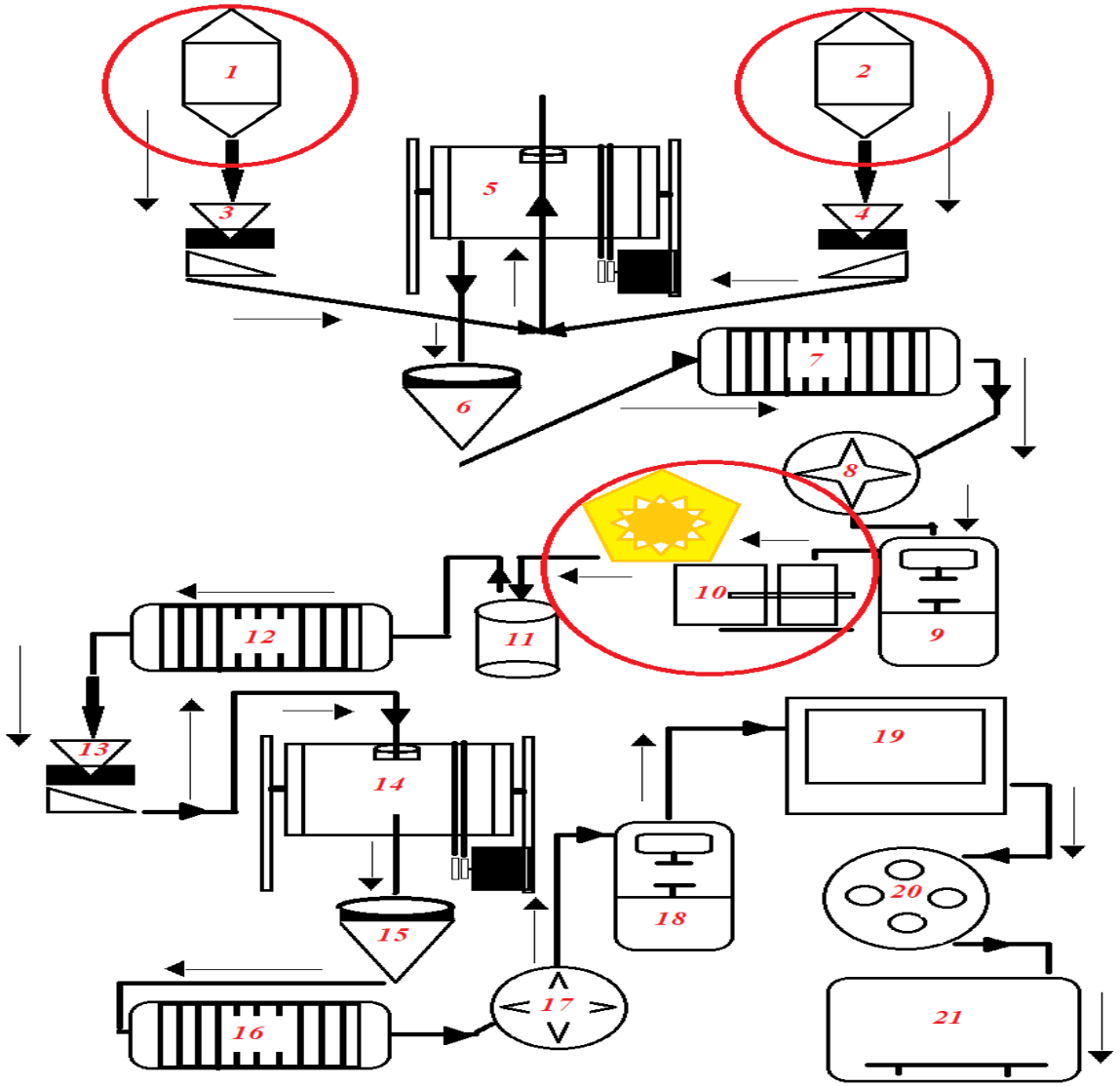
Как видно из микрофотографий, частицы обладают значительной дисперсией по размерам. Их средний размер варьируется в диапазоне от 3 мкм до 6 мкм.

В синтезированных образцах наблюдаются агрегаты, образованные в результате взаимодействия частиц друг с другом. Также наличие микропор между частицами влияет на общую удельную поверхность материала. Данное обстоятельство создает благоприятные условия для последующего спекания порошков в керамическое состояние.

Обращает на себя внимание тот факт, что при изменении состава на СЭМ-изображениях присутствуют частицы с несколькими типами морфологии. Более крупные частицы с четко выраженными гранями относятся к сформированной фазе магнетита — Fe_3O_4 (кубической), в то время как частицы других форм принадлежат иным фазам. Этот вывод полностью согласуется с результатами рентгенофазового анализа, приведенными выше.

При изучении электрофизических свойств синтезированных образцов двухзондовым методом была подтверждена высокая диэлектрическая изолирующая способность материала. Вследствие полного формирования кристаллической решетки фазы магнетита, а также присутствия других фаз, наблюдалось повышение удельного электрического сопротивления до высоких значений. Магнитные характеристики материалов оценивались на основе вибромагнитометрического анализа, в ходе которого была выявлена прямая зависимость значений удельной намагниченности (Ms) от фазового состава. Определенная по температурной зависимости магнитной проницаемости температура Кюри продемонстрировала высокую термическую стабильность материала и сохранение магнитного порядка даже при критических температурах. На основании совокупности физико-химических свойств оптимальным был выбран состав №10, состоящий из 25 масс.%$Ca_3(PO_4)_2$ и 75 масс.%Fe_2O_3. Для этого состава удельная намагниченность (Ms) составляет 105 А·м²/кг, удельное электрическое сопротивление —3.4·10^9 Ом·м, а температура Кюри — 467℃. Такие свойства связаны с наличием метастабильной фазы в выбранном составе.

Разработанная технологическая схема получения керамических магнитных материалов в БСП представлена на рисунке 3.



1, 2 – бункеры исходных компонентов; 3, 4, 13 – весы; 5, 14 – мельница; 6, 15 – вибрационное сито; 7, 12, 16 – сушильный шкаф; 8, 17 – увлажнитель; 9, 18 – пресс для формообразования; 10 – подача брикетов для плавления на солнечной печи; 11 – ёмкость для воды; 19 – туннельная печь; 20 – шлифовка и контроль качества; 21 – склад готовой продукции

Рисунок 3 - Технологическая схема получения керамических магнитных материалов в БСП

На основе результатов экспериментальных исследований разработана технология, определяющая оптимальные параметры измельчения в шаровой мельнице на двух стадиях: при подготовке исходных компонентов и после завершения синтеза.

Согласно технологической схеме получения керамических магнитных материалов в БСП, компоненты, предварительно помещенные в бункеры, взвешиваются на весах и через систему подачи направляются в шаровую мельницу. Затем смесь проходит через вибрационное сито №008, подается в сушилку и высушивается. Высушенная масса увлажняется в увлажнителе до 5-8 % (с добавлением ПВС), после чего с помощью прессового оборудования и пресс-формы формуется в брикеты. Сформованная масса помещается в БСП. Затем в БСП осуществляется плавление при температуре от 1520 ℃, а расплавленная масса охлаждается водой со скоростью 1000℃/сек, после чего высушивается, взвешивается и направляется в шаровую мельницу. Измельченная масса просеивается через вибрационное сито №0045, подается в сушилку и высушивается. Готовая тонкомолотая керамическая магнитная масса формируется, проходит контроль качества и отправляется на склад.

Заключение

По результатам проведенных научных исследований впервые была выявлена и экспериментально доказана возможность производства керамических магнитных материалов на основе двухкомпонентной системы $Ca_3(PO_4)_2$–Fe_2O_3 с использованием Большой Солнечной Печи. В результате исследований определен оптимальный состав керамики, состоящий из 25 масс.%$Ca_3(PO_4)_2$ и 75 масс.%Fe_2O_3. Результаты магнитных измерений для этого состава показали высокую удельную намагниченность и узкую петлю гистерезиса, характерную для магнитомягких материалов. Удельная намагниченность (Ms) составляет 105 А·м²/кг, температура Кюри – 467℃. Установлено, что образцы обладают рекордно высоким удельным электрическим сопротивлением ($3.4 \cdot 10^9$Ом·м), что минимизирует потери на вихревые токи.

Полученный керамический магнитный материал может найти применение в высокочастотной (ВЧ) технике, в частности, для создания магнитных сердечников с низкими потерями энергии и сенсоров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Lakiza S.M., Lopato L.M. Metastable phases in oxide systems // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2006. – Vol. 45. – P. 234–242.

2. R. Alexandre, L.G.Maria, C.S. Maria 2007 Effect of Mn substitution on the microstructure and magnetic properties of $Ni_{0.50-x}Zn_{0.50-x}Mn_{2x}Fe_2O_4$ ferrite prepared by the citrate–nitrate precursor method // Materials Chemistry and Physics 105 p 223-229.

3. J. Azadmanjiri 2008 Structural and electromagnetic properties of Ni–Zn ferrites prepared by sol–gel combustion method // Materials Chemistry and Physics 109 p 109-112.

4. S. Monica, L. Diamandescua, R. Peelamedub and R. Royb 2004 Structural and magnetic properties of NiZn ferrites prepared by microwave sintering // Journal of Magnetism and Magnetic Materials p 195–201.

5. S.J. Azhagushanmugama, N.Suriyanarayanan and R. Jayaprakash 2013 Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni(0.6)Zn(0.4)Fe2O4 spinel ferrite magnetic material // Physics Procedia 49 p 44–48.

6. S.Hua, Z.Huaiwu, T.Xiaoli, J.Yulan and L.Yingli 2007 Effects of composition and sintering temperature on properties of NiZn and NiCuZn ferrites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 p 17–21.

7. H. Jun and Y. Mi 2005 Preparation of high-permeability NiCuZn ferrite // Journal of Zhejiang University Science 6 p 580-583.

8. G.K. Jae 2004 Studies of the Magnetic Properties of Ni-Zn-Cu Ferrite and its Synthesis by Using Metal Nitrate Salts // Journal of the Korean Physical Society 44 p 1504-1508.

9. Барсуков В.П., Захидов Р.А., Саидов С.С. Солнечные печи и их применение в материаловедении // Прикладная солнечая энергия. – 2015. – Т. 51. – № 2. – С. 65–72.

10. Закидов Р.А., Абдуллаев А.Ан. Высокотемпературные процессы в Большой солнечной печи Узбекистана // Журнал материаловедения. – 2013. – Т. 48. – С. 1234–1241.

11. Saidov S.S., Rakhimov R.R. Synthesis of ceramic materials using concentrated solar energy // Applied Solar Energy. – 2017. – Vol. 53. – № 4. – P. 280–286.

12. Ж.З.Шерматов, М.С.Пайзуллаханов, Ш.Р.Нурматов. Титанаты бария и стронция, синтезированные в поле концентрированной световой энергии // Стекло и керамика. –2013. М. №9. –С. 14-16.

13. M.S.Paizullakhanov, O.R.Parpiev, E.Z.Nodirmatov, Zh.Z.Shermatov, O.T. Razhamatov, G.Sh.Karimova, M.M.Sulaimanov, F.N.Ernazarov. Pyroxene material melted in a solar furnace // Applied Solar Energy. Том 57. –2021. №6. –С. 552-558.

14. M.S. Payzullakhanov, O.R. Parpiev, N.R. Avezova, Zh.Z. Shermatov. Hydrogen storage in porous ceramic materials of aluminosilicate composition // Applied Solar Energy. Том 58. –2022. №5. –С. 722-724.

References

1. Lakiza S.M., Lopato L.M. Metastable phases in oxide systems // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2006. – Vol. 45. – P. 234–242.

2. R. Alexandre, L.G.Maria, C.S. Maria 2007 Effect of Mn substitution on the microstructure and magnetic properties of Ni0.50−xZn0.50−xMn2xFe2O4 ferrite prepared by the citrate–nitrate precursor method // Materials Chemistry and Physics 105 p 223-229.

3. J. Azadmanjiri 2008 Structural and electromagnetic properties of Ni–Zn ferrites prepared by sol–gel combustion method // Materials Chemistry and Physics 109 p 109-112.

4. S. Monica, L. Diamandescua, R. Peelamedub and R. Royb 2004 Structural and magnetic properties of NiZn ferrites prepared by microwave sintering // Journal of Magnetism and Magnetic Materials p 195–201.

5. S.J. Azhagushanmugama, N.Suriyanarayanan and R. Jayaprakash 2013 Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni(0.6)Zn(0.4)Fe2O4 spinel ferrite magnetic material // Physics Procedia 49 p 44–48.

6. S.Hua, Z.Huaiwu, T.Xiaoli, J.Yulan and L.Yingli 2007 Effects of composition and sintering temperature on properties of NiZn and NiCuZn ferrites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 p 17–21.

7. H. Jun and Y. Mi 2005 Preparation of high-permeability NiCuZn ferrite // Journal of Zhejiang University Science 6 p 580-583.

8. G.K. Jae 2004 Studies of the Magnetic Properties of Ni-Zn-Cu Ferrite and its Synthesis by Using Metal Nitrate Salts // Journal of the Korean Physical Society 44 p 1504-1508.

9. Barsukov V.P., Zahidov R.A., Saidov S.S. Solnechnye pechi i ih primenenie v materialovedenii // Prikladnaya solnechaya energiya. – 2015. – T. 51. – № 2. – S. 65–72. (in Russian).

10. Zakidov R.A., Abdullaev A.An. Vysokotemperaturnye processy v Bol'shoj solnechnoj pechi Uzbekistana // ZHurnal materialovedeniya. – 2013. – T. 48. – S. 1234–1241. (in Russian).

11. Saidov S.S., Rakhimov R.R. Synthesis of ceramic materials using concentrated solar energy // Applied Solar Energy. – 2017. – Vol. 53. – № 4. – P. 280–286.

12. ZH.Z.SHermatov, M.S.Pajzullahanov, SH.R.Nurmatov. Titanaty bariya i stronciya, sintezirovannye v pole koncentrirovannoj svetovoj energii // Steklo i keramika. –2013. M. №9. –S. 14-16.(in Russian).

13. M.S.Paizullakhanov, O.R.Parpiev, E.Z.Nodirmatov, Zh.Z.Shermatov, O.T. Razhamatov, G.Sh.Karimova, M.M.Sulaimanov, F.N.Ernazarov. Pyroxene material melted in a solar furnace // Applied Solar Energy. Том 57. –2021. №6. –С. 552-558.

14. M.S. Payzullakhanov, O.R. Parpiev, N.R. Avezova, Zh.Z. Shermatov. Hydrogen storage in porous ceramic materials of aluminosilicate composition // Applied Solar Energy. Том 58. – 2022. №5. – С. 722-724.

Глава поступила в редакцию 26.03.2026

Глава 29 РАЗРАБОТКА СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ, ОПТИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОЛЬШИХ СОЛНЕЧНЫХ УСТАНОВОК

Шерматов Ж.З.*, Акбаров Р.Ю., Ражаматов О.Т., Окунев В.В.
Институт Материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан
**j.shermatov@imssolar.uz*

Использование возобновляемых источников энергии (ВИЭ), в частности солнечной, является актуальной задачей из-за истощения невозобновляемых ресурсов, выбросов CO_2 и неравномерности природных условий. Для эффективного применения солнечной энергии необходимы системы концентраторов и коллекторов. Ключевую роль в них играют криволинейные оптические поверхности (зеркала, линзы), которые фокусируют излучение. Высокая точность изготовления таких поверхностей критична, так как отклонения от геометрии снижают коэффициент отражения и общую эффективность солнечных установок.

Ключевые слова: Большая Солнечная Печь, концентратор, гелиостат, плотность потока, фокальное пятно, радиация, параболоид, возобновляемые источники энергии.

DEVELOPMENT OF MODERN METHODS OF MEASUREMENT AND CONTROL OF GEOMETRIC, OPTICAL AND ENERGY CHARACTERISTICS OF LARGE SOLAR INSTALLATIONS

Shermatov J.Z.*, Akbarov R.Y., Rajamatov O.T., Okunev V.V.
[1]Institute of Material Science of Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan
**shermatov-82@bk.ru*

The use of renewable energy sources (RES), particularly solar energy, is a pressing issue due to the depletion of non-renewable resources, persistent CO_2 levels, and uneven environmental conditions. Efficient solar energy utilization requires concentrator and collector systems. Curved optical surfaces (mirrors, lenses) that focus radiation play a key role in these systems. High precision manufacturing of such surfaces is critical, as deviations from these values reduce the reflectivity and efficiency of solar systems.

Keywords: Large Solar Furnace, concentrator, heliostat, flux density, focal spot, radiation, paraboloid, renewable energy sources.

Введение

В настоящее время использование возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и генерация «зеленной» энергии являются актуальными задачами. Такая ситуация обусловлена многими объективными факторами, основными из которых являются: истощение не возобновляемых энергетических ресурсов Земли, колоссальный выброс углекислого газа в атмосферу, неравномерное распределение ископаемых ресурсов энергии и разные природные географо-климатические условия стран мира (например, количество солнечных дней или наличие рек), политико-экономическая конъюнктура и другие. Поэтому интенсивный переход к использованию возобновляемых источников энергии является важным этапом развития мировой энергетики. Одним из таких источников является солнце. Для использования энергии солнца применяют систему концентраторов и коллекторов. Концентраторы — устройства, предназначенные для увеличения интенсивности солнечного излучения, которое направляется на солнечные коллекторы – сборщики энергии. Это достигается благодаря использованию **отражающих поверхностей,** которые фокусируют солнечный свет на небольшой площади. Такие системы играют ключевую роль в **концентрированной солнечной**

энергетике (CSP), где высокие температуры и концентрация солнечной энергии используются для выработки электроэнергии. Разработка эффективных и долговечных отражающих поверхностей — важнейший аспект для повышения КПД солнечных концентраторов. Криволинейные оптические поверхности играют ключевую роль в солнечных установках, особенно в **концентрированной солнечной энергетике** (CSP). Они используются для фокусировки солнечного излучения на небольшой площади, что позволяет значительно повысить эффективность системы. Такие поверхности, как зеркала и линзы, должны быть выполнены с высокой точностью, поскольку малейшие отклонения от идеальной геометрии могут существенно снизить коэффициент отражения и, как следствие, эффективность солнечной установки.

Для крупных солнечных установок, где размеры отражающих поверхностей могут достигать десятков метров в диаметре, задача формирования криволинейных оптических поверхностей становится особенно сложной. В этой статье рассмотрим методы, применяемые для высокоточного формирования таких поверхностей, а также вызовы и перспективы развития этой области.

Важным вопросом является анализ полученного распределения солнечной энергии в коллекторе. По анализу распределения можно судить о состоянии юстировки системы, о точности системы автоматического слежения гелиостатов, о суммарном коэффициенте отражения зеркал, так как распределение плотности энергии носить информацию обо всех влияющих факторах. Определение величины влияния конкретных эксплуатационных факторов на распределение плотности энергии является предметом отдельного рассмотрения. Здесь рассматривается вопрос определения мощности энергии по всему распределению и по отдельным зонам (кругам). Эта величина является важным эксплуатационным параметром. Сравнение мощностей энергии, приходящие в разные зоны, с расчетными данными наглядно показывает состояние солнечной печи.

В настоящей научной работе также представлены предварительные результаты использования Системы Технического Зрения (СТЗ) для анализа и контроля геометрических характеристик оптической поверхности стекол и приготовленных из них зеркал - фацет концентратора Большой Солнечной Печи (БСП), а также результаты исследований по усовершенствованию процесса формообразования фацет.

Одним из перспективных направлений использования солнечной энергии является гелиоматериаловедение. Как известно, высокотемпературный нагрев солнечным излучением имеет ряд преимуществ. К ним относится отсутствие загрязнения синтезируемых материалов, безынерционный нагрев, возможность контроля скорости изменения температуры, широкий спектр солнечного излучения. В настоящее время высокотемпературные солнечные технологии широко используются во многих прикладных областях науки и техники. Можно сказать, что концентрированная солнечная энергия является важным компонентом в арсенале методов синтеза материалов с комплексом заданных свойств.

Важными характеристиками технологических процессов, протекающих в БСП являются: мощность, максимальные и средние плотности энергии, равномерность распределения плотности энергии, размер фокального пятна, характер распределения плотности энергии и его изменение по времени, длительность процесса, скорость включения и выключения режимов.

Характерным недостатком солнечных концентраторов, в частности БСП, является непостоянство характеристик фокального пятна по времени. Это связано, с одной стороны с временным изменением значения прямой солнечной радиации и, с другой стороны, состоянием оптических и механических элементов БСП, то есть состоянием юстировки зеркал, угловых неточностей светоотражающих зеркал, коэффициентами отражения зеркал, состоянием солнечных датчиков.

В последние годы в республике Узбекистан уделяется особое внимание вопросам использования альтернативных источников энергии. В области высокотемпературных солнечных технологий учеными Республики достигнуты значительные результаты. На БСП за прошедшие годы разработано и синтезировано

более 150 составов оксидных материалов, обладающих оригинальными свойствами и являющихся основой функциональной, конструкционной и высокоогнеупорной керамики и изучены их теплофизические и другие характеристики. Можно сказать, что БСП является уникальным инструментом для проведения полномасштабных исследований в области высокотемпературных процессов, то есть по синтезу и термообработке материалов и изучению их свойств.

БСП представляет собой сложный оптико-механический комплекс с автоматическими системами управления, состоящий из гелиостатного поля и параболоидного концентратора, которые формируют в фокальной зоне концентратора лучистый поток высокой плотности.

Важным вопросом является анализ полученного распределения. По анализу распределения можно судить о состоянии юстировки системы, о точности системы автоматического слежения гелиостатов, о суммарном коэффициенте отражения зеркал, так как распределение плотности энергии носить информацию обо всех влияющих факторах. Определение величину влияния конкретных эксплуатационных факторов на распределение плотности энергии является предметом отдельного рассмотрения. Здесь рассматривается вопрос определения мощности энергии по всему распределению и по отдельным зонам (кругам). Эта величина является важным эксплуатационным параметром. Сравнение мощностей энергии, приходящие в разные зоны, с расчетными данными наглядно показывает состояние солнечной печи [1].

В настоящем пункте представлены предварительные результаты использования Системы Технического Зрения (СТЗ) для анализа и контроля геометрических характеристик оптической поверхности стекол и приготовленных из них зеркал - фацет концентратора БСП, а также результаты исследований по усовершенствованию процесса формообразования фацет.

Криволинейные поверхности используются в различных типах солнечных концентраторов, таких как:

1. **Параболические зеркала** — форма параболоида позволяет эффективно фокусировать солнечные лучи в одной точке. Это стандартная конфигурация для концентрированных солнечных тепловых установок (CSP).
2. **Цилиндрические зеркала** — используются в линейных солнечных установках, где зеркала фокусируют свет вдоль линии, а не в точке.
3. **Геометрии с множественными фасетами** — зеркала, состоящие из нескольких небольших отражающих сегментов, которые формируют более сложные криволинейные поверхности, используемые для точной фокусировки в многосолнечных системах.

Точные криволинейные формы необходимы для обеспечения оптимальной фокусировки и минимизации потерь солнечной энергии. Даже небольшие отклонения могут привести к значительным потерям в выходной мощности [2].

Методы формирования криволинейных оптических поверхностей

Для создания высокоточных криволинейных отражающих поверхностей используется несколько современных методов, каждый из которых имеет свои особенности и области применения.

1. **Технологии термического и механического формования**

Для крупных солнечных установок применяются методы **термического формования** и **механической обработки.** Эти методы особенно подходят для формирования зеркальных поверхностей из металлов и стекла. В этих процессах используется высокая температура для изменения формы материала, после чего поверхность обрабатывается с помощью точных инструментов [3].

Термическое формование — в данном методе материал (например, металл или стекло) нагревается до высокой температуры, после чего он принимает желаемую форму под действием гравитации или давления.

Механическая обработка — после термического формования или непосредственно на готовых заготовках с помощью станков и лазерных установок

производится финишная обработка криволинейных поверхностей с высоким уровнем точности.

2. **Использование числового управления**

Числовое программное управление (CNC) позволяет достичь высочайшей точности при обработке больших зеркал и других крупных оптических поверхностей. CNC-станки могут быть настроены для выполнения сложных операций по фрезеровке, шлифовке и полировке поверхности, а также для формирования точных кривых [4].

Этот метод подходит для формирования как простых, так и более сложных геометрий (например, параболических или гиперболических поверхностей). Важное преимущество CNC — возможность многократных проверок и регулировки точности во время процесса.

3. **Химическое и лазерное полирование**

Для получения еще более высокой точности на уже сформированных криволинейных поверхностях применяется **лазерное полирование и химическое полирование.** Эти методы используются для доведения зеркальных поверхностей до требуемого уровня гладкости, что критично для минимизации потерь света в солнечных установках.

Химическое полирование — процесс, при котором поверхность материала обрабатывается химическими реагентами, что позволяет достигать чрезвычайной гладкости без значительного механического воздействия [5].

Лазерное полирование — лазерный луч используется для выжигания микроскопических неровностей на поверхности, улучшая её оптические характеристики.

4. **Методы использования гибких и адаптивных зеркал**

В последние годы всё более популярными становятся **гибкие зеркала** и **адаптивные оптические системы,** которые позволяют корректировать криволинейные поверхности в реальном времени с помощью электронных или механических активаторов. Это открывает новые возможности для солнечных установок, где зеркала могут автоматически подстраиваться под изменения положения Солнца или другие внешние факторы.

Эти технологии, включая **механическое вытягивание** или использование **активных матриц** для корректировки кривизны, являются перспективными для крупных солнечных установок, где точность ориентации зеркал критична.

5. **Методы формирования с использованием полимерных материалов**

В последние десятилетия появился интерес к использованию **полимерных материалов** для формирования оптических поверхностей. Это может быть особенно полезно для создания больших и лёгких солнечных зеркал, которые могут быть развернуты и адаптированы к условиям эксплуатации.

Полимерные материалы позволяют создавать более дешевые, лёгкие и гибкие системы, которые могут быть обработаны с помощью методов, таких как **экструзия, литье и вакуумное формование [6].**

Следует отметить, что создание высокоточных криволинейных оптических поверхностей для крупных солнечных установок связано с рядом сложных вызовов:

1. **Высокие требования к точности:** Даже минимальные отклонения от идеальной формы могут существенно снизить КПД солнечного концентратора. Точные измерения и контроль формы — ключевая проблема при массовом производстве больших солнечных зеркал.

2. **Масштабируемость технологий:** Важно не только создать точную поверхность, но и обеспечить возможность масштабирования технологии для производства больших оптических поверхностей с высокой точностью.

3. **Материальные проблемы:** Технологии, используемые для формирования криволинейных зеркал, должны учитывать механические и термические свойства материалов. Высокие температуры, сильное солнечное излучение и переменные погодные условия могут ускорять деградацию материалов.

4. **Стоимость и сложность производства:** Разработка и изготовление больших высокоточных зеркал остаются дорогими. Поэтому важной задачей является

снижение стоимости технологий, что обеспечит более доступное массовое использование солнечной энергии.

В будущем развитие технологий высокоточного формирования криволинейных оптических поверхностей будет связано с:

- **Использованием новых материалов,** таких как композиты, наноматериалы и новые гибкие полимеры, которые могут быть легче, дешевле и более устойчивы к внешним воздействиям;
- **Увеличением автоматизации и роботизации** в процессе производства и установки крупных солнечных систем, что снизит затраты на изготовление и обслуживание;
- **Интеграцией интеллектуальных адаптивных систем,** которые позволят зеркалам и линзам автоматически подстраиваться под изменения условий эксплуатации.

Как известно, зеркальная поверхность концентратора БСП состоит из 10700 небольших зеркал, так называемых из фацет. Каждая фацета имеет свою кривизну. Формирование кривизны осуществляется деформационным способом. При этом используются так называемый профилометр или оптический стенд.

В случае Паркентской Большой Солнечной Печи (БСП, Узбекистан) особую важность приобретает энергетические вклады отдельных гелиостатов в формировании общей фокальной плотности [7]. Для этого необходимо имеет возможность всестороннего анализа энергетических характеристик отдельных гелиостатов. С этой целью разработан программно-аппаратный комплекс для определения энергетических характеристик системы в целом и отдельных гелиостатов.

Рассмотрим метод на примере отдельных гелиостатов. Основным положением метода заключается в оцифровке фокального изображения гелиостата, полученного с помощью цифрового фотоаппарата или видеокамеры. Как известно, изображение фокального пятна снимается в графическом формате и на нем для каждой точки (пикселя) соответствует цветовая компонента RGB (красный, зеленый, голубой). В этом представлении изображения для каждой точки (пикселя) соответствует определенные значения компонентов RGB в диапазоне значений 0-255. Как показывает эксперименты, яркость точки пропорционально значениям RGB. При этом, в качества значения энергетического параметра можно взять усредненные значения компонентов или их произведения. Нами для изображений используется формат BMP. Разработанная программа Energy_View определяет эти компоненты и по ним вычисляет яркость распределений. В программе предположено, что яркость линейно зависит от значения цветовых компонентов [4].

Реализация метода осуществляется на стенде. Стенд состоит из диффузно-отражающего экрана, расположенного на фокальной плоскости солнечной печи, и фотоаппарата (видеокамеры) для снятия фотографии пятна с экрана. Полученные изображения вводятся в память компьютера, и они служат входными данными программы Energy_View.

Интерфейс программы (рис.1) позволяет выводить объемное изображение пятна в условных цветах (цвет пятна меняется в зависимости от яркости изображения) и выводить исходное (фотографическое) изображение пятна, полученного с помощью цифровой фотокамеры.

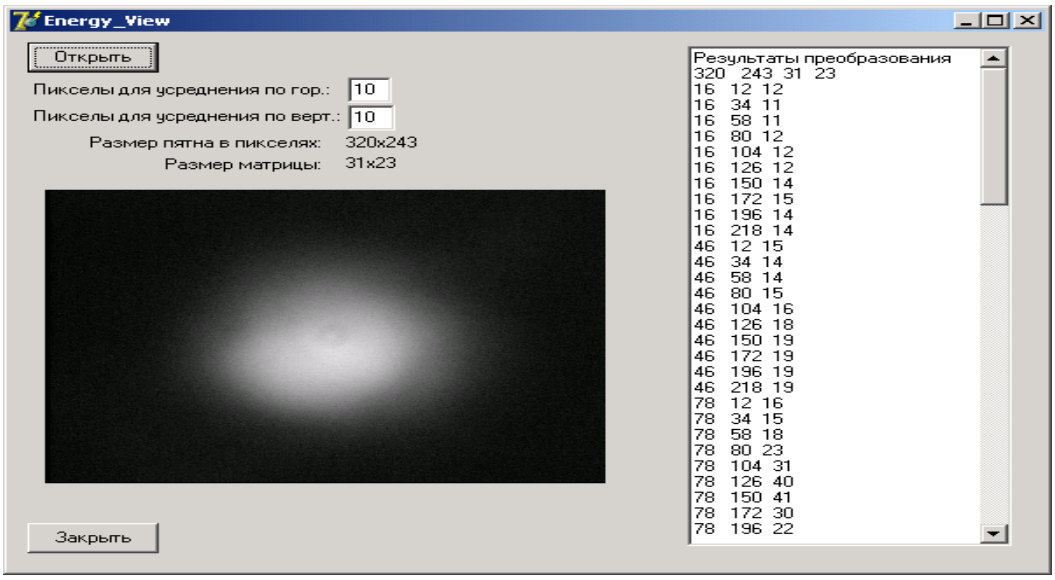


Рисунок 1 – Вид представления основных выходных данных выбранного гелиостата

В этом (рис. 1) окне представлены основные выходные данные. В центре видно изображение фокального пятна. По ней можно судить о размере, яркости и месторасположении пятна. Здесь также можно увидеть размер пятна в пикселях. Так как в изображении очень много пиксельных точек и поэтому получается большой объем данных. Это эквивалентно мелкому координатному шагу (доли мм) распределения плотности энергии. Здесь, не теряя информацию об общем характере пятна, можно произвести усреднение яркости по некоторой области. В программе берется прямоугольная область с заданным размером. Размеры этой области задается в параметрах программы “Пиксели для усреднения по гор.” и “Пиксели для усреднения по вертикали”. Например, цифры 10 и 10 означает, что для одной координаты принимается усреднение яркостей по 100 пиксельным точкам. Теперь можно имеет реальный шаг для распределения плотности пятна (в программе размер матрицы). В левом окне представлено цифровое представление данного распределения. (формат: корд. Х, корд. У, значение).

Отметим, что, осуществив калибровку яркости на абсолютное значение плотности энергии, можно анализировать распределение вкладов гелиостатов в абсолютных величинах.

Калибровку яркости на абсолютное значение плотности энергии проводилась с помощью системы технического зрения (СТЗ).

Таким образом, с помощью данной программы можно определить распределение плотности концентрированной энергии, в случае БСП, от отдельных гелиостатов, полок и от всей системы.

Координатный экран – “сетка Чиколева” имеет размер 100х100 см. Матрица состоит из параллельных и перпендикулярных линий с шагом 2 см и толщиной линий 6 мм. Указанные выше параметры сетки подобраны исходя из разрешающей способности видеокамеры и с учетом изменений формы фацеты от расчетной в зависимости от расстояния между соседними измеряемыми точками. Оптическая ось видеокамеры направлена в центр фацеты, установленной на расстоянии, вычисленному по формуле:

$$L_{ф}=0,5*R_{сф}, \text{ где } R_{сф}=0,3*R_{с}+R_{м}. \quad (1).$$

Сагиттальный - $R_{с}$ и $R_{м}$ - меридиональные радиусы определяется по месту расположению фацеты на концентраторе. Несмотря на то, что параболоид дает максимальную концентрацию энергии по сравнению с другими типами отражателей, изготовлять фацеты параболоидного отражателя с большой поверхностью довольно сложно, так как связано с необходимостью создания различных форм штампов,

изготовляемых вручную с проверкой их по шаблонам. Замена элементов параболоида сферическими элементами позволила бы осуществлять процесс изготовления форм с большой точностью и значительно снизила бы сложность и себестоимость производства. Как было показано нами ранее при небольших размерах фацеты практически не отличается от сферической [6]. Ясно, что при таком расположении камеры и фацеты объектив камеры находиться в фокусе (расчетной) фацеты и в принципе размеры видимого изображения отраженного от фацеты картины на экране должны быть такими как на экране.

С помощью этой установки можно измерить поверхностной неточности плоских стекол до образования зеркальной поверхности, что предотвращает получения фацет с плохими качествами. Для этой цели исследуемое стекло установили на поверхности оптического зеркала с наружным напылением и с поверхностной погрешностью меньше 30”.

Таким образом модернизация “метода сетки” [7] позволяет получить не только качественный анализ отражающих поверхностей, но и количественной оценки, после математической обработки данных. В нашем методе изображение аберрограммы снимается цифровой видеокамерой, которая дает возможность снять характеристики по всей поверхности фацет за короткое промежуток времени и ввести информации в память компьютера для дальнейшей обработки. Аберрограмму можно выводит и на экран компьютера в виде картины для качественного анализа состояния поверхности зеркал.

Деформационный способ формообразования параболоидных концентратор широко используется. В частности, фацеты концентратора БСП формированы таким способом.

Рассмотрим этот способ на примере цельного концентратора.

Обычно габариты высокотемпературных солнечных ЗКС составляют от 1 до 10 м. Таких систем условно называют Малыми Солнечными Печами (МСП). Конкретный размер установки определяется исходя из назначения печи.

Из-за симметрии геометрии параболоида в габаритных расчетах можно рассматривать параболу в плоскости.

Введем декартовую систему координат и условные обозначения, как показано на рисунке 2.

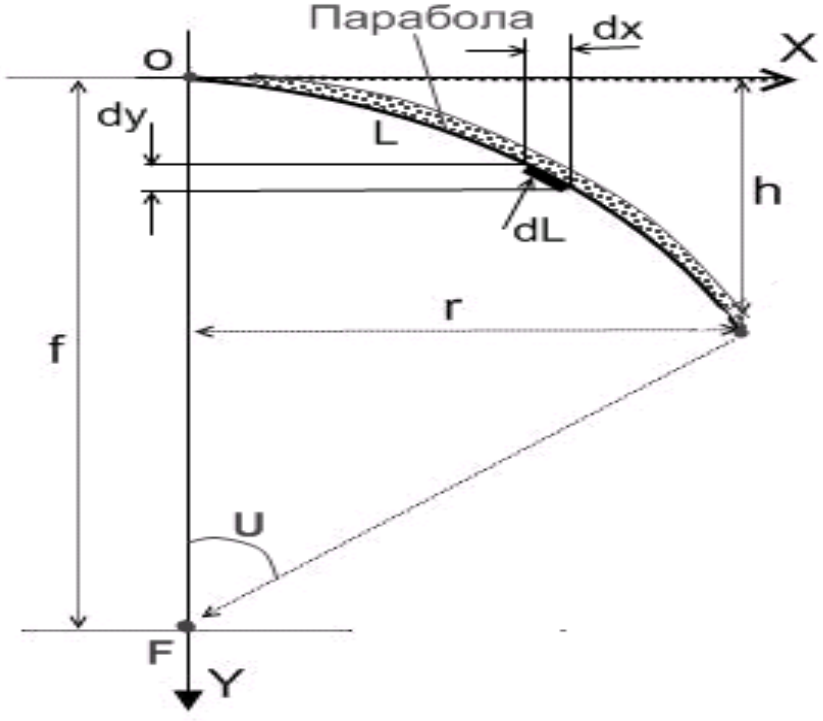


Рисунок 2 – Условные обозначения

Концентратор характеризуется фокальным параметром *p*, углом раскрытия U_m, радиусом ***r*** (диаметром *D*) и высотой *h*. Для однозначного определения геометрии концентратора необходимо два параметра. Обычно концентратор задается фокальным параметром *p* (*p=2f* фокусное расстояние) и углом раскрытия U_m (или диаметром и фокусным расстоянием) [8]. Через них определяется радиус концентратора. Связь между ними следующее

$$r = p\ tg\left(\frac{U_m}{2}\right) \quad (2).$$

Кроме того, очевидно, что:

$$h = \frac{r^2}{2p} = \frac{r^2}{4f} \quad (3).$$

Форма (прогиб) параболы рассчитывается тоже по этой формуле. Имеем следующие общеизвестные формулы:

Размер (радиус) изображения Солнце F_{sun} на фокусе концентратора

$$F_{sun} = f\,(\varphi_{16} + \varphi_z) \quad (4),$$

где φ_{16}=16 угловых минут – угловой размер Солнце, φ_z – ошибки зеркал.

Размер фокального пятна F_{spot}

$$F_{spot} = \frac{F_{sun}}{\cos U_m} \quad (5)$$

Площадь миделя концентратора:

$$S_m = \pi r^2 \quad (6)$$

Входная мощность концентратора (при γ =0 падающие лучи параллельно оптической оси системы):

$$W_1 = E_0 S_m \cos\gamma \quad (7)$$

Выходная мощность печи:

$$W_2 = W_1 \eta R_s \quad (8)$$

где, E_o - прямая солнечная радиация, R_s – коэффициент отражения зеркал, η – коэффициент эффективности миделя концентратора, учитывающий эффекты затенения и блокировки светового потока.

Максимальная плотность энергии E_{max} в фокусе:

$$E_{\max} = \frac{1{,}255 E_0 R_s \sin^2(u_m)}{\varphi_{16}^2} \quad (9)$$

Средняя концентрация энергии:

$$K_{av} = \frac{r^2}{F_{spot}^2} \quad (10)$$

По приведенным данным разработана программа с удобным интерфейсом для расчета, выбора и оптимизации параметров параболоидного концентратора.

После запуска программы и выбора нескольких вариантов габаритов имеем следующий экран. Здесь можно сравнивать геометрическую форму параболы для различных параметров. Имеется выборы для 6 вариантов (u и f), (u и R), (u и h),(f и R), (F и h), (R и h). Задаются солнечная радиация, коэффициент отражения зеркал, средне-квадратичная ошибка зеркал, 2 геометрический параметр. Если надо, отметив соответствующую кнопку, можно рассчитывать распределение облученности и прогиб концентратора. Специальном окошке выводится все параметры концентратора [9].

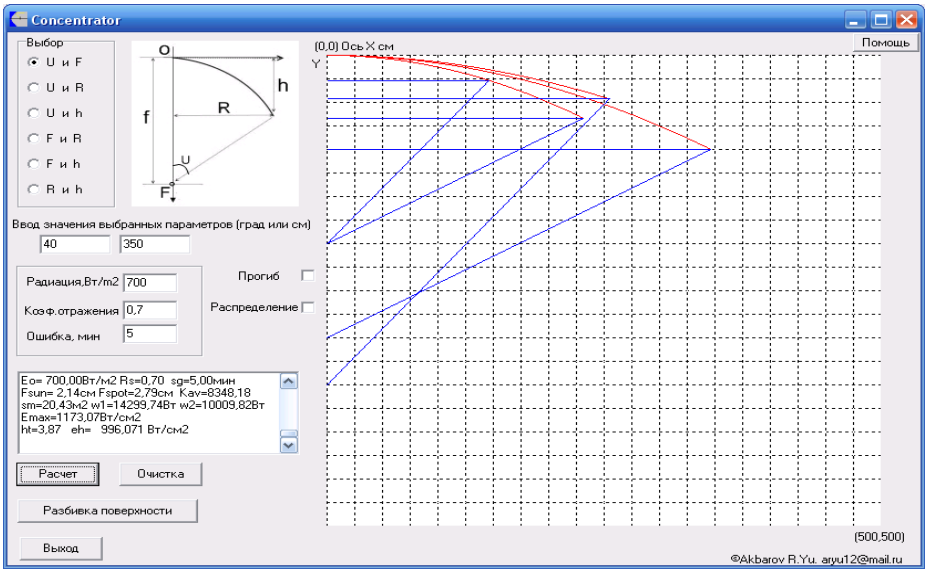


Рисунок 3 – Метод изготовления отражающих поверхностей концентраторов

В гелиотехнической практике существует различные методы изготовления отражающих поверхностей концентраторов. Во многих случаях поверхность разбивается на отдельные элементы, им придается соответствующая геометрическая форма и они устанавливаются на несущий каркас (или на под фацетную раму, потом она на каркас). При установке зеркал предусматривают регулирующий механизм для юстировки фацет. Для формообразования зеркал применяется деформационный способ, метод моллирования, горячая прессовка, склейка отражающих пленок и т.д. Выбор той или иной технология изготовления концентратора зависит от многих факторов – назначение печи, размеры концентратора, требуемая точность отражающей поверхности, весовые и эксплуатационные факторы и др.

Гелиотехникам хорошо известен метод, основанный на точном расчете координат плоского контура отражающей поверхности, имеющей кривизны.

Пусть имеется параболоидный концентратор, и он установлен перпендикулярно на плоскую поверхность вершиной вниз. (рис. 4).

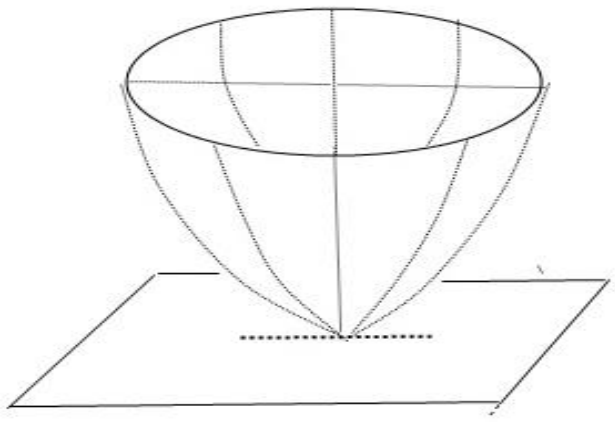


Рисунок 4 – Параболоидный концентратор, и он установлен перпендикулярно на плоскую поверхность вершиной вниз

Если мысленно разбит поверхность на радиальные сектора, и их расплющить на плоскость, то у нас получиться следующий рисунок (рис.5):

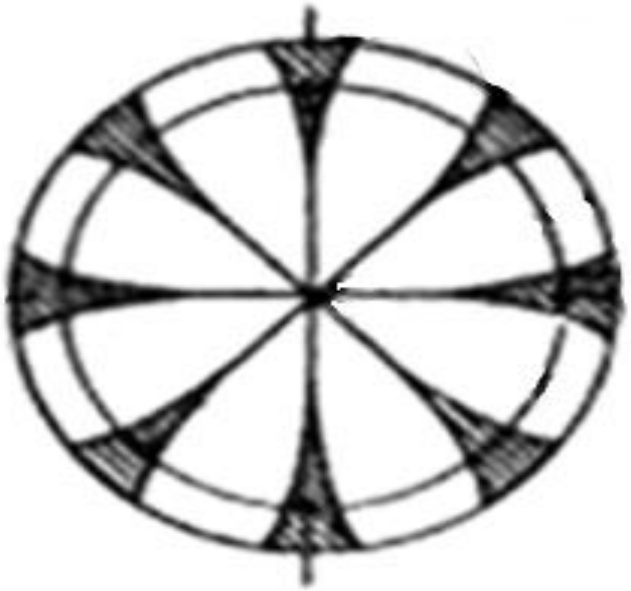


Рисунок 5 – Параболоидный концентратор мысленно разбит поверхность на радиальные сектора

Таким образом, если на круглом листе вырезать окрашенные черные зоны и оставшуюся часть между собой объединить, то у нас получиться параболоид вращения. Перед объединением на поверхность можно аккуратно склеить алюминиевую фольгу (Aluminized Mylar) или отражающую пленку [10].

Определим координаты контура выкрашенной на рисунке зоны (назовём ее черным сектором). Для произвольного радиального круга радиусом X на параболоиде для плоскости имеем соответствующий круг радиусом L (расплющенный круг). Не трудно понять, что разность длины этих кругов W как раз будет суммарная длина вырезаемой части плоского листа. Если разделить W на число секторов N параболоида, то получим длину вырезки ΔW для данного X.

$$W = 2\pi(L - x), \qquad \Delta W = \frac{W}{2N} \tag{11}$$

Остается определить значения *L* – длину дуги параболы от центра до сечения X.

Очевидно, что:

$$dL^2 = dx^2 + dy^2 \tag{12}$$

Но $y=x^2/2f$ (в случае сферы $y = R - \sqrt{R^2 - x^2}$) (13),

и

$$dy = \frac{xdx}{2f} \tag{14}$$

Тогда

$$dL = dx\sqrt{1 + \frac{x^2}{4f^2}} \tag{15},$$

и

$$L = \int_o^x dx \sqrt{1 + \frac{x^2}{4f^2}} \tag{16}$$

Так как

$$\int \sqrt{x^2 + a^2}\, dx = \frac{x}{2}\sqrt{x^2 + a^2} + \frac{a^2}{2} \ln\left(x + \sqrt{x^2 + a^2}\right) + C \tag{17}$$

То окончательно имеем,

$$L = \frac{x\sqrt{x^2 + 4f^2}}{4f} + f \ln(x + x\sqrt{x^2 + 4f^2}) - f \ln(2f) \tag{18}$$

Теперь на черном секторе ее ширина на расстоянии L равна 2 ΔW. На плоском листе точки контура наносится от оси симметрии сектора на обе стороны радикально по ΔW/2.

Если в разработанной программе нажат кнопку “Разбивка поверхности”, то увидим следующий экран:

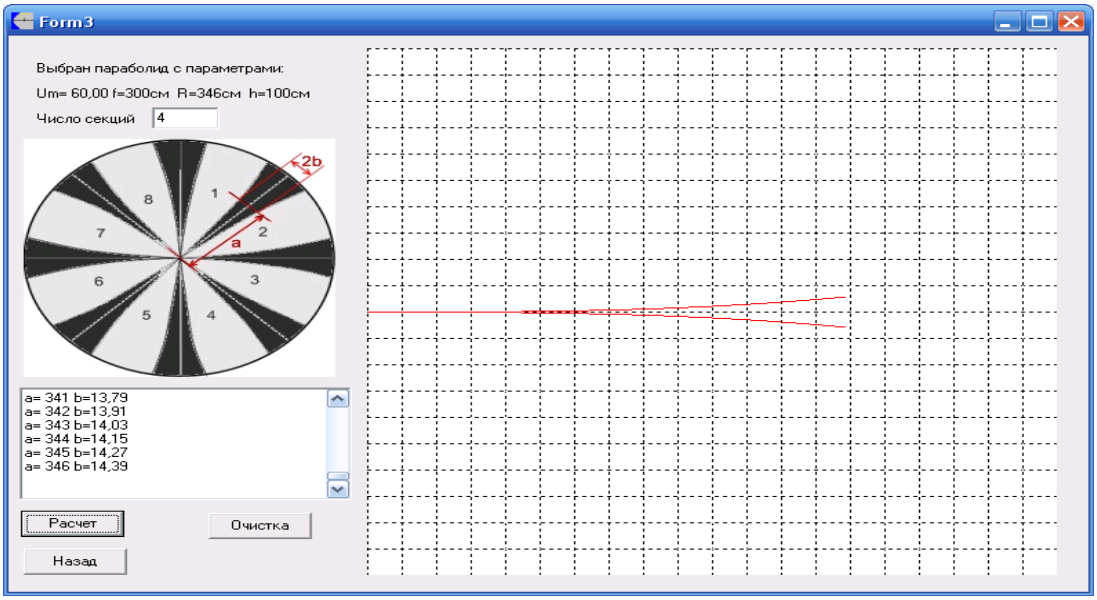


Рисунок 6 – Вид расчёта «Разбивка поверхности» разработанной программы

В этом экране есть все данные для построения (изготовления) концентратора.

Эффективная работа БСП из-за специфики его оптической схемы существенно зависит от технических параметров автоматизированной системы управления (слежения) гелиостатов за Солнцем. На данный момент возможности существующей автоматизированной системы слежения гелиостатов за Солнцем, разработанная на основе морально устаревших элементных баз, не отвечает требованиям современности, хотя она работоспособна. Поэтому в последние годы на БСП проводятся работы по разработке нового современного АСУГ, который позволить существенно расширить его функциональных возможностей. Новый АСУГ принципиально отличается от старой, в элементных базах используются современные микропроцессорные схемы, реализованы достижения современных информационных технологий, надежна в работе, имеет высокую точность и гибкость в обеспечении требуемых технологических режимов. В настоящее время работоспособность новой системы успешно апробирована на одном гелиостате и планируются работы по переносу системы на другие гелиостаты, что в результате откроются новые возможности практического использования БСП.

В процессе эксплуатации АСУГ обеспечивает освещение гелиостатами определенные зоны концентратора. На рис.7 показана масштабированная схема миделя концентратора с контурами блоков (сплошная линия) и соответствующими зонами гелиостатов (штриховая линия). Номера гелиостатов показаны на нижнем

левом углу своей зоны. На рисунке также показан верхний контур крыши здания, прилегающего к технологической башне, которое незначительно блокирует световой поток от гелиостатов. Как видно из рисунка, 55 и 62 гелиостаты являются самыми неэффективными (используется менее 50% площади гелиостата) [4].

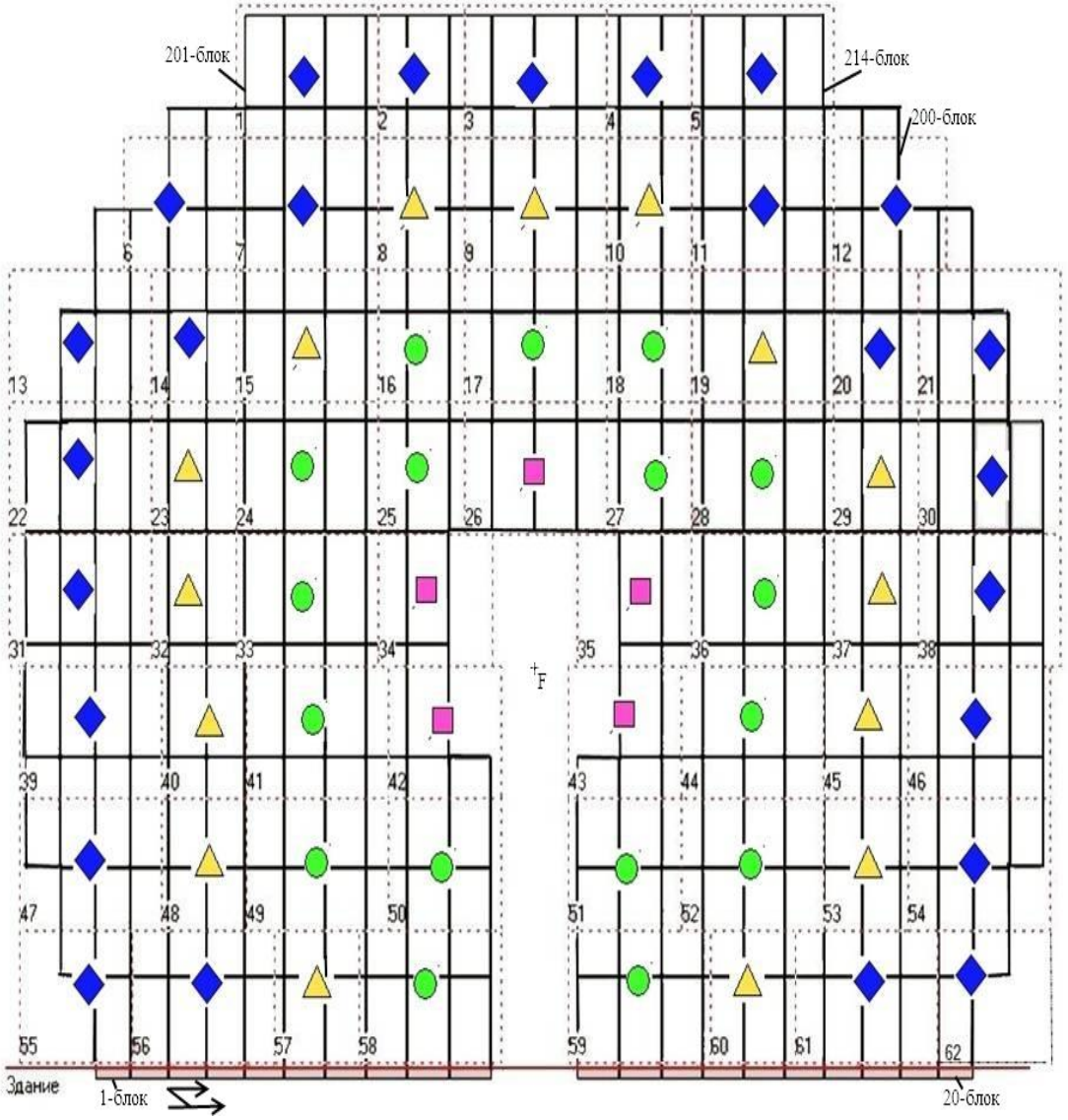


Рисунок 7 – Масштабированная схема миделя концентратора с контурами блоков (сплошная линия) и соответствующими зонами гелиостатов (штриховая линия)

На основе таких данных можно будет оценить энергетические характеристики печи и для других ее параметров. Нами в качестве характерных параметров БСП использовались следующие значения: E_0 =700 Вт/м^2 – прямая солнечная радиация, R_{sc}= R_{sg} = 0.6 - коэффициент отражения зеркал концентратора и гелиостатов, неточности зеркал концентратора и гелиостатов σ =7 ($\sigma = \sigma_c = \sigma_g$) угловых минут.

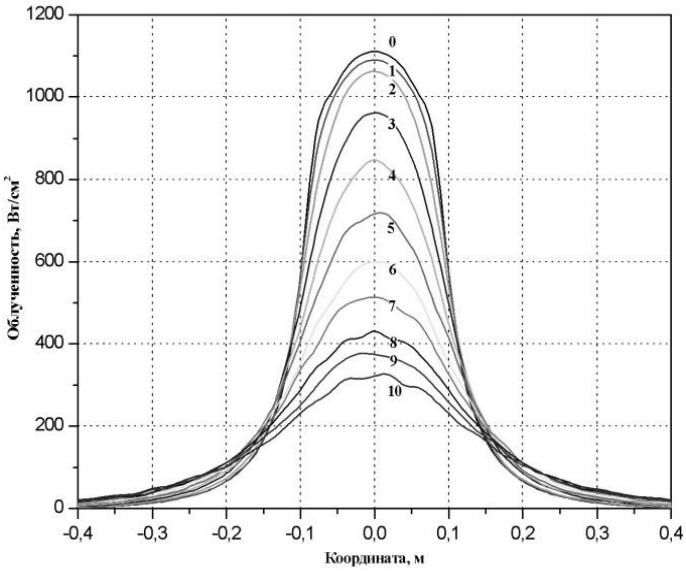
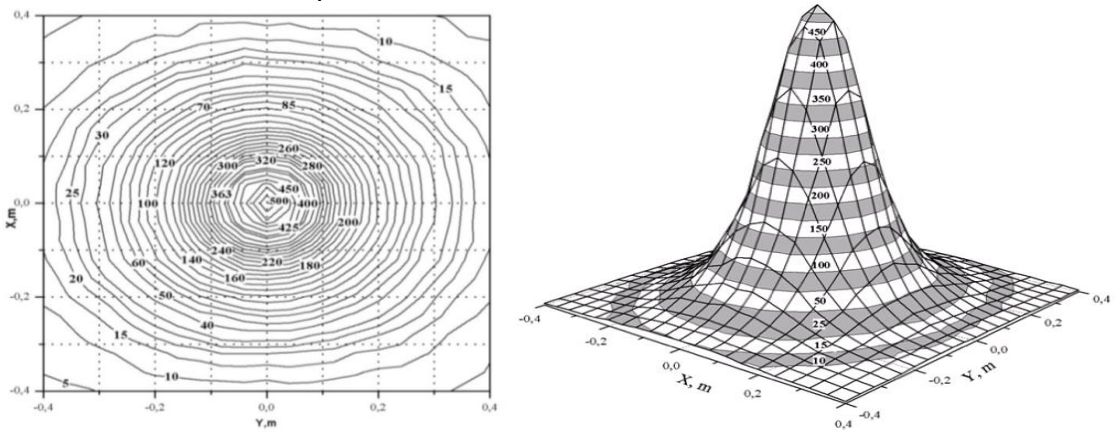


Рисунок 8 – Распределение облученности в сечении

На рисунке 8 представлена зависимость (в сечении) распределения облученности в фокальной зоне БСП для указанных параметров при различных неточностях отражающих зеркал. На рис.54. представлено распределение плотности энергии в фокальной зоне БСП в виде изолиний равных облучённости и ее трехмерное представление с указанием уровней облученности. Максимальная плотность в центе пятна составляет 506 Вт/см^2. Здесь можно увидеть в количественных мерах несимметричность фокального пятна.

Следует отметить, что мощность печи в выбранных параметрах составляет величину W_0=0.6•0.6•700Вт/м^2•1906м^2=480.3кВт. Для проверки корректности расчетов, во всех проведенных расчетах определено количество световой энергии в единицу времени (мощность), поступающее в фокальную зону БСП, и оно сравнивалось с величиной W_0. При этом оказалось, что разница между этими величинами не превышает 2-3%.



а) б)

Рисунок 9 – Распределение плотности энергии от всей системы (изолинии и трехмерное)

Проведены вычислительные работы по выбору эмпирических формул для наилучшей аппроксимации двухмерных расчетных данных. Выборки различных видов функций показали, что для этой цели лучше подходит двухмерная функция Гаусса (с шестью параметрами), которая имеет вид:

$$E(x,y) = E_0 + A\,exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_c}{w_x}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{y-y_c}{w_y}\right)^2\right\} \quad (19)$$

Рассматривались состояния печи с различными неточностями отражающих зеркал и для каждого случая определены параметры эмпирических формул и стандартные среднеквадратичные отклонения облученности по формуле:

$$E_\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(E_i - E(x_i,y_i))^2}{N}} \quad (20)$$

где ***i***- номер текущих точек, E_i – расчетные данные, ***N*** – число точек, в нашем случае оно равно 2601. На таблице 4 приведены найденные параметры двухмерной функции Гаусса и значения E_σ для различных неточностей зеркал гелиостатов и концентратора.

Таблица 1 – Параметры эмпирических формул

σ, мин	E_0	A	x_c	w_x	y_c	w_y	E_σ
σ_c= σ_g=2	4.71	1164.28	0.00006	0.074	0.00014	0.079	12.25
σ_c= σ_g=4	7.02	840.87	0.000095	0.084	-0.00022	0.09	8.21
σ_c= σ_g=7	9.24	474.82	-0.00031	0.106	0.00015	0.115	7.34
σ_c= σ_g=10	10.53	290.26	0.0004	0.129	0.00058	0.139	6.10
σ_c= σ_g=12	11.03	217.65	0.00056	0.143	0.00031	0.155	5.35
σ_c=7, σ_g=5	8.79	572.7	0.00054	0.098	0.0004	0.106	7.97
σ_c=7, σ_g=4	8.58	624.0	0.00039	0.094	0.000024	0.102	8.21
σ_c=5, σ_g=3	7.24	841.64	0.00031	0.084	-0.00012	0.09	8.42

Из таблицы 1 видно, что с возрастанием неточности зеркал, эмпирические формулы лучше описывают расчетные данные. Несмотря на это, при использовании этих формул в каждом случае следует удостовериться в приемлемости их применения.

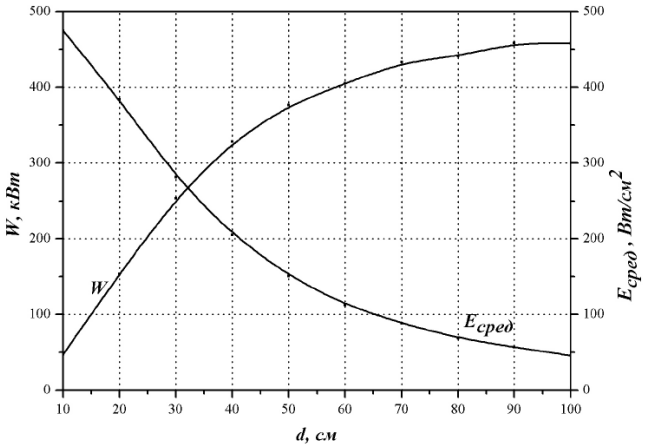


Рисунок 10 – Мощность и средняя концентрация в различных зонах

Заметим, что во всех случаях, полная мощность фокального пятна, определенная с использованием эмпирических формул, практически совпадает со значением мощности, определенной по расчетным данным. Также отметим, что во всех случаях сумма $(E_i\text{-}E(x_i,y_i))$ по всем точкам приблизительно равно нулю.

Для некоторых задач важным является мощность пятна и средняя концентрация излучения в определенных зонах фокального пятна. Определены мощности пятна W в различных квадратных зонах с центром в фокусе концентратора (***d*** - диаметр зоны) и средние концентрации излучения $E_{сред}$ в этих зонах. На рисунке 10 представлены эти зависимости.

Рассмотрим теперь энергетические характеристики отдельных полок БСП. На рисунке 11 представлены для сравнительного анализа трехмерные распределения облученности отдельных полок гелиостатов. В поясных линиях указаны уровни облученности. Из рисунка видно, что вклад 1-полки наименьший с точки зрения максимальной облученности, пятно, более вытянутое по оси X (по вертикали). Распределение облученности от полок 2,3 и 8 имеют приблизительно круговую симметрию. Также видно, что фокальное пятно 4-,5-,6- и 7-полок более вытянутое по оси Y (по горизонтали). При этом для 4 - полки фокальная облученность наибольшая. На рисунке 12 представлено вертикальное сечение распределения облученности от отдельных полок. Максимальные значения облученности по полкам гелиостатов следующие: 19,41,69,93,80,80,72,52 и их сумма равна 506Вт/см^2. По графику можно определить количественные характеристики распределения облученности отдельных полок [11].

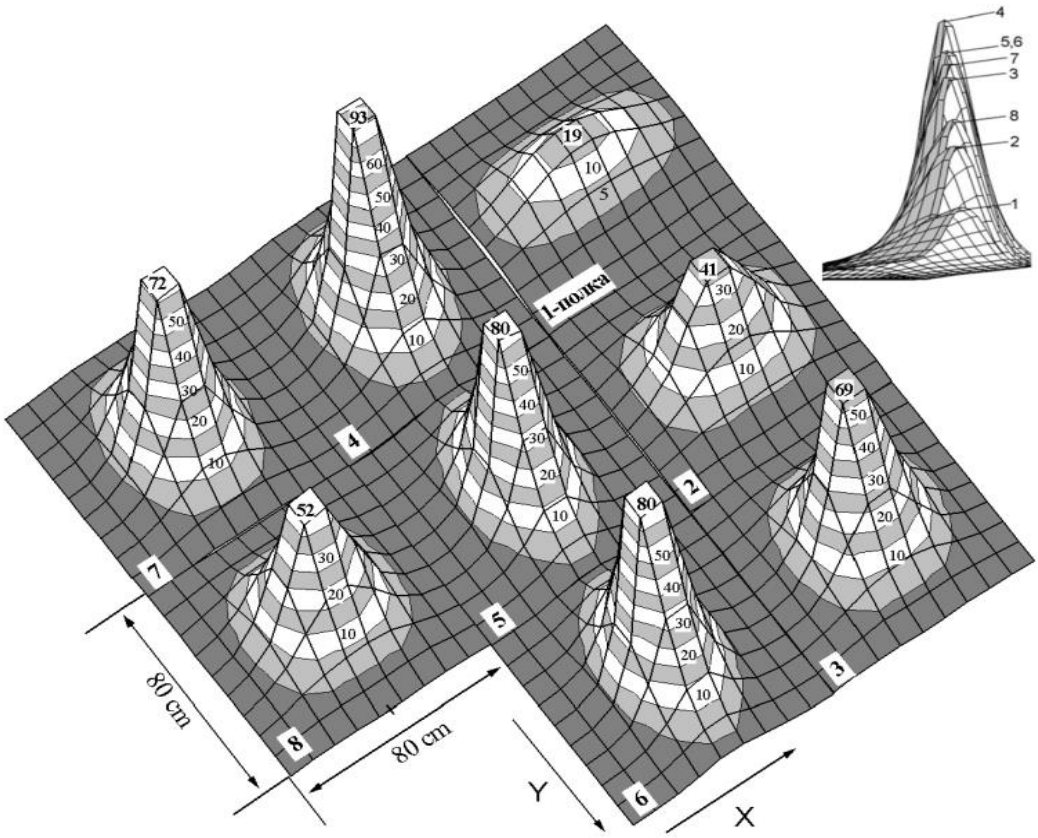


Рисунок 11 – Распределение плотности энергии от отдельных полок гелиостатов

Отметим, что, включив или выключив отдельные полки гелиостатов в режиме слежения, можно получить некоторый набор возможных распределений облученности. Нетрудно видеть, что число вариантов включения/выключения полок гелиостатов N_p равно 256. Действительно,

$$N_p = \sum_{k=0}^{8} C_8^k = \sum_{k=0}^{8} \frac{8!}{(8-k)!k!} = (1 + 8 + 28 + 56 + 70 + 56 + 28 + 8 + 1) = 256 \qquad (21)$$

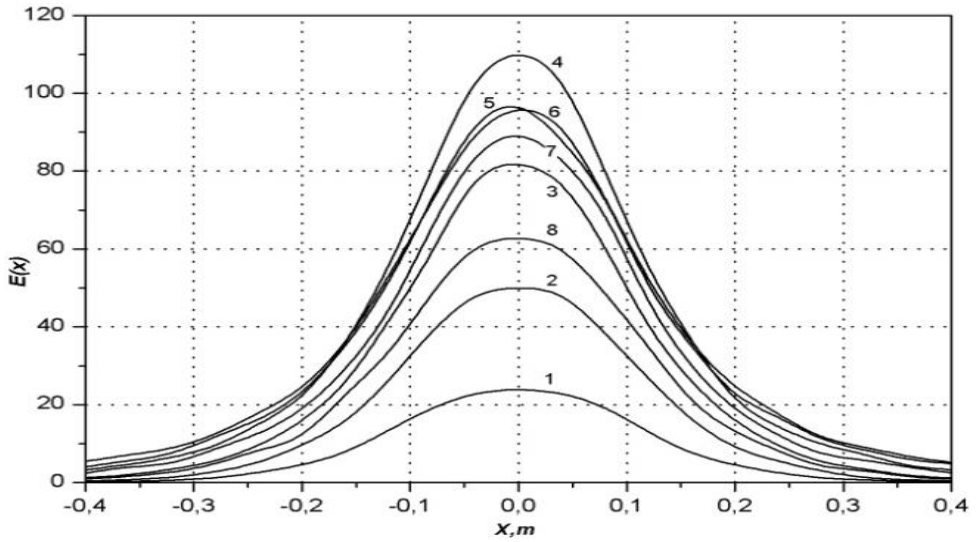


Рисунок 12 – Распределение плотности энергии от отдельных полок гелиостатов

На рисунке 13 представлена зависимость максимальной облученности (точки на графике) распределения от номера ***N*** варианта включения/выключения полок гелиостатов. При этом, например запись 01111111 означает, что задействованы все

полки, кроме первой. Переход от номера варианта ***N*** к такому виду записи следующий: преобразуем *N* к двоичному представлению, и полученное число читаем в обратном порядке. Например, $254_{10}=11111110_2$, и запись (комбинация) имеет вид 01111111. На рисунке, линия" Пример*"* соответствует требуемой максимальной плотности 325 Вт/см^2 и такая плотность достигается 4 вариантами A, B, C, D.

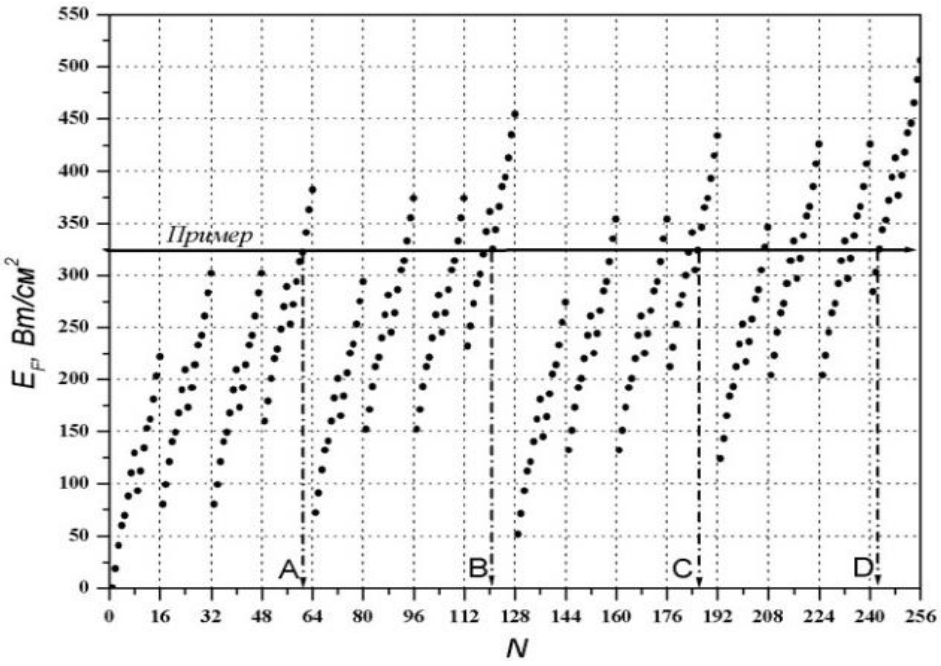


Рисунок 13 – Варианты включения/выключения полок гелиостатов

Таким образом, расчетные данные позволяют оценить технологические возможности печи. Практическая реализация этих возможностей осуществляется с использованием АСУГ. В этом случае важное значение приобретает технические и программные возможности системы управления гелиостатов БСП. Поэтому расширение функциональных возможностей АСУГ является актуальной задачей.

Следует отметить, что любая сложная технологическая установка без системы контроля и измерения соответствующих параметров и ее рабочих характеристик не может эффективно и надежно эксплуатироваться. В этом плане Большая Солнечная Печь оснащена современными приборами для измерения плотности концентрированной солнечной энергии, температуры исследуемых материалов и приборами для контроля протекания высокотемпературных процессов [12]. К ним относятся высокотемпературный пирометр для дистанционного измерения температуры материалов (IMPAC IGA 12, T_{max}=3500^{0}C), тепловизор (FLIR A655), различные радиометры, фотометры, цифровые термометры, система технического зрения (разработки института Материаловедения) и др.

Таким образом, можно констатировать, что БСП, помимо экологически чистой плавительной печи, является уникальным исследовательским инструментом для проведения высокотемпературных исследований и имеет ряд важных существенных преимуществ по сравнению с другими высокотемпературными солнечными печами [13], и они заключаются в следующем:

1.Большая мощность печи, ≈ до 1 МВт.

2.Высокие уровни степени концентрации солнечного излучения, 4500÷10000.

3.Большой размер фокального пятна печи, ≈ 80÷100см.

4.Наличие 62 гелиостатов, что позволяет манипулировать фокальным распределением энергии.

5.Наличие АСУГ, что позволяет гибко управлять движениями гелиостатов.

6.Иммитирование 62 узко апертурных концентраторов.

7.Возможность контроля протекания технологических процессов.

8.Возможность измерения и контроля оптико-энергетического состояния печи др.

В настоящее время в институте Материаловедения проводятся исследования по улучшению технологических возможностей БСП.

Заключение

Разработана программа с удобным интерфейсом и графическим представлением расчетных данных для оптимального выбора оптико-энергетических и габаритных параметров солнечного параболоидного концентратора.

Разработана простая технология изготовления параболоидного концентратора и её программное обеспечение.

Разработка высокоточных криволинейных оптических поверхностей для крупных солнечных установок - это важная и сложная задача, которая требует применения передовых технологий и материалов. Тем не менее, с развитием технологий и увеличением масштабов производства солнечные установки становятся всё более доступными и эффективными, что открывает новые возможности для применения солнечной энергии в глобальном масштабе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Абдурахманов, А.А., Акбаров, Р.Ю., Гуламов, К.Г., Рискиев, Т.Т., Юлдашев, А.А. Опыт эксплуатации Большой Солнечной Печи мощностью 1000 кВт. // Гелиотехника. –1998. – №1.–С. 39-44.

2. Захидов, Р.А., Умаров, Г.Я. Вайнер, А.А. Теория и расчет гелиотехнических концентрирующих систем. Ташкент: ФАН, 1977.

3. Абдурахманов, А.А., Кулахмедов, Н.Н., Пирматов, И.И., Акбаров, Р.Ю. А/с №815532. «Способ юстировки гелиостатов авторефлекционной маркой». Зарег.11.10.92.

4. Akbarov Rasul. “Thousand kW High-Temperature Solar Furnace in Parkent (Uzbekistan) – Energetical Characteristics”, *chapter in the book “A Guide to Small-Scale Energy Harvesting Techniques”*, Reccab Manyala, Ed. London:IntechOpen.– 2020.– P.111-135.

5. Собиров, Ю.Б. Методы измерения энергетических характеристик концентраторов: монография. Германия: Lambert Academic Publishing, 2016. 133с. ISBN (978-3-659-84894-0).

6. Стребков, Д.С., Бобовников, Н.Ю. Коэффициент концентрации солнечного излучения и методы его измерения в солнечных энергоустановках с концентраторами *//* Вестник аграрной науки, 6(69).– 2017. http://dx.doi.org/10.15217/48484.

7. Abdurakhmanov, A.A., Sobirov, Yu.B., Mamatkosimov, M.A. and Abdurakhmanov, Sh.A.. Synchonous Software Control over 62 heliostats for Enhancing function capabilities of a Big Solar Furnace. // Applied Solar Energy.– 2020.– Vol. 56.– No. 5.– P. 404 -412.

8. Абдурахманов, А., Рахимов, Р.Х., Маматкосимов, М.А. Основные этапы разработки, создания зеркально-концентрирующих систем на примере большой солнечной печи. // Computationalnanotechnology.– 2019.– Vol.6. – № 2. DOI: 10.33693/2313-223y-2019-6-2-151-156.

9. Abdurakhmanov, A. A., Kuchkarov, M. A., Mamatkosimov, Yu. B., Sobirov, U.B.and Akhadov, J. Z. Analytical Approaches of Calculation of the Density Distribution of Radiant Flux from the Sun for Parabolic–Cylindrical Mirror-Concentrating Systems. Applied Solar Energy.– 2016.– Vol. 52.– No. 2.– P.137–140.

10. Клычев, Ш.И. “Концентраторы солнечного излучения (схемы, параметры, методы расчета)”. Сб. "Курс лекций летней школы по возобновляемым источникам энергии". Отв. ред. Лутпуллаев С.А. / АН РУз, Представительство UNESCO в Узбекистане. / Ташкент.– 2007.– С. 169-177.

11. Икрамов, А.М., Собиров, Ю.Б., Абдурахманов, А.А. Юстировка и определение энергетического вклада формообразования фацет крупногабаритных составных концентраторов с помощью камеры обскура. // Гелиотехника. – 2006.– №3. – С.57-62.

12. Atabaev I.G., Faiziev Sh.A., Paizullakhanov M.S., Shermatov Zh.Z. and Rajamatov O. High- strength glass-ceramic materials synthesized in a large solar furnace

//Applied Solar Energy. –2015. – Vol.51.– № 3– P. 202-205. (№41. SCImago SJR, IF: 0.251).

13. Paizullakhanov, M.S., Shermatov, Zh.Z., Nodirmatov, E.Z., Ernazarov, F.N., Sulaimanov, M.T., Nurmatov, Sh., Cherenda, N.N. // Synthesis of materials by concentrated solar radiation// High Temperature Material Processes 25(2).– 2021.– P.17–29.

References

1. A. 1. Abdurahmanov, A.A., Akbarov, R.YU., Gulamov, K.G., Riskiev, T.T., YUldashev, A.A. Opyt ekspluatacii Bol'shoj Solnechnoj Pechi moshchnost'yu 1000 kVt. // Geliotekhnika. –1998. – №1.–C. 39-44. (in Russian).

2. Zahidov, R.A., Umarov, G.YA. Vajner, A.A. Teoriya i raschet geliotekhnicheskih koncentriruyushchih sistem. Tashkent: FAN, 1977. (in Russian).

3. Abdurahmanov, A.A., Kulahmedov, N.N., Pirmatov, I.I., Akbarov, R.YU. A/s №815532. «Sposob yustirovki geliostatov avtoreflekcionnoj markoj». Zareg.11.10.92. (in Russian).

4. Akbarov Rasul. “Thousand kW High-Temperature Solar Furnace in Parkent (Uzbekistan) – Energetical Characteristics”, chapter in the book “A Guide to Small-Scale Energy Harvesting Techniques”, Reccab Manyala, Ed. London:IntechOpen.– 2020.– P.111-135.

5. Sobirov, YU.B. Metody izmereniya energeticheskih harakteristik koncentratorov: monografiya. Germaniya: Lambert Academic Publishing, 2016. 133s. ISBN (978-3-659-84894-0). (in Russian).

6. Strebkov, D.S., Bobovnikov, N.YU. Koefficient koncentracii solnechnogo izlucheniya i metody ego izmereniya v solnechnyh energoustanovkah s koncentratorami // Vestnik agrarnoj nauki, 6(69).– 2017. http://dx.doi.org/10.15217/48484. (in Russian).

7. Abdurakhmanov, A.A., Sobirov, Yu.B., Mamatkosimov, M.A. and Abdurakhmanov, Sh.A.. Synchonous Software Control over 62 heliostats for Enhancing function capabilities of a Big Solar Furnace. // Applied Solar Energy.– 2020.– Vol. 56.– No. 5.– P. 404 -412.

8. Abdurahmanov, A., Rahimov, R.H., Mamatkosimov, M.A. Osnovnye etapy razrabotki, sozdaniya zerkal'no-koncentriruyushchih sistem na primere bol'shoj solnechnoj pechi. // Computationalnanotechnology. Vol. 6.– № 2, 2019. DOI: 10.33693/2313-223y-2019-6-2-151-156. (in Russian).

9. Abdurakhmanov, A. A., Kuchkarov, M. A., Mamatkosimov, Yu. B., Sobirov, U.B.and Akhadov, J. Z. Analytical Approaches of Calculation of the Density Distribution of Radiant Flux from the Sun for Parabolic–Cylindrical Mirror-Concentrating Systems. Applied Solar Energy.– 2016.– Vol. 52.– No. 2.– P.137–140.

10. Klychev, SH.I. “Koncentratory solnechnogo izlucheniya (skhemy, parametry, metody rascheta)”. Sb. "Kurs lekcij letnej shkoly po vozobnovlyaemym istochnikam energii". Otv. red. Lutpullaev S.A. / AN RUz, Predstavitel'stvo UNESCO v Uzbekistane. / Tashkent.– 2007.– C. 169-177. (in Russian).

11. Ikramov, A.M., Sobirov, YU.B., Abdurahmanov, A.A. YUstirovka i opredelenie energeticheskogo vklada formoobrazovaniya facet krupnogabaritnyh sostavnyh koncentratorov s pomoshch'yu kamery obskura. // Geliotekhnika. – 2006. – №3. – S.57-62. (in Russian).

12. Atabaev I.G., Faiziev Sh.A., Paizullakhanov M.S., Shermatov Zh.Z. and Rajamatov O. High- strength glass-ceramic materials synthesized in a large solar furnace //Applied Solar Energy. –2015. – Vol.51.– № 3. – P. 202-205. (№41. SCImago SJR, IF: 0.251).

13. Paizullakhanov, M.S., Shermatov, Zh.Z., Nodirmatov, E.Z., Ernazarov, F.N., Sulaimanov, M.T., Nurmatov, Sh., Cherenda, N.N. // Synthesis of materials by concentrated solar radiation// High Temperature Material Processes 25(2).– 2021.– P.17–29.

Глава поступила в редакцию 31.03.2026

Глава 30 СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НА БОЛЬШОЙ СОЛНЕЧНОЙ ПЕЧИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Шерматов Ж.З.[1*], Каримов М.А.[2], Поддубная Н.Н.[3], Лазарев М.А.[4]

[1]Институт Материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

[2]Ташкентский химико-технологический институт филиал Янгиер

[3]Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

[4]Государственное бюджетное общеобразовательное учреждение (ГБОУ) Школа №57, Москва, Россия

[*]e-mail: shermatov-82@bk.ru

В работе изучена стабильность синтезированного катализатора состава $NiO+Fe_2O_3$ при его многократном использовании в процессе генерации водорода. Исследования проводились на солнечной печи под воздействием концентрированного потока плотностью 200–250 Вт/см².

Метод гелиоматериаловедения, в отличие от традиционных, характеризуются высокой скоростью нагрева (примерно 1000°C/c), сверхбыстрой закалки (10^3 - 10^5 °C/c), позволяют получить мелкодисперсный однородный материал высокой химической чистоты. В то же время в ферритовых материалах одновременно происходит процесс ферритизации. Такие особенности обуславливают создания усовершенствованных композитных катализаторов и интерметаллических составов, функционально-градиентных материалов.

Экспериментально подтверждено, что температура является критическим фактором кинетики гидролиза $NaBH_4$. При фиксированной навеске катализатора (0,1 г) наблюдается существенный рост скорости выделения водорода в интервале 20–60 °C.

Наблюдается существенная интенсификация процесса при нагреве: если при 20 °C скорость образования водорода составляет 8,9 мл/мин, то при 60 °C она достигает 320 мл/мин. При этом время достижения 90% выхода сокращается почти в 27 раз (со 160 до 6 мин), что объясняется температурной активацией реагентов.

Ключевые слова: Большая Солнечная Печь, катализатор, генерация водорода, борогидрид натрия, молекула, синергия, свободные радикалы, феррит никеля, концентрированное солнечное излучение.

SYNTHESIS OF NIKEL FERRITE-BASED COMPOSITE CATALYSTS OBTAINED IN A BIG SOLAR FURNACE FOR HUDROGEN PRODUCTION

Shermatov J.Z.[1*], Karimov M.A.[2], Poddubnaya N.N.[3], Lazarev M.A.[4]

[1]Institute of Material Science of Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan

[2]Tashkent Institute of Chemical Technology, Yangier branch

[3]Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Belarus

[4]State Budgetary Educational Institution (SBEI) School №57, Moscow, Russia

[*]e-mail: shermatov-82@bk.ru

This study examined the stability of a synthesized $NiO+Fe_2O_3$ catalyst during repeated use in hydrogen generation. The studies were conducted in a solar furnace under a concentrated flux density of 200–250 W/cm².

Unlike traditional methods, the solar materials science method is characterized by a high heating rate (approximately 1000°C/s) and ultra-fast quenching (103–105°C/s), producing a finely dispersed, homogeneous material with high chemical purity. At the same time, ferritization occurs simultaneously in ferrite materials. These properties lead to the

development of improved composite catalysts, intermetallic compounds, and functionally graded materials.

Temperature has been experimentally confirmed to be a critical factor in the kinetics of $NaBH_4$ hydrolysis. With a fixed catalyst weight (0.1 g), a significant increase in the rate of hydrogen evolution is observed in the range of 20–60 °C.

A significant intensification of the process is observed upon heating: while the hydrogen production rate at 20°C is 8.9 ml/min, at 60°C it reaches 320 ml/min. Moreover, the time to reach 90% yield is reduced by almost 27 times (from 160 to 6 minutes), which is explained by the thermal activation of the reactants.

Keywords: Large Solar Furnace, catalyst, hydrogen generation, sodium borohydride, molecule, synergy, free radicals, nickel ferrite, concentrated solar radiation.

Введение.

Современная мировая энергетика находится на этапе масштабной трансформации, обусловленной необходимостью перехода от ископаемого топлива к экологически чистым и возобновляемым источникам энергии. В этом контексте водородная энергетика рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений. Водород обладает высокой удельной теплотой сгорания, а продуктом его окисления является экологически безопасная вода. Однако эффективность водородной экономики напрямую зависит от разработки экономически выгодных и устойчивых методов получения водорода, в частности, путем фотокаталитического и термохимического расщепления воды [1-6].

Ключевым звеном в этих процессах являются каталитические системы. Среди многообразия материалов особое внимание привлекают шпинельные ферриты, в частности феррит никеля ($NiFe_2O_4$). Обладая высокой химической стабильностью, магнитными свойствами и подходящей шириной запрещенной зоны, ферриты никеля демонстрируют значительный потенциал в окислительно-восстановительных циклах. Создание композитных катализаторов на их основе позволяет существенно повысить квантовый выход и расширить спектр поглощения за счет синергетического эффекта между компонентами [7, 8].

Особую научную и практическую ценность представляет использование концентрированного солнечного излучения для синтеза таких материалов. Использование Большой Солнечной Печи (БСП) позволяет реализовать уникальные условия сверхвысоких температур и экстремальных скоростей нагрева, которые недостижимы в традиционных электрических печах. Синтез в условиях БСП обеспечивает формирование уникальной микроструктуры, дефектности кристаллической решетки и высокой чистоты фаз, что критически важно для каталитической активности [9, 10].

Целью данной монографии является систематизация результатов исследований по разработке физико-химических основ синтеза композитных катализаторов на основе феррита никеля с использованием энергии концентрированного солнечного излучения. В работе детально рассматриваются механизмы формирования структуры композитов, влияние условий облучения на их морфологию и фазовый состав, а также оценивается эффективность полученных материалов в процессах получения водорода.

Работа предназначена для специалистов в области материаловедения, гелиотехнологий и возобновляемой энергетики.

Основная часть. Изучение и исследование свойств и структуры никельферритового катализатора.

Состав катализаторов на основе $NiFe_2O_4$ для генерации водорода включает стехиометрическое соотношение оксидов «чистый для анализа» (СЧ) (Fe_2O_3:NiO = 1:1). $NiFe_2O_4$ демонстрирует более высокую активность в реакции выделения водорода (HER).

Эффективность технологии состоит в том, что под воздействием концентрированного солнечного излучения в солнечной печи можно получить материалы

с высокими эксплуатационными свойствами, не достигаемые традиционными технологиями [11, 12].

Таблица 1 – Базовый состав масс

Катализатор	Состав оксидов (молярное соотношение)	Метод получения	Целевая реакция
$NiFe_2O_4$	Fe_2O_3 : NiO = 1:1	Солнечный синтез, закалка	HER (выделение H_2)

- Стехиометрия 1:1 обеспечивает образование стабильной шпинельной структуры.

При использовании концентрированного солнечного света (высокая плотность фотонов), происходит:

Фотонное возбуждение и термоэлектронные эффекты: Концентрированное солнечное излучение содержит широкий спектр фотонов, включая ультрафиолет и видимый диапазон [13].

При высокой плотности потока энергия фотонов и тепловая энергия совместно возбуждают электроны в катионах Co^{2+}/Fe^{3+}.
Возникают переходы ($Fe^{3+}\backslash Fe^{2+}$) и ($Co^{2+}\backslash Co^{3+}$), сопровождающиеся выбросом электронов.

Эти электроны могут захватываться молекулами кислорода или воды, образуя радикалы O•, OH•, H•;

Термическое разложение связей: В расплавленном состоянии оксидная решётка становится менее стабильной: тепловые колебания приводят к временному разрыву связей Me–O (металл–кислород).

При разрыве связи образуется кислородный радикал (O•) или катион с неспаренным электроном [13].

Эти дефекты называют кислородными вакансиями, они играют ключевую роль в каталитической активности [14].

Множественная генерация: Скорость образования пар электрон-дырка становится колоссальной, что создает избыточное количество радикалов на единицу площади;

Термическая активация: Плотное излучение нагревает катализатор, что ускоряет диффузию радикалов и преодолевает активационный барьер Фентон-подобных реакций;

Риск рекомбинации: Главный минус высокой плотности - электроны и дырки начинают «сталкиваться» и аннигилировать (рекомбинировать) быстрее, чем успевают создать радикалы. При слишком высокой плотности света e^- и h^+ могут быстро рекомбинировать, снижая эффективность. Учитывая этот фактор в нашем случае исследования показали воздействие концентрированным солнечным потоком плотностью от 200 Вт/см^2 до 250 Вт/см^2 является оптимальным [14].

Механизм генерации свободных радикалов на поверхности феррита никеля ($NiFe_2O_4$) характеризуется высокой интенсивностью при воздействии концентрированного солнечного излучения большой плотности [14]. Основные стадии данного процесса включают:

1. Фотовозбуждение и генерация носителей заряда

Феррит никеля является полупроводником с относительно узкой запрещенной зоной (обычно в диапазоне 1.5–2.2 эВ). Когда на него попадают солнечные кванты (hv), энергия которых превышает ширину этой зоны, электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости.

e^- (электроны): скапливаются в зоне проводимости.

h^+ (дырки): остаются в валентной зоне.

2. Влияние кристаллической дефектности

В наноструктурированных ферритах важную роль играют дефекты решетки, такие как вакансии кислорода. При высокой плотности солнечного излучения эти дефекты служат «ловушками» для носителей заряда, предотвращая их быструю

рекомбинацию (аннигиляцию электрона и дырки). Это увеличивает время жизни активных частиц, позволяя им достичь поверхности катализатора и вступить в реакцию.

3. Образование радикалов на поверхности

Как только носители заряда выходят на поверхность, они взаимодействуют с адсорбированными молекулами воды и растворенным кислородом:

- Окисление (Дырки): Дырки (h^+) обладают мощным окислительным потенциалом. Они реагируют с молекулами воды или гидроксид-ионами (OH^-), отрывая электрон и создавая гидроксильные радикалы:

$h^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+$

$h^+ + OH^- \rightarrow \bullet OH$

- Восстановление (Электроны): Электроны (e^-) в зоне проводимости реагируют с молекулами кислорода (O_2), образуя супероксид-анион-радикалы:

$h^+ + OH^- \rightarrow \bullet O_2^-$

4. Синергия «Никель-Железо»

Особенность шпинельной структуры феррита никеля заключается в возможности циклического изменения степеней окисления катионов (Ni^{2+}/Ni^{3+} и Fe^{3+}/Fe^{2+}). Под воздействием интенсивного облучения эти переходы ускоряют передачу заряда к адсорбатам, что делает генерацию радикалов лавинообразной.

При обычном солнечном свете скорость генерации радикалов ограничена. Концентрированное излучение (высокая плотность) создает:

- Высокую концентрацию носителей заряда, что смещает равновесие в сторону образования радикалов.

- Фототермический эффект, который ускоряет диффузию молекул к поверхности катализатора и снижает энергию активации процессов десорбции продуктов реакции [15, 16, 17].

Стойкость к деактивации: именно стехиометрические составы, полученные из расплава, меньше всего подвержены спеканию при многократных циклах нагрева (до 100 циклов без потери 90% активности).

Роль дефектов в наноструктурированных ферритах является ключевой, так как именно они превращают обычный кристалл в высокоэффективный катализатор. В наноразмерном состоянии плотность таких дефектов значительно выше, чем в объемных материалах [14]. Кислородные вакансии (VO) и структурные искажения влияют на процесс, создавая:

1. Создание «внутризонных» уровней энергии: в идеальном кристалле есть только валентная зона и зона проводимости. Кислородная вакансия создает дополнительный энергетический уровень чуть ниже дна зоны проводимости.

- Ловушка для электронов: Электроны, возбужденные светом, «захватываются» этими уровнями. Это препятствует их мгновенному возвращению назад (рекомбинации) к дыркам.

- Сужение оптической щели: благодаря этим уровням катализатор может поглощать более длинные волны солнечного спектра (видимый свет), а не только ультрафиолет.

2. Локализация активных центров: наноструктурирование создает высокую кривизну поверхности и обнажает грани с низкой координацией атомов.

- Дефекты на поверхности служат предпочтительными местами для адсорбции молекул H_2O и O_2.

- Вакансии кислорода химически «активируют» адсорбированный кислород, ослабляя связь O=O, что облегчает его превращение в супероксид-радикал $\bullet O^{2-}$

3. Перенос заряда (Поляронный механизм): в ферритах никеля ($NiFe_2O_4$) перенос заряда часто происходит путем «прыжков» электронов между ионами металлов в разных степенях окисления ($Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$).

- Дефекты искажают кристаллическую решетку, создавая локальные электрические поля.

- Эти поля помогают пространственно разделить электроны и дырки: электроны мигрируют к дефектным зонам, а дырки — к поверхности для генерации ●OH.

Когда плотность фотонов умеренно высокая, происходит эффект заполнения ловушек:

- Все дефектные уровни быстро насыщаются электронами.
- Создается избыточное давление носителей заряда на поверхности.
- Это приводит к взрывному росту концентрации свободных радикалов, что позволяет проводить реакции (например, разложение стойких загрязнений или расщепление воды) в тысячи раз быстрее, чем при обычном освещении.

Таблица 2 – Сравнение структуры

Характеристика	Идеальный кристалл	Наноструктура с дефектами
Поглощение света	Ограничено УФ-областью	Широкий спектр (видимый свет)
Рекомбинация	Очень быстрая (низкий КПД)	Замедленная (высокий КПД)
Активные центры	Только на дефектах поверхности	Огромное количество по всему объему и поверхности

Для получения ферритов никеля использовали исходные реактивы «чистый для анализа» (СЧ) оксид железа Fe_2O_3 и оксид никеля NiO. Порошки смешивались в необходимой пропорции и брикетировались [14].

Приготовленные образцы феррита никеля синтезировали в Большой Солнечной Печи (БСП) плотностью потока 200-250Вт/см^2 с выдержкой в состоянии плавки в течение 15 минут. Охлаждение расплава в зависимости от характера задачи может быть осуществлено с различной скоростью. Так, например, охлаждение в струе воды или газовым потоком (распылительный метод) позволяет достигать скорости охлаждения расплава вплоть до 10^5 -10^6град/с, охлаждение расплава сливом в воду 10^3 - 10^4 град/с, а охлаждение на воздухе - 10^2град/с. В нашем случае, расплавы охлаждали на воздухе (10^2град/с) и в проточной воде (10^3град/с) [14].

После взвесив на весах (CY224C) (200гр) полученные слитки ферритов никеля измельчали в шаровой мельнице мокрым способом в соотношение: слиток образца, корундовые шары (размером 3-5мм) и вода 1:1:1,3. Процесс измельчения проводился в течение 6 часов. Затем его обезвоживали в гипсе и сушили в сушилном шкафе при 200°С в течение 2 часов. 200 г материала просеивали через вибро-сито (45-500 мкм) в течении 2-х часов. Затем каждый остаток на сите начали взвешивать. Результаты взвешивания показали на сите с отверстием 56 мкм остаток 30 гр, а на сите 45 мкм остаток 60гр. Взяли этот остаток (60гр) и прошедший через сито с отверстием 45 мкм 100 г материала ещё раз измельчали в шаровой мельнице в течение 3 часов. Затем его обезвоживали в гипсе и сушили в сушилном шкафе при 200°С в течение 2 часов. 160 г материала просеивали через вибро-сито (45-500 мкм) в течении 2-х часов. После на сите с отверствием 45 мкм не осталось остатка и все 160гр материала прошли через это сито [15].

Размер частицы образца быль определен с помощью лазерного анализатора размера частиц марка BXT5100-H производитель NKT (Китай).

Этапы подготовка образца:

1) В качестве суспензии использовался дистиллированная вода. Прибор предназначен для измерения частицы в суспензии.
2) В 200 мл. дистиллированную воду добавлен 5 гр. порошка $NiFe_2O_4$ (соотношение 1:1)
3) В течение 2 минут суспензия была замешена в миксере с ультразвуковым вибратором

Процедуры измерения:

4) Прогрели прибор в течение 15–20 минут
5) Дважды промыли мешалку дистиллированной водой
6) Налили суспензию в прибор

7) Включили насос и соникатор
8) Проверили уровень затемнения (должен быть в пределе 20–50 %)
9) После того как концентрация станет стабильной начинаться измерение
10) Сбор и обработка данных

Выводы: По данным анализа можно сказать (рисунок 1)

1. Самый маленький размер частицы является 0,1 μm, самый крупный размер частицы является 22,98 μm.
2. Средней размер порошка 2.343 μm.
3. D10: 0.541 μm – это означает 10 % порошки имеет размеры до 0.541 μm

D50: 1.733 μm – это означает 50 % порошки имеет размеры до 1.733 μm

D90: 4.235 μm – это означает 90 % порошки имеет размеры до 4.235 μm

D95: 7.364 μm– это означает 95 % порошки имеет размеры до 7.364 μm

D97: 9.601 μm– это означает 97 % порошки имеет размеры до 9.601 μm

Диаграмма распределения размеров частицы катализатора феррита никеля.

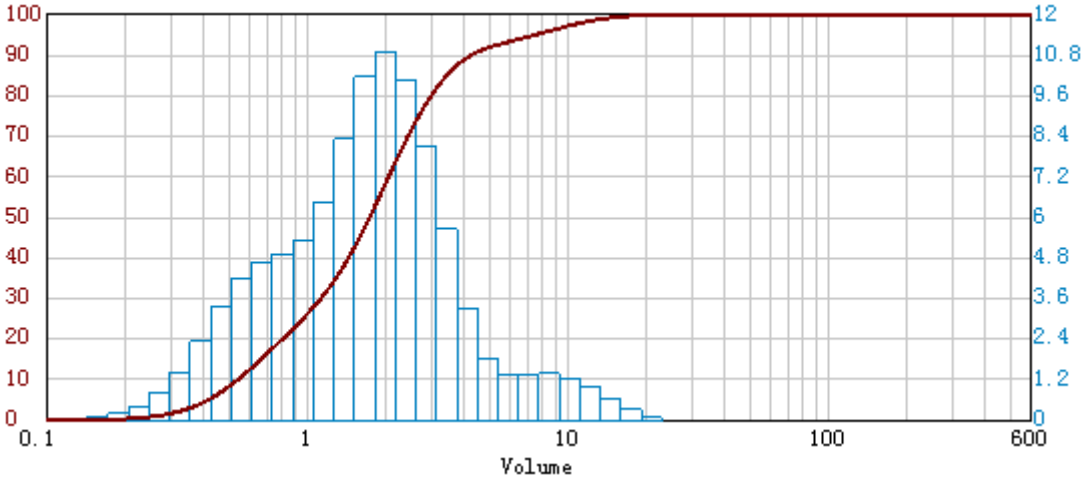


Рисунок 1 – Диаграмма распределения размеров частицы катализатора феррита никеля

Пик каталической активности размеров $NiFe_2O_4$ катализатора для получения водорода из борогидрида натрия приходит на 1,5–6,0 μm. Для получения такого диапазона лучше использовать зол-гель метод, или быструю закалку в солнечной печи. Эти методы дают наночастицы с высокой удельной поверхностью. Управление дисперсностью через скорость закалки и методы синтеза позволяет достичь оптимального баланса между активностью и стабильностью.

$NiFe_2O_4$: максимальная активность при **мелкодисперсной структуре (**1,5–6,0 μm**)** → высокая активность в реакции выделения водорода (HER). Оптимизация дисперсности — ключевой инструмент управления свойствами катализаторов [15].

Катализатор феррит никеля был проанализирован в Thermo Scientific Talos F200i (S) TEM - это трансмиссионный электронный микроскоп (рисунок 2) с эмиссией (сканированием) поля 20-200 кВ, который по своим характеристикам и производительности является необходимым оборудованием для многих образцов и материаловедческих приложений. Для максимальной применимости X-Twin стандартный полярный интервал в сочетании с дублирующийся электронной колонкой открывает дверь для высокоточных 2D и 3D характеристик, динамических наблюдений in situ и дифракционных приложений. Анализ ЭДС позволяет получить изображения состава образца, а также атомарных и элементарных карт.

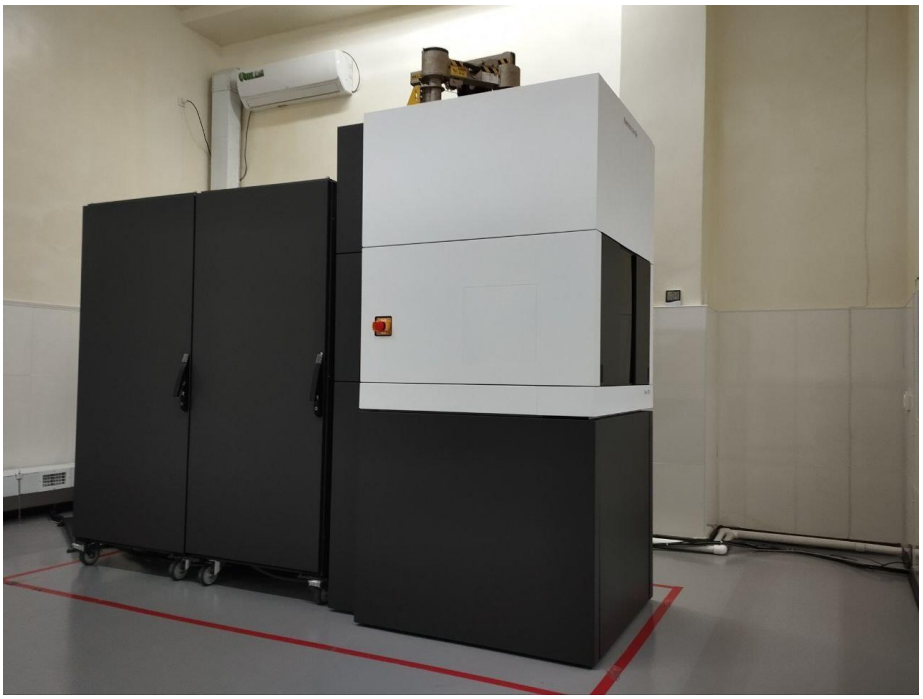


Рисунок 2 – Thermo Scientific Talos F200i (S) TEM - трансмиссионный электронный микроскоп

На предоставленном изображении (рисунок 3) видно несколько различных объекта, снятых с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ).

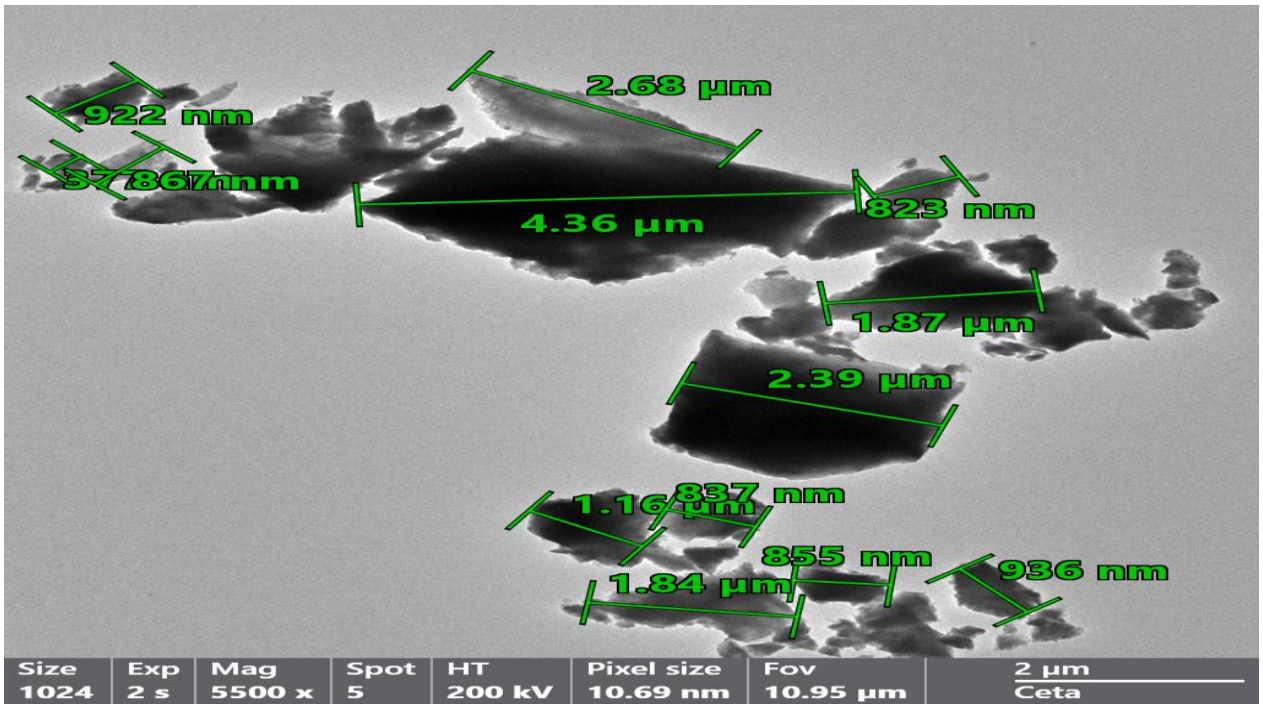


Рисунок 3 – Средний размер частиц никель-ферритовых катализаторов, полученных на трансмиссионном электронном микроскопе

Большая частица: ширина составляет 4,36 µm. Малая частица: ширина составляет 377 µm. Масштаб изображения: 1 µm. Увеличение: 11 000 раз. Это изображение предоставляет информацию о морфологии и размерах частиц.

В таблице 3 представлены результаты никель-ферритовых катализаторов, полученных на трансмиссионном электронном микроскопе

Таблица 3 – Результаты никель-ферритовых катализаторов, полученных на трансмиссионном электронном микроскопе

2025-03-10T13:57:56+0100 Finished acquisition for experiment of type unknown
2025-03-10T14:15:37+0100 Analysis of spectrum: EDS Spectrum

Z	Element	Family	Atomic Fraction (%)	Atomic Error (%)	Mass Fraction (%)	Mass Error (%)	Fit Error (%)
8	O	K	36.71	2.28	14.53	1.25	0.20
9	F	K	0.74	0.17	0.35	0.08	9.02
13	Al	K	0.33	0.07	0.22	0.05	4.39
14	Si	K	3.19	0.63	2.21	0.46	1.85
26	Fe	K	42.90	3.43	59.26	3.81	0.11
28	Ni	K	16.14	2.19	23.43	3.22	0.36

Результаты (таблицы 3) анализа показывают:

- Кислород (O): 36,71% (атомная доля) и 14,53% (массовая доля), с небольшой погрешностью в подгонке данных (0,20%).
- Железо (Fe): занимает наиболее значительное содержание — 42,90% (атомная доля) и 59,26% (массовая доля) при минимальной ошибке подгонки (0,11%).
- Никель (Ni): составляет 16,14% (атомная доля) и 23,43% (массовая доля), также с низким показателем ошибки (0,36%).

Эта таблица демонстрирует, что элементы Fe, Ni и O преобладают в составе, а кислород играет важную роль в общей атомной доле.

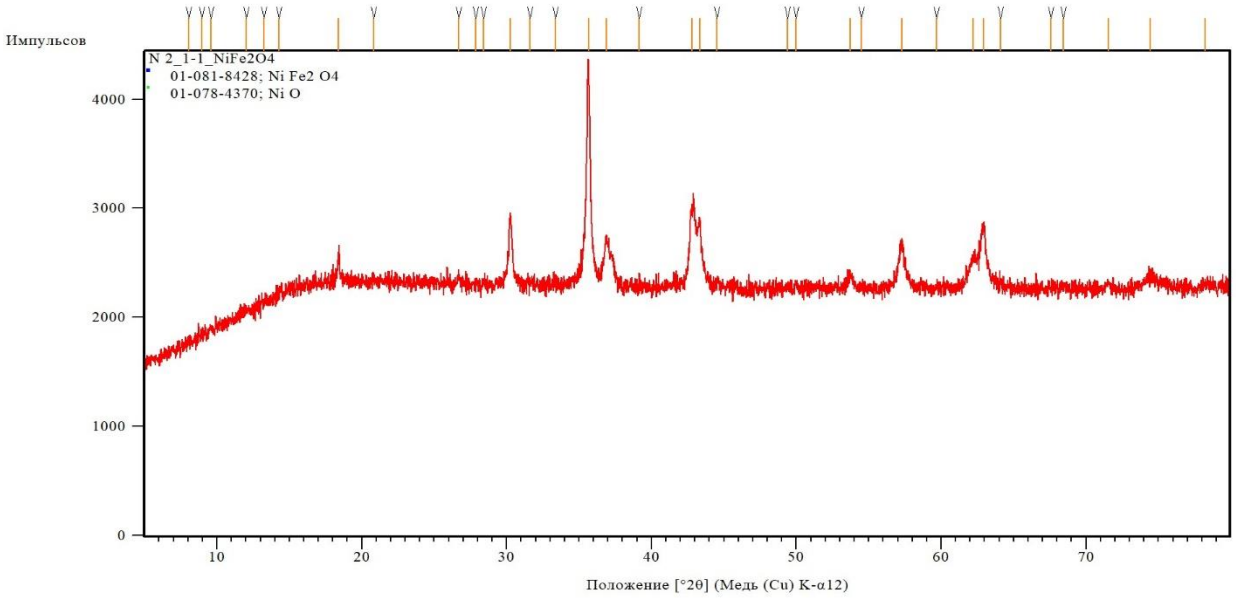


Рисунок 4 – Анализ рентгеновской дифракции (XRD) никель-ферритовых катализаторов

- Пики на графике (рисунок 4) обозначают наличие $NiFe_2O_4$ и NiO фаз в материале. Чем выше интенсивность пика, тем больше этого компонента в образце. $NiFe_2O_4$ (спинельный никельферрит) с референсным кодом 01-081-8428. NiO (оксид никеля) с референсным кодом 01-078-4370.
- Угол дифракции (2θ) дает информацию о расстоянии между атомными слоями в кристаллической решётке, которые связаны с межплоскостными расстояниями кристаллической структуры материала.
- Образец состоит из двух основных фаз: $NiFe_2O_4$ и NiO, что предполагает сложный состав и многофазную структуру.

Таблица 4 – Идентификация фаз

Фаза	Номера PDF/ICDD	Структура	Ключевые отражения (hkl)	Роль в образце
$NiFe_2O_4$	01-081-8428	Спинель, кубическая (Fd-3m)	(220), (311), (400), (422), (511), (440)	Основная
NiO	01-078-4370	Кубическая NaCl (Fm-3m)	(111), (200), (220), (311)	Примесь

Главные пики согласуются со спинелью $NiFe_2O_4$; присутствуют дополнительные отражения, сопоставимые с NiO, указывающие на разложение при синтезе.

Анализ дифракционных пиков:

Пики $NiFe_2O_4$:

(311): обычно наиболее интенсивный для спинели; служит реперным для оценки размера кристаллитов и параметра решётки.

(400), (511), (440): подтверждают спинельную симметрию; относительные интенсивности согласуются с упорядочением катионов Ni/Fe в октаэдрических/тетраэдрических позициях.

Пики NiO:

(111), (200): часто выражены даже при малой доле NiO; могут перекрываться с плечами спинельных пиков.

Кристалличность:

Высокая: Чёткие, узкие пики и хорошее соотношение сигнал/шум.

Фазовая чистота:

Умеренная: доминирует $NiFe_2O_4$, но наличие NiO заметно.

Полученный микроснимок $NiFe_2O_4$ катализатора приведён ниже на рисунке 5.

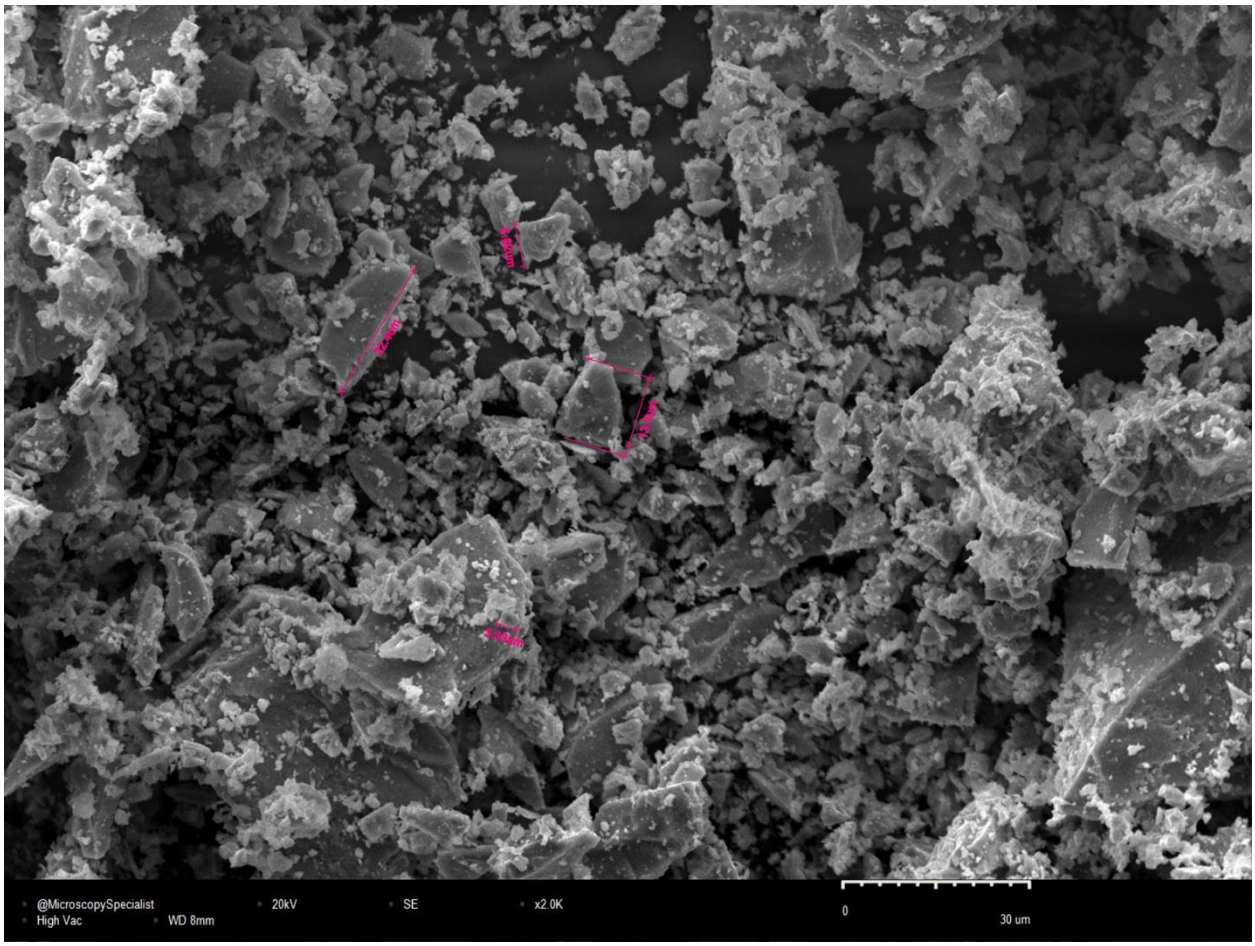


Рисунок 5 – SEM-микрофотографии никельферритового катализатора ($NiFe_2O_4$)

Расшифровка никель ферритового катализатора ($NiFe_2O_4$) (рисунок 5), показывает:

Структура и фазовый состав, где, $NiFe_2O_4$ — инверсная шпинель с пространственной группой Fd-3m.

Катионное распределение: Ni^{2+} → октаэдрические позиции. Fe^{3+} → тетра- и окта-позиции.

Фазовая чистота: XRD показывает доминирующую фазу $NiFe_2O_4$ с характерными пиками (311), (400), (511), (440).

Параметр решётки: обычно (a=8.33–8.38 Å), зависит от размера кристаллитов и дефектности.

Размер частиц: Измеренные зерна: 3.3–7.0 μm.

Агломераты: до 100–150 μm

Форма: Нерегулярная, угловатая, с выраженной шероховатостью.

Поверхность: Микропористая, рыхлая — способствует адсорбции реагентов.

Из полученного микроснимка, можно сделать вывод, что морфология благоприятна для катализа: высокая площадь поверхности, дефектные грани. XRD анализ подтверждает фазу $NiFe_2O_4$, а SEM анализ показывает активную морфологию — пористые, шероховатые зерна с дефектами → высокая каталитическая активность.

Заключение

На основе проведенного анализа разработки технологии для ферритов никеля на

БСП, можно сформулировать итоговое заключение:

1. Синтез в концентрированном солнечном потоке (КСП) из расплава является наиболее эффективным способом получения катализаторов. Он обеспечивает стехиометрическую чистоту, уникальную дефектность решетки и возможность управления фазовым составом, что недоступно традиционным методам обжига.

2. Ключевой технологический режим: Оптимальные свойства достигаются при плотности потока 200–250 Вт/см² и температуре 1700–1850°C с обязательной мгновенной закалкой в воду. Это позволяет получить наноструктуру (40–60 нм) с удельной поверхностью ~20 м²/г.

3. Роль фазового баланса: Максимальная каталитическая активность обеспечивается при содержании 10–15% аморфной фазы. Она создает избыток активных центров для адсорбции, в то время как кристаллическая матрица шпинели гарантирует термостабильность катализатора.

4. Экономическая целесообразность: несмотря на капитальные затраты на солнечные концентраторы, низкие эксплуатационные расходы и увеличение выхода водорода на 40–70% делают данную технологию приоритетной для водородной энергетики в солнечных регионах.

Кристаллическая фаза феррита $NiFe_2O_4$ обеспечивает стабильность и структурную упорядоченность, тогда как аморфная фаза повышает количество дефектов и активных центров, усиливая каталитическую активность. Оптимальное сочетание фаз — это наноструктурированный шпинель с аморфными оболочками, полученный при контролируемой закалке после солнечного синтеза.

Для достижения требуемых структурных характеристик синтезируемых $NiFe_2O_4$ катализаторов были определены критические технологические режимы, обеспечивающие формирование кристаллических и аморфных фаз. Сравнительные данные по температурным интервалам, плотности энергетического потока и условиям закалки приведены в таблице 5:

Таблица 5 – Оптимизация фаз при концентрированном солнечном потоке

Параметр	Кристаллическая фаза	Аморфная фаза
Температура синтеза	1350–1450 °C	1200–1300 °C
Плотность солнечного потока	200–250 кВт/см²	180–195 кВт/см²
Время выдержки	6–10 мин	2–5 мин
Тип закалки	Медленная	Быстрая
Целевая структура	Шпинель	Дефектная оболочка

Максимальная активность $NiFe_2O_4$ катализатора достигается при наличии аморфной фазы (HER), особенно в наноструктурах. Кристаллическое ядро → стабильность. Аморфная оболочка → высокая активность.

Разработанные $NiFe_2O_4$ катализаторы, позволяют приступить к выпуску первой опытно-промышленной партии катализаторов с гарантированными рабочими характеристиками.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kodama, T. Solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles / T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto [et al.] // Solar Energy. – 2005. – Vol. 78, No. 5. – P. 623–631.

2. P. Brack, et al. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride ($NaBH_4$) solutions. Review // Energy Science & Engineering.– 2015.– Vol. 3 (3). –174–188p.

3. Gambo Idris, M. A review on recent development in the spinel ferrites-based materials for efficient solar fuel (hydrogen) generation via photocatalytic water-splitting / M. Gambo Idris, H. Y. Hafeez [et al.] // Applied Surface Science Advances. – 2023. – Vol. 18. – Art. 100468.

4. S.M. Lesik, et al. Composite $NiFe_2O_4$ catalyst for sodium borohydride hydrolysis // ECS Transactions.– 2022. –107 (1).– P.15433-15437.

5. H. Jafarzadeh, et al. Hydrogen production via sodium borohydride hydrolysis catalyzed by cobalt ferrite anchored nitrogen-and sulfur co-doped graphene hybrid nanocatalyst: Artificial neural network modeling approach // Chemical Engineering Research and Design.– 2022. –V. 183. – P.557-566.

6. M. Karami, et al. Cobalt ferrite nanoparticles anchored on reduced graphene oxide nanoribbons (0D/1D $CoFe_2O_4$/rGONRs) as an efficient catalyst for hydrogen generation via $NaBH_4$ hydrolysis // Inorganic Chemistry Communications.– 2023. –V. 150. – P.110552.

7. A.G.Kolhatkar, et al. Tuning the magnetic properties of nanoparticles // Int. J. of Molecular Sciences.– 2013. – V. 14 (8). – P.15977–16009.

8. Mizuno, T. Water splitting for hydrogen production with ferrites / T. Mizuno, T. Shimizu, M. Takahashi [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2003. – Vol. 28, No. 3. – P. 273–278.

9. M.S. Paizullakhanov, Zh.Z. Shermatov, E.Z. Nodirmatov, F.N. Ernazarov, M.T. Sulaimanov,Sh. Nurmatov,& N.N. Cherenda // Synthesis of materials by concentrated solar radiation// High Temperature Material Processes 25(2). – 2021.– P.17–29.

10. J.Z.Shermatov, M.S.Paizullakhanov, O.T.Razhamatov, V.G.Minkina// Characteristics of catalyst based on $CoFe_2O_4$, The 4th International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering», December 12, 2024, Uzbek-Japan Innovation Center of Youth, Tashkent, Uzbekistan. – P. 47.

11. M.S. Paizullakhanov, O.R. Parpiev, Zh.Z. Shermatov, O. Ruzimuradov, Nikolai Cherenda. Hydrogen Absorbers Based On Porous Ceramics Synthesized In A Solar Furnace//High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2024.– P.41–46.

12. V. Minkina, S. Shabunya, V. Kalinin et al. // Hydrogen generation from sodium borohydride solutions for stationary applications // Int. J. of Hydrogen Energy. –2016.– Vol. 41. –Issue 22.– P. 9227–9233.

13. Рахимов Р.Х., Ермаков В.П. // Импульсный туннельный эффект. Особенности взаимодействия с веществом. Эффект наблюдателя // Журнал Computational Nanotechnology.– 2024.– Т. 11.– №2.– С. 121-129.

14. Шерматов Ж.З., Пайзуллаханов М.С., Ражаматов О.Т., Поддубная Н.Н. // Исследование катализаторов на основе кобальта, полученных на Большой Солнечной Печи для генерации водорода. “Перспективные материалы и технологии”, Монография, Институт технической акустики НАН Беларуси, Минск УП «ИВЦ Минфина».– 2025.– Глава 15.– С. 209-221.

15. М.Х. Арипова, Ж.З. Шерматов, М.С. Пайзуллаханов, О.Т. Ражаматов // Катализатор водорода – синтезированный на солнечной печи. Международная научная неделя «Устойчивое развитие и зелёная экономика» Том-1, 27-30 мая 2025 года, Ташкент, Узбекистан.– С. 41-42.

16. T. Colak, C. Altaf, V. Minkina et al. // Efficient hydrogen generation with Co_3O_4@TiO_2-g-C_3N_4 composite catalyst via catalytic $NaBH_4$ hydrolysis // Catalysis Letters.– 2022. – V. 152. –Issue 9.– P. 2779-2788.

17. С.С. Горелик, Э.А. Бабич, Л.М. Летюк // Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации. М.: Металлургия, 1984. – С. 111.

REFERENCES

1. Kodama, T. Solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles / T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto [et al.] // Solar Energy. – 2005. – Vol. 78, No. 5. – P. 623–631.

2. P. Brack, et al. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH4) solutions. Review // Energy Science & Engineering.– 2015.– Vol. 3 (3). –174–188p.

3. Gambo Idris, M. A review on recent development in the spinel ferrites-based materials for efficient solar fuel (hydrogen) generation via photocatalytic water-splitting / M. Gambo Idris, H. Y. Hafeez [et al.] // Applied Surface Science Advances. – 2023. – Vol. 18. – Art. 100468.

4. S.M. Lesik, et al. Composite $NiFe_2O_4$ catalyst for sodium borohydride hydrolysis // ECS Transactions.– 2022. –107 (1).– P.15433-15437.

5. H. Jafarzadeh, et al. Hydrogen production via sodium borohydride hydrolysis catalyzed by cobalt ferrite anchored nitrogen-and sulfur co-doped graphene hybrid nanocatalyst: Artificial neural network modeling approach // Chemical Engineering Research and Design.– 2022. – V. 183. – P.557-566.

6. M. Karami, et al. Cobalt ferrite nanoparticles anchored on reduced graphene oxide nanoribbons (0D/1D $CoFe_2O_4$/rGONRs) as an efficient catalyst for hydrogen generation via NaBH4 hydrolysis // Inorganic Chemistry Communications.– 2023. –V. 150. – P.110552.

7. A.G.Kolhatkar, et al. Tuning the magnetic properties of nanoparticles // Int. J. of Molecular Sciences.– 2013. – V. 14 (8). – P.15977–16009.

8. Mizuno, T. Water splitting for hydrogen production with ferrites / T. Mizuno, T. Shimizu, M. Takahashi [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2003. – Vol. 28, No. 3. – P. 273–278.

9. M.S. Paizullakhanov, Zh.Z. Shermatov, E.Z. Nodirmatov, F.N. Ernazarov, M.T. Sulaimanov,Sh. Nurmatov,& N.N. Cherenda // Synthesis of materials by concentrated solar radiation// High Temperature Material Processes 25(2). – 2021.– P.17–29.

10. J.Z.Shermatov, M.S.Paizullakhanov, O.T.Razhamatov, V.G.Minkina// Characteristics of catalyst based on CoFe2O4, The 4th International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering», December 12, 2024, Uzbek-Japan Innovation Center of Youth, Tashkent, Uzbekistan. – P. 47.

11. M.S. Paizullakhanov, O.R. Parpiev, Zh.Z. Shermatov, O. Ruzimuradov, Nikolai Cherenda. Hydrogen Absorbers Based On Porous Ceramics Synthesized In A Solar Furnace//High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2024.– P.41–46.

12. V. Minkina, S. Shabunya, V. Kalinin et al. // Hydrogen generation from sodium borohydride solutions for stationary applications // Int. J. of Hydrogen Energy. –2016.– Vol. 41. –Issue 22.– P. 9227–9233.

13. Rahimov R.H., Ermakov V.P. // Impul'snyj tunnel'nyj effekt. Osobennosti vzaimodejstviya s veshchestvom. Effekt nablyudatelya // ZHurnal Computational Nanotechnology.– 2024.– T. 11.– №2.– S. 121-129. (in Russian).

14. SHermatov ZH.Z., Pajzullahanov M.S., Razhamatov O.T., Poddubnaya N.N. // Issledovanie katalizatorov na osnove kobal'ta, poluchennyh na Bol'shoj Solnechnoj Pechi dlya generacii vodoroda. “Perspektivnye materialy i tekhnologii”, Monografiya, Institut tekhnicheskoj akustiki NAN Belarusi, Minsk UP «IVC Minfina».– 2025.– Glava 15.– S. 209-221. (in Russian).

15. M.H. Aripova, ZH.Z. SHermatov, M.S. Pajzullahanov, O.T. Razhamatov // Katalizator vodoroda – sintezirovannyj na solnechnoj pechi. Mezhdunarodnaya nauchnaya nedelya «Ustojchivoe razvitie i zelyonaya ekonomika» Tom-1, 27-30 maya 2025 goda, Tashkent, Uzbekistan.– S. 41-42. (in Russian).

16. T. Colak, C. Altaf, V. Minkina et al. // Efficient hydrogen generation with Co_3O_4@TiO_2-g-C_3N_4 composite catalyst via catalytic $NaBH_4$ hydrolysis // Catalysis Letters.– 2022. – V. 152. –Issue 9.– P. 2779-2788.

17. S.S. Gorelik, E.A. Babich, L.M. Letyuk // Formirovanie mikrostruktury i svojstv ferritov v processe rekristallizacii. M.: Metallurgiya, 1984. – S. 111.

Глава поступила в редакцию 31.03.2026

Глава 31 СООТНОШЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЕГРЕГАЦИЙ РАСТВОРЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ α-Fe

Филиппова В.П.
ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», Москва, Россия
varia.filippova@yandex.ru

Предложен теоретический подход, основанный на математическом анализе традиционных температурно-временных соотношений, описывающих интеркристаллитную внутреннюю адсорбцию по аналогии с адсорбцией газов на свободной поверхности, который позволяет прогнозировать положение на температурной шкале интервалов образования сегрегаций растворенных элементов в твердых растворах на основе α-Fe и в малоуглеродистых сталях. Методом Оже-спектроскопии экспериментально показано существование определенных температурных интервалов образования поверхностных сегрегаций для ряда растворенных элементов (C, N, B, P, Mo, Ti, Al, S, Sn) в α-Fe при изотермических выдержках в вакууме. Выполненные теоретические расчеты согласуются с полученными экспериментальными результатами.

Ключевые слова: железо, термообработка сталей, поверхность, интеркристаллитные границы, внутренняя адсорбция, Оже-спектроскопия.

CORRELATION OF THERMODYNAMIC AND KINETIC FACTORS IN THE FORMATION OF SURFACE SEGREGATIONS OF SOLUBLE ELEMENTS IN ALLOYS BASED ON α-Fe

Filippova V.P.
I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, Moscow, Russia
varia.filippova@yandex.ru

A theoretical approach is proposed using mathematical analysis of traditional temperature–time relations that describe intercrystalline internal adsorption in analogy with gas adsorption on a free surface. The approach allows for predicting the temperature range of segregation formation of dissolved elements in α-Fe-based solid solutions and low-carbon steels. Using Auger spectroscopy, the existence of specific temperature intervals for the formation of surface segregations for a number of dissolved elements (C, N, B, P, Mo, Ti, Al, S, Sn) in α-Fe during isothermal exposures in a vacuum has been experimentally demonstrated. The theoretical calculations performed are in agreement with the experimental results obtained.

Key words: iron, heat treatment of steels, surface, intercrystalline boundaries, internal adsorption, Auger spectroscopy.

Введение

Вопрос о поверхностных и интеркристаллитных, или межзеренных, границах (ГЗ) рассматривается в научной литературе на протяжении довольно длительного времени, примерно с середины прошлого века [1], и не закрыт до сих пор. В частности, нет опеределенности в количественном определении ширины интеркристаллитной границы, которая колеблется от 1 нм (что составляет около двух межатомных расстояний, при определении методом электронной спектроскопии [2]) до 1000 нм (при измерении ширины канавок химического травления, с помощью оптического микроскопа [3]). Известно, что химический состав поверхности и ГЗ может существенно влиять на механические и физические свойства сталей и сплавов на основе железа: коррозионную стойкость, износостойкость, жаростойкость, низкотемпературную хрупкость, технологическую пластичность, и многие другие [4].

С точки зрения равновесной термодинамики не существует различия между сегрегациями на межзеренной (интеркристаллитной) границе и на внешней поверхности, образовавшимися в результате внутренней адсорбции растворенных атомов из объема сплава, поскольку в обоих случаях стимулом к образованию сегрегации считается уменьшение общей свободной энергии системы (объем + поверхность или объем + граница) за счет уменьшения избыточной энергии дефектной кристаллической решетки [1, 5]. Отличия могут быть в скоростях достижения равновесной концентрации. Так как в первом случае атомы приходят с двух сторон, а во втором – с одной, то в зернограничной сегрегации более высокий уровень концентрации должен достигаться за более короткое время; хотя это и не очевидно, поскольку внешняя поверхность содержит большее количество потенциальных мест адсорбции. Так или иначе, при теоретическом представлении внутренней адсорбции не делают различия между сегрегацией на внешней и на внутренней поверхности.

Существующие подходы, основанные на позициях равновесной термодинамики и кинетики адсорбции газов на свободной поверхности, позволяют качественно охарактеризовать способность атомов компонентов сплава к обогащению ГЗ (сегрегированию). Однако, они не объясняют особенности, связанные с образованием сегрегаций в реальных условиях. В частности, нет теоретического объяснения существования определенных температурных интервалов сегрегирования, отмеченных в ряде работ:

[6] − в низколегированных малоуглеродистых сталях и сплавах на основе α-Fe образуются поверхностные сегрегации P (773÷973 К), S (823÷973 К), Mo (773÷823 К), B (около 673 К), C (около 873К);

[7] − явление обратимой отпускной хрупкости средне- и низкоуглеродистых сталей, наблюдаемое при температурах выдержки около 750÷800К, или медленном охлаждении через эти температуры, связывается с образованием сегрегаций фосфора на границах первичных аустенитных зерен;

[8] – при изменении температуры изотермической выдержки было экспериментально установлено преимущественное увеличение концентрации S на поверхности α-Fe в интервале около 950 К.

Далее рассмотрим закономерности образования сегрегаций атомов растворенных элементов в сплавах на основе α-Fe, проанализировав термодинамический и кинетический подходы.

Термодинамические аспекты образования поверхностных сегрегаций

Связь между значениями концентраций растворенных элементов в объеме сплава и сегрегациях на межзеренных границах традиционно описывают с позиций равновесной термодинамики, рассматривая при этом границу как отдельную (двумерную) фазу [1], либо используя аналогию с адсорбцией газов на свободной поверхности [5].

Несмотря на некоторые особенности различных теоретических подходов [1, 5, 9-16], описание зависимости концентрации атомов в сегрегации (X_b) от растворенного количества в объеме, (X_v), и предельной объемной растворимости, X_{vo}, в общем виде сводится к функциям вида:

$$X_b \approx \frac{X_v}{X_{vo}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{seg}}{kT}\right) \quad (1),$$

где k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; E_{seg} - некоторый термодинамический стимул образования сегрегации.

Согласно соотношению (1):

1) компонент твердого раствора образует сегрегацию если $E_{seg}>0$;

2) при этом, значения равновесной концентрации компонента в сегрегации, X_b, уменьшаются с повышением температуры (изотермической выдержки при бесконечном времени);

3) чем меньше растворимость, X_{vo}, тем больше склонность к образованию сегрегации (т.е. X_b возрастает).

В Таблице 1 представлены температурные зависимости предельной растворимости ряда элементов в α-Fe, которые получены аппроксимацией методом наименьших квадратов [17] данных по диаграммам равновесного состояния двойных систем на основе железа из [18]. Указанная высокая точность коэффициентов аппроксимации в Таблице 1 обусловлена необходимостью гладкого «сшивания» ветвей полученных функций при их использовании в компьютерных вычислениях.

Таблица 1 – Температурные зависимости предельной растворимости X_{vo} (T) элементов в α-Fe, полученные аппроксимацией линий диаграмм состояния двойных систем из [18].

Растворенный элемент	X_{vo} *(T), 10^{-2}, % ат.*	*Температурная область, T, K*
C	$0{,}121 \cdot \exp(0{,}00823 \cdot T) \cdot 10^{-5}$	*T< 1183*
P	$61 \cdot 10^{-5}$ $-0{,}00232 + T \cdot 10^{-5}$ $0{,}00015 \cdot \exp(0{,}00455 \cdot T)$	*T<293* *293≤T≤773* *T>773*
Mo	$0{,}005 \cdot (1/0{,}51316 - 0{,}00028 \cdot T) +$ $+ (T/(-0{,}2037 \cdot T + 432{,}306))$	*T< 1183*
Cr	$0{,}0019203 \cdot \exp(0{,}00557 \cdot T)$ $0{,}01/(0{,}23766 - 0{,}00019 \cdot T)$ *1*	*T≤700* *700<T≤1100* *T>1100*
Mn	*0,035* $0{,}07365 - 0{,}00005 \cdot T$ $0{,}04746 - 0{,}00002 \cdot T$ $0{,}1255 - 0{,}0001 \cdot T$ $0{,}1935818 - 0{,}0001636 \cdot T$	*T<773* *773≤T<873* *873≤T<973* *973≤T<1073* *1073≤T<1183*
Ni	$0{,}1482935 - 0{,}0001265 \cdot T$ *0*	*T≤1171.9* *T>1171.9*
B	$3{,}4353 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(0{,}018 \cdot T)$	*T<1183*
S	$47{,}943 \cdot \exp(0{,}001 \cdot T) \cdot 10^{-6}$	*T<1183*
Sn	$0{,}0021618 \cdot \exp(0{,}00317 \cdot T)$	*T<1183*
Al	$0{,}086035 \cdot \exp(0{,}00104 \cdot T)$	*T<1183*
Cu	$26 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(0{,}008 \cdot T)$ $0{,}01 \cdot (0{,}839/\exp(0{,}044 \cdot T)$	*T≤1130* *T>1130*
N	$10^{-5} \cdot \exp(0{,}007 \cdot T)$	*T<1183*
Ti	$0{,}00018 \cdot \exp(0{,}003 \cdot T)$	*T<1183*

Как правило, растворимость элемента в α-Fe увеличивается с повышением температуры (кроме Ni и Mn) [18], поэтому растворение в объеме можно считать процессом обратным образованию сегрегаций.

Для малорастворимых примесей, таких как P и S в малоуглеродистых сталях и сплавах на основе α-Fe, обычно полагают: $X_v/X_{vo} = 1$. В таком случае, ΔE_{seg}, согласно соотношению (1), остается основным фактором, определяющим склонность к образованию интеркристаллитных и поверхностных сегрегаций.

В работах Хондроса и Си [5, 9], и в ряде других [1, 10, 11], E_{seg} называют “свободной энергией зернограничных сегрегаций“, хотя по своему физическому смыслу эта величина является энтальпией образования сегрегации с обратным знаком, что вносит путаницу при сравнении результатов исследования внутренней адсорбции. Далее будем называть E_{seg} – энергией сегрегирования (ЭС), и сравним некоторые

известные термодинамические модели равновесных интеркристаллитных (зернограничных) сегрегаций (РЗС).

В работе [1] Мак Лин оценивает величину ЭС, E_{seg}, по упругой энергии, высвобождающейся при выходе растворенного атома из объема кристалла в искаженную область ГЗ или поверхности. Из условия минимума свободной энергии системы, состоящей из двух типов атомов и имеющей два типа мест в кристаллической решетке (искаженные и неискаженные), Мак Лин [1] получил для разбавленного двухкомпонентного твердого раствора следующую формулу, связывающую равновесные концентрации растворенного компонента в теле зерна и на границе:

$$\frac{X_b}{X_{bo} - X_b} = \frac{X_v}{X_{vo} - X_v} \exp\left[\frac{-E_{seg}}{kT}\right] \qquad (2),$$

где X_b - концентрация растворенного компонента в искаженной области (РЗС);

X_{bo} - относительное предельное число мест адсорбции в области РЗС (максимум для всех возможных сегрегаций), X_{bo} = 1 для однослойной сегрегации, X_{bo} = 2 для двухслойной, и т.д); X_v - объемная концентрация растворенного компонента; X_{vo} – предельная объемная растворимость (в работе [1] рассматривается X_{vo} = 1); величина E_{seg} в выражении (2) рассматривается как разность энергий связи растворенного атома с неискаженной кристаллической решеткой и искаженной (E_{seg}= e-E).

Хондрос и Си в [5, 9], используя аналогию с адсорбцией газов на свободной поверхности, и рассматривают предельную объемную растворимость примеси X_{vo} - как аналог давления насыщенного пара. При этом, для слабо растворимых элементов справедливо соотношение:

$$X_{vo}(T) = \exp\left[\frac{-E_k}{kT}\right] \qquad (3),$$

где E_k – аналог энергии конденсации адсорбированных атомов; при этом $E_{seg} = E_1 - E_k$ учитывается взаимодействия адсорбировавшихся атомов первого и последующих слоев. Согласно данному в [9] определению: X_{bo} – доля покрытия обогащаемой поверхности моноатомным слоем сегрегирующего элемента при насыщении; это некоторая условная величина, характеризующая толщину обогащенной поверхности, имеющая минимальное значение при моно-атомном слое. Для сегрегаций в α-Fe: X_{bo}= 2.5÷4.3 [9]. Заметим, при достаточно хорошей растворимости, когда ($E_k \approx 0$, $X_{vo} \approx 1$), выражение Мак лина (2) принимает форму (4) для разбавленных растворов ($X_v << 1$):

$$\frac{X_b}{X_{bo} - X_b} = X_v \exp\left[\frac{E_1}{kT}\right] \qquad (4).$$

Подстановка (3) в (2) для разбавленного твердого раствора (когда $X_v << 1$) дает выражение (5), описывающее связь равновесной зернограничной концентрации растворенного компонента с его объемным содержанием и предельной объемной растворимостью:

$$\frac{X_b}{X_{bo} - X_b} = \frac{X_v}{X_{vo}(T)} \exp\left[\frac{E_{seg}}{kT}\right] \qquad (5).$$

Хондрос и Сих в [9], по аналогии с (5), предложили более точное описание равновесной сегрегации (6), в котором, кроме температурной зависимости предельной

объемной растворимости элементов в твердом растворе, $X_{vo}(T)$, рассматривается и температурная зависимость концентрации в сегрегации, $X^{\infty}_{b}(T)$:

$$\frac{X^{\infty}_{b}(T)}{X_{bo} - X^{\infty}_{b}(T)} = \frac{X_{v}}{X_{vo}(T)} \exp\left[\frac{E_{seg}}{RT}\right] \quad (6)$$

Как показывает соотношение (6), чем больше величина предельной объемной растворимости, $X_{vo}(T)$, элемента, тем меньше его склонность к обогащению поверхностных и интеркристаллитных сегрегаций ($X^{\infty}_{b}(T)$). И наоборот, чем меньше $X_{vo}(T)$, тем больше его склонность к внутренней адсорбции и образованию сегрегаций ($X^{\infty}_{b}(T)$). Последнее подтверждается явлением обратимой отпускной хрупкости сталей, вызываемой зернограничными сегрегациями малорастворимых примесей P, S, As и других, которое рассматривается в ряде работ [7, 10, 11, 16].

С учетом вышеизложенного, в Таблице 2 приведены значения E_{seg}, оцененные по литературным данным из [7, 10, 14−16], для растворенных элементов в α-Fe и малоуглеродистых сталях (без деления на «внешние» и «внутренние» поверхности), которые, несмотря на разные трактовки авторов, близки по физическому смыслу.

Количественное определение величины энергии сегрегирования E_{seg}, представленное в Таблице 2, базируется либо на прямых измерениях энергетических параметров системы, связанных с образованием РЗС, либо на обратных расчетах из соотношений типа (2−6) по известному значению X_b / X_v. Ссылки в Таблице 2 указывают, откуда были взяты данные для расчета E_{seg}.

Таблица 2 − Величины энергии сегрегирования (E_{seg}, кДж/моль) растворенных элементов в α-Fe и малоуглеродистых сталях, по данным различных литературных источников.

[Ссылка] Растворенный элемент	*[10]*	*[14]*	*[15]*	*[16]*	*[7]*
C	*92*	*-*	*-*	*88*	*-*
P	*48*	*16*	*83*	*78*	*11*
Mo	*0,1*	*-*	*0*	*-*	*-*
Cr	*0*	*-*	*0*	*-*	*-*
Ni	*3*	*-*	*16*	*-*	*3*
S	*-*	*27*	*-*	*195*	*19*
Sn	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*
Al	*-*	*12*	*-*	*-*	*-*
N	*-*	*-*	*-*	*112*	*-*
Ti	*-*	*-*	*22*	*-*	*-*

Наблюдаемый разброс представленных в Таблице 2 значений E_{seg} можно объяснить тем, что количественное определение E_{seg} зависит не только от рассматриваемой модели сегрегации, но и от экспериментальных методов измерения кристаллографических и концентрационных характеристик интеркристаллитной границы или свободной поверхности. В частности, самые точные методы химического анализа определяют усредненное содержание примесей в объеме сплава, но не могут количественно характеризовать состав сегрегации, поскольку не являются локальными. С другой стороны, современные локальные методы анализа поверхности, такие как Оже- и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС), позволяют определять соотношение элементов в поверхностном слое толщиной в несколько атомов, но не надежны в количественном определении абсолютных величин концентраций, если сравнивать с методами химического анализа, дающими объемное содержание компонентов сплава [2].

Таким образом, как экспериментально определяемые, так и рассчитываемые значения E_{seg} можно использовать только для качественного описания способности растворенных элементов к обогащению интеркристаллитных границ.

Кинетические аспекты образования поверхностных сегрегаций

Концентрация элемента в сегрегации как функция времени отпуска после выдержки и закалки с более высокой температуры, $X_b(t)$, описывается кривой Лангмюра по аналогии с адсорбцией газов на свободной поверхности, или более сложной теорией Фоулера, учитывающей межатомное взаимодействие в сегрегации [5, 9]. Это выглядит как кривая с насыщением, представленная на Рисунке 1(а), описываемая в [9] уравнением (7):

$$\frac{X_b(t)-X_b(0)}{X_b(\infty)-X_b(0)} = 1-\exp\left(\frac{FDt}{\beta^2 f^2}\right)\cdot erfc\left(\frac{FDt}{\beta^2 f^2}\right)^{1/2} \quad (7).$$

Последнее включает следующие характеристики: $X_b(t)$ – уровень сегрегации, зависящий от времени выдержки t; $X_b(0)$ – исходная поверхностная концентрация, равная объемной концентрации растворенного элемента (X_v); $X_b(\infty)$ – уровень насыщения сегрегации, связанный с максимальным числом мест для сегрегции на границе (поверхности) через коэффициент β, являющийся отношением объемной концентрации к объемной растворимости; f – условный параметр, определенный в [9] как «отличие» растворенных атомов от атомов растворителя ($f = a^3b^{-2}$, где b и a – размеры атомов растворенного элемента и матрицы, соответственно); D – коэффициент объемной диффузии; $D = D_0\cdot\exp(-Q/RT)$; D_0 и Q – характеристики объемной диффузии растворенного элемента; T – температура изотермической выдержки в градусах Кельвина; F=4 для интеркристаллитных границ, и F =1 для поверхности [9].

Общее влияние кинетических и термодинамических факторов проиллюстрировано на Рисунках 1(а, б): при повышении температуры, в связи с увеличением диффузионной подвижности D, равновесная концентрация в сегрегации, $X_b(t) = X_b(\infty)$, достигается быстрее; но, согласно термодинамическим представлениям, изложенным выше, уровень насыщения сегрегации ($X_b^{\infty}(T)$) − уменьшается с повышением температуры (жирная линия на Рисунке 1(б)).

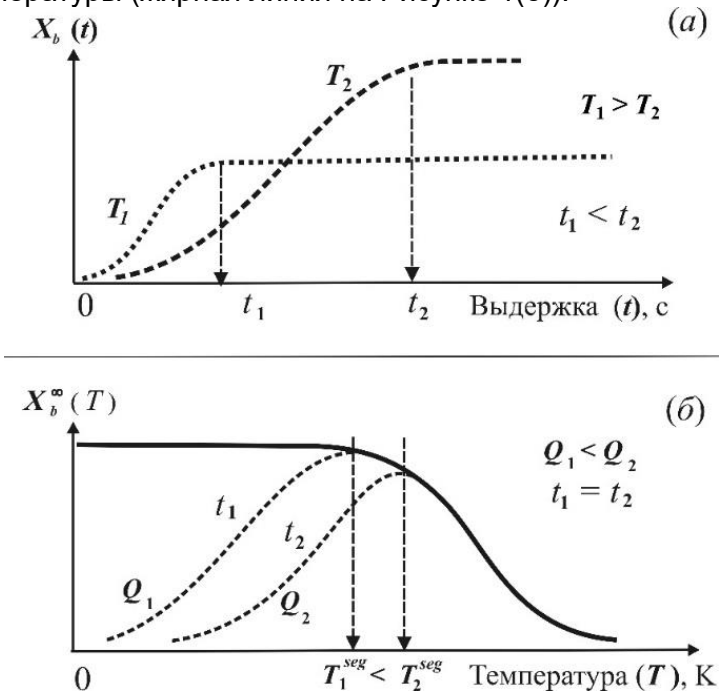


Рисунок 1 − Схема температурно-временных зависимостей концентрации растворенных элементов в сегрегации при внутренней адсорбции в твердом растворе ограниченной растворимости после предварительной выдержки и закалки с более высоких температур:
a) поверхностная концентрация растворенного элемента ($X_b(t)$) как функция времени (t);
b) равновесная концентрация растворенного элемента в сегрегации ($X_b^{\infty}(T)$)как функция температуры изотермической выдержки (T).

Гипотеза о существовании температурных интервалов образования поверхностных сегрегаций растворенных элементов

Как показано выше, при бесконечном времени изотермической выдержки зависимость равновесной сегрегации от температуры $X_b^{\infty}(T)$ выглядит как монотонная кривая на Рисунке 1(б), где величина $X_b^{\infty}(T)$ уменьшается с увеличением температуры (Т).

В реальных условиях (при достаточно низких температурах и ограниченном времени изотермической выдержки) процесс образования сегрегаций контролируется скоростью диффузии, как описывает выражение (7), поэтому равновесное значение концентрации в сегрегации практически не достигается (пунктирные линии на Рисунке 1 (б)). При высоких температурах равновесная концентрация достигается быстрее (Рисунок 1, а), но ее величина значительно ниже, чем могла бы быть при низких температурах (Рисунок 1, б). Таким образом, при ограниченном времени изотермической выдержки твердого раствора следует ожидать существование некоторого температурного интервала, в котором будет наблюдаться максимальный уровень сегрегации растворенного компонента. Назовем этот интервал температурой образования сегрегации (ТОС) растворенного компонента. Очевидно, положения ТОС на температурной шкале (T_{seg}) для разных растворенных элементов могут не совпадать друг с другом, в зависимости от термодинамических свойств твердых растворов и диффузионной подвижности.

На схеме Рисунка 2 показано, предлагаемое определение положения условного интервала преимущественного обогащения границ зерен по шкале температур (T_{seg}).

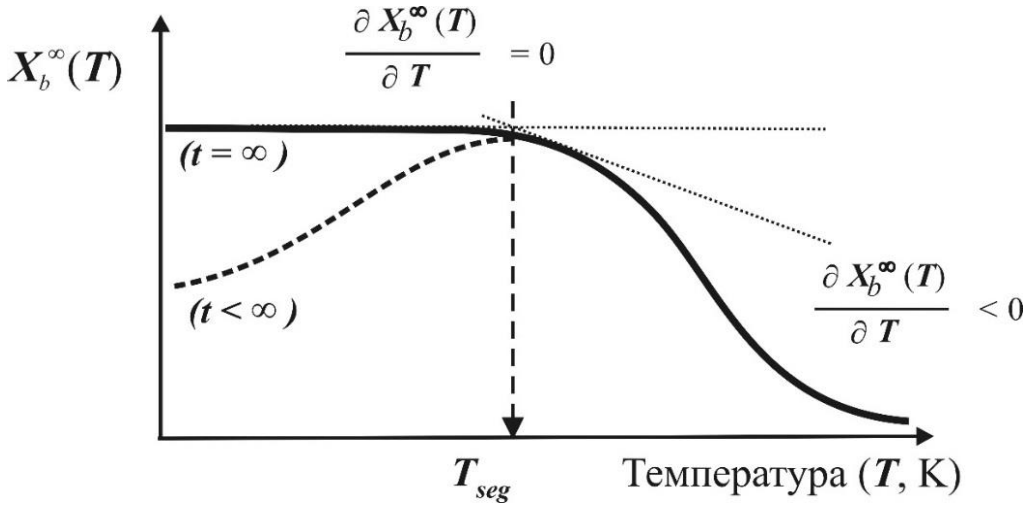


Рисунок 2 – Схема определения положения условного интервала преимущественного обогащения границ зерен по шкале температур (T_{seg}), названного температурой образования сегрегации (ТОС) растворенного компонента.

Предложенное Хондросом и Си [9] соотношение (6), в котором предельная объемная растворимость элементов в твердом растворе и равновесная поверхностная концентрацию i-го компонента представлены как функции температуры, распространим на многокомпонентную систему, используя подход, предложенный Гутманом [12], выразив таким образом как функцию температуры $X_{v0}^{i}(T)$ и $X^{\infty}{}_{b}^{i}(T)$ в (8):

$$\frac{X_b^{\infty i}(T)}{X_{bo} - \sum_{i=1}^{N} X_b^{\infty i}(T)} = \frac{X_v^i}{X_{vo}^i(T)} \exp\left[\frac{-E^i{}_{seg}}{RT}\right] \quad (8),$$

Здесь, согласно данному в [9] определению, X_{bo} – доля покрытия обогащаемой поверхности моноатомным слоем сегрегирующего элемента при насыщении, или это

некоторая условная величина, характеризующая толщину обогащенной поверхности, имеющая минимальное значение при моно-атомном слое (для сегрегаций в α-Fe: X_{bo}= 2,5÷4,3). Величины $X^{\infty i}_b(T)$, X^i_v, $X^i_{vo}(T)$ представлены в (8) в молярных долях.

Определим положение интервала сегрегирования отдельного компонента на шкале температур (T_{seg}) математически, из условия максимума функции $X^{\infty}{}_b^i(T)$, что заключается в равенстве нулю ее производной для каждого компонента, а именно:

$$\partial X^{\infty}{}_b^i(T)/\partial T = 0 \qquad (9).$$

Очевидно, точное решение уравнения (9) для температурной функции образования равновесной сегрегации, $X^{\infty}{}_b^i(T)$, не существует, поскольку она является монотонной, как показано на Рисунке 1(б) и Рисунке 2 (сплошная линия). Однако, попытаемся отыскать приблизительное решение уравнения (16) при условии, что при низкой температуре и достаточно большом времени изотермической выдержки, когда концентрация $X_b^i(T)$ близка к насыщению $X^{\infty}{}_b^i(T)$, как показано на Рисунке 2, можно считать, что: $X^i_b(T) \cong X^{\infty}{}_b^i(T) = \text{const}$, т.е. $\partial X^i_b(T)/\partial T \cong 0$.

Концентрация в сегрегации $X^{\infty}{}_b^i(T)$ и предельная объемная растворимость $X_{vo}^i(T)$ являются функциями температуры, связанными соотношением (8). Остальные параметры в (8) полагаем независящими от температуры, а именно: число сегрегирующих компонентов твердого раствора – (N= const); структура и общее число атомов сегрегации – (X_{bo} = const); термодинамический стимул сегрегирования – (E^i_{seg}/R = const); объемные концентрации компонентов – (X_v^i = const).

Кроме того, предполагаем, что при любой температуре изотермической выдержки число мест в сегрегации ограничено, и при этом, увеличение зернограничной концентрации какого-либо одного компонента приводит к уменьшению концентраций других.

То есть, можно считать, что сумма концентраций сегрегирующих элементов в соотношении (8): $\sum_{i=1}^{N} X_b^{\infty i}(T)$, – является постоянной величиной порядка 1, $(\sum_{i=1}^{N} X_b^{\infty i}(T) = 1)$

Следовательно, можно считать справедливым (10):

$$X_{bo} - \sum_{i=1}^{N} X_b^{\infty i}(T) = \text{const}, \qquad (10).$$

Продифференцировав левую и правую части выражения (8) по температуре, при условии (9) и сделанных выше допущений, получим следующее уравнение относительно T для определения $T=T^i_{seg}$:

$$\frac{\partial X_b^{\infty i}(T)}{\partial T} = \left(X_{bo} - \sum_{i=1}^{N} X_b^{\infty i}(T) \right) \cdot X_v^i \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{X_{vo}^i(T)} \exp\left(\frac{-E^i_{seg}}{RT} \right) \right) = 0 \qquad (11).$$

Очевидно, уравнение (11) имеет решение только при условии равенства нулю третьего сомножителя, являющегося производной сложной функции, по правилам преобразования которой получим:

$$-\frac{1}{(X_{vo}^i(T))^2} \cdot \frac{\partial X_{vo}^i(T)}{\partial T} \cdot \left(\exp\left(\frac{-E^i_{seg}}{RT} \right) \right) + \frac{1}{X_{vo}^i(T)} \cdot \left(\exp\left(\frac{-E^i_{seg}}{RT} \right) \right) \cdot \left(\frac{E^i_{seg}}{RT^2} \right) = 0 \qquad (12)$$

Упростив соотношение (12), приведем его к следующему виду (индекс i далее будем опускать):

$$-\frac{1}{X_{vo}}\frac{\partial X_{vo}(T)}{\partial T}+\frac{E_{seg}}{RT^2}=0 \qquad (13)$$

Из последнего получается уравнения для определения ТОС ($T=T_{seg}$):

$$T_{seg}^{\ 2}=\frac{\mathrm{E_{seg}}}{\mathrm{R}}\left[\mathrm{X_{vo}}(T)\Big/\left(\frac{\partial \mathrm{X_{vo}}(T)}{\partial T}\right)\right] \qquad (14)$$

Анализ возможности существования решений уравнения (14) относительно T_{seg}, приводит к следующим выводам.

Во-первых, решение уравнения (14), $T= T_{seg}$ (положительное по физическому смыслу, $T_{seg}>0$), может существовать, только если одновременно выполняются два условия: 1) $E_{seg}>0$, т.е. выполняется термодинамическое условие образования сегрегации данного элемента в данном твердом растворе (1−6); 2) предельная растворимость элемента увеличивается с повышением температуры, т.е. $\partial X_{vo}(T)/\partial T>0$.

Во-вторых, из (14) следует, что с увеличением E_{seg} величина T_{seg} должна возрастать. Последнее может иметь важное значение при разработке составов сталей и сплавов железа, и при выборе режимов их термообработки с целью предотвращения образования сегрегаций вредных примесей и формирования «полезных».

Заметим, что член в квадратных скобках выражения (14) – это относительное изменение предельной объемной растворимости ($\partial X_{vo}(T)/\partial T$), при этом абсолютное значение самой предельной растворимости ($X_{vo}(T)$) – роли не играет. Согласно температурным зависимостям, полученным аппроксимацией литературных данных [18] методом наименьших квадратов [17], представленным в Таблице 1, последнее условие справедливо для многих элементов, растворенных в α-Fe, например: для S, P, B, Sn, Al, Mo, Cu. За исключением Mn и Ni, растворимость которых понижается с увеличением температуры. Очевидно, в последнем случае уравнение (14) не будет иметь корней в области $T_{seg}>0$.

Решение уравнения (14) относительно T_{seg} может быть найдено методом последовательного приближения. Для этого выражение (14) преобразуем в (15) следующим образом:

$$(T_{seg})_{j+1}=\sqrt{\frac{\Delta G_{seg}X_{vo}(T_j)}{R}\Big/\frac{X_{vo}(T_j+\Delta T)-X_{vo}(T_j)}{\Delta T}}\ ,\ j=0,\ 1,\ 2,\ 3, \qquad (15)$$

Схема решения (15) следующая.

Задаются величины $T_{j=0}$ из области существования твердого раствора элемента в α-Fe (ΔT_j подбираются в зависимости от требуемой точности и скорости сходимости). Затем, для j +1 по формуле (15) вычисляются значения $(T_{seg})_{j+1}$. Далее, сравниваются значения T_j и $(T_{seg})_{j+1}$. Если отличие друг от друга последних величин достаточно мало, то процесс прекращается, и решение T_{seg} найдено.

Как показали проведенные расчеты для твердых растворов на основе α-Fe, выражение (15) имеет достаточно хорошую сходимость при $300K\leq T_o\leq 900K$ и $\Delta T = 1\div10$ K для S, P, B, Sn, Al, Mo, Cu, предельная растворимость которых в α-Fe увеличивается с повышением температуры, т.е. $\partial X_{vo}(T)/\partial T>0$.

Для Mn и Ni, растворимость которых понижается с увеличением температуры (смотри Таблицу 1), уравнение (14) не имеет корней в области $T_{seg}>0$. Заметим, не найдено прямого экспериментального подтверждения того, что Mn или Ni образуют интеркристаллитные или поверхностные сегрегации в α-Fe.

На Рисунке 3 представлены рассчитанные значения T_{seg} как непрерывные функции от E_{seg} для сегрегаций растворенных элементов (P, N, C, S, Al, Mo, Ti, Sn), образуемых на поверхности сплавов α-Fe при изотермической выдержке в вакууме:

сплошные линии соответствуют теоретическим расчетам по уравнению (14) при непрерывном E_{seg}; точки – расчет T_{seg} по данным E_{seg} из Таблицы 2.

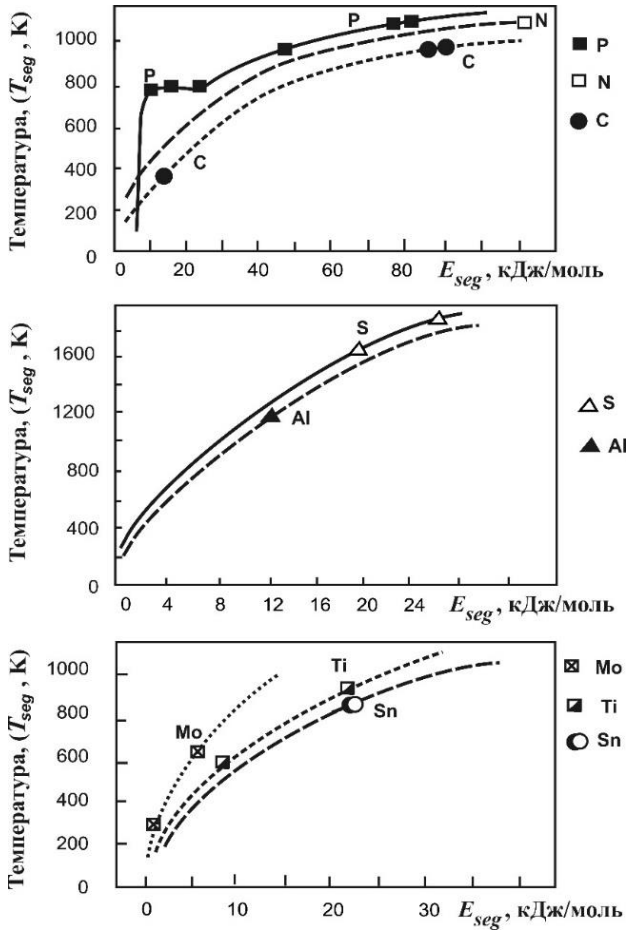


Рисунок 3 – Рассчитанные значения T_{seg}, (ТОС), как непрерывные функции от E_{seg} для сегрегаций растворенных элементов (P, N, C, S, Al, Mo, Ti, Sn), образуемых на поверхности сплавов α-Fe при изотермической выдержке в вакууме (линии соответствуют теоретическим расчетам по уравнению (14), точки – рассчитанные по (14) значения T_{seg} для E_{seg} из Таблицы 2).

Экспериментальное исследование температурных интервалов образования поверхностных сегрегаций

Методом Оже-спектроскопии исследовали закономерности образоваия сегрегаций различных элементов на поверхности сплавов на основе α-Fe при изотермических выдержках в вакууме.

Материалы и методика эксперимента

В качестве исследуемых объектов были выбраны двойные и тройные сплавы на основе α-Fe, содержащие P и S, как основные охрупчивающие примесями в сталях, и один из легирующих элементов (Mo, Cr, Ni, B, Al). Другие элементы (Sn, Si, Ti, Cu, C, N) рассматривались в исследовании как постоянные или случайный примеси, которые также могут образовывать сегрегации или влиять на сегрегации других элементов. Исходные образцы представляли собой пластины размером 10x10x0,5 мм, предварительно закаленные в воду. Температуры закалки рассчитывались по кривым температурной зависимости предельной растворимости (из Таблицы 1), чтобы обеспечить полную растворимость введенных компонентов в α-Fe, необходимую для совпадения состава твердого раствора в исходном состоянии с данными химического анализа сплавов.

Исследование состава поверхности сплавов проводили методом Оже-спектроскопии, с использованием комбайн-спектрометра “ESCALAB MK-II” фирмы “VG” (Великобритания). Приемы и методики Оже-спектроскопии описанны в [2, 9]. До помещения образцов в исследовательскую камеру Оже-спектрометра проводили

предварительную очистку их поверхности скоблением в подготовительной камере при разряжении порядка 10^{-8} Па. Спектры Оже-электронов записывали в вакууме не хуже 10^{-7} Па, с интервалами времени от 10 минут до 2 часов (в зависимости от температуры изотермической выдержки, влияющей на скорость сегрегации). Температура изотермической выдержки в рабочей камере спектрометра варьировалась от 300 К до 950 К. Режим записи спектров Оже-электронов выбрали исходя из принципов, описанных в [2, 9], так чтобы обеспечить высокую экспрессность при заданных режимах термообработки в вакууме и достаточно хорошее разрешение для анализа тонкой структуры спектров: энергия Е первичного пучка электронов составляла 3 кэВ при $\Delta E/E$ = const, напряжении модуляции 5,0 В и скорости записи порядка 0,2 эВ/с. Толщина анализируемого поверхностного слоя при данных условиях составляет порядка 5 размеров атомов, что сопоставимо с глубиной выхода Оже-электронов атомов железа, имеющих энергию 703 эВ. Для количественной характеристики элементного состава сегрегаций (X^i_b) по данным Оже-спектроскопии использована методика расчета, описанная в [9]. При этом, отношение поверхностной и объемной атомных концентраций (X^i_b/X^i_v) элемента i приравнивались к отношению его Оже-спектральных линий до и после изотермической выдержки. В качестве эталонов рассматривали известные значения (X^i_v) каждого сплава, определенные стандартными методами химического анализа.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На Рисунке 4 представлены полученные изотермы внутренней адсорбции азота, углерода, серы и фосфора на поверхности сплава Fe-0,13P-0,007S-0,025N-0,03C (% ат.) при изотермических выдержках в вакуумной камере Оже-спектрометра, которые позволяют судить о скорости достижения и величине равновесных концентраций того или иного компонента в сегрегации. В частности, в рассматриваемом сплаве наблюдается обогащение поверхности углеродом при относительно низких температурах (до 600 К); сегрегация азота наблюдается в интервале 500-650 К; сера образует сегрегации, начиная с 600К и выше; а фосфор заметно обогащает поверхность при температурах от 550 К до 800 К (Рисунок 4).

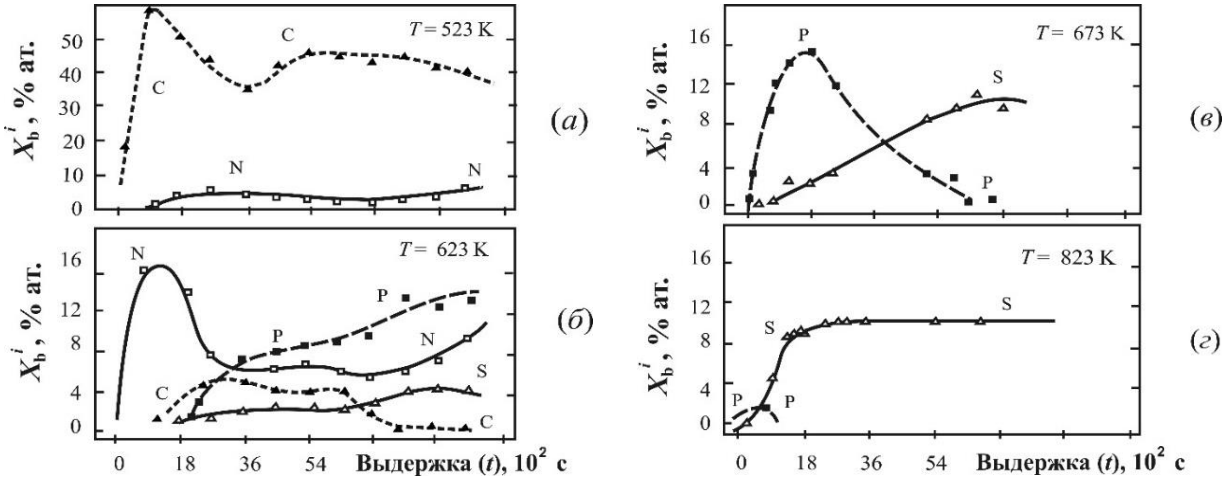


Рисунок 4 − Изотермы образования поверхностных сегрегаций N, C, S, P в сплаве Fe-0,13P-0,007S-0,025N-0,03C (%, ат.) при изотермических выдержках в вакууме при различных температурах: а) 523 К; б) 623 К; в) 673 К; г) 873 К.

Данные из Рисунка 4 для сплава Fe-0,13P-0,007S-0,025N-0,03C (% ат.) перенесены на Рисунок 5 в виде термокинетических диаграмм, состоящих из «С»-образных изодозных кривых, характеризующих время достижения определенной концентрации каждого из компонентов в сегрегации (в данном случае: 50% от максимально наблюдаемого равновесного значения). Аналогичные диаграммы для N,

C, P, S и других элементов, образующих сегрегации в α-Fe, построены для других сплавов (Рисунки 5−11).

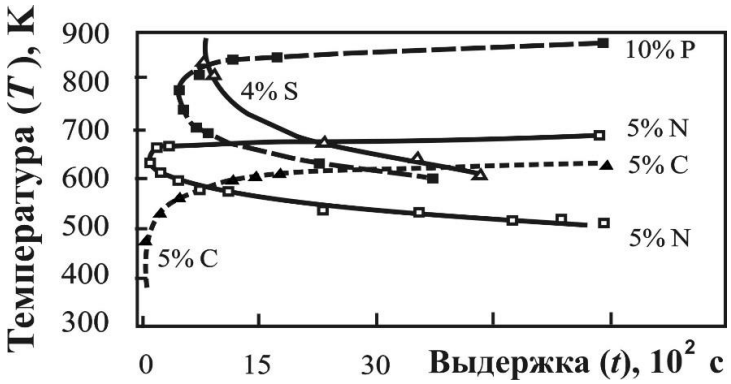


Рисунок 5 − Термокинетические диаграммы образования равновесных сегрегаций P, S, N и C на свободной поверхности сплава Fe-0,13P-0,007S-0,025N-0,03C (%, ат.) при изотермических выдержках в вакууме.

Нижние ветви «С»-образных изодозных кривых на Рисунках 5−11 отражают сокращение времени формирования сегрегации при повышении температуры изотермической выдержки, что связано, по-видимому, с увеличением диффузионной подвижности атомов. По достижении некоторой температуры изотермической выдержки, называемой температурой образования сегрегации (ТОС, или T_{seg}), время образования равновесной сегрегации с рассматриваемым уровнем обогащения чрезвычайно возрастает (верхние ветви изодозных кривых на Рисунках 5−12), что сопровождается пониженим уровня концентрации в равновесной сегрегации при повышении температуры.

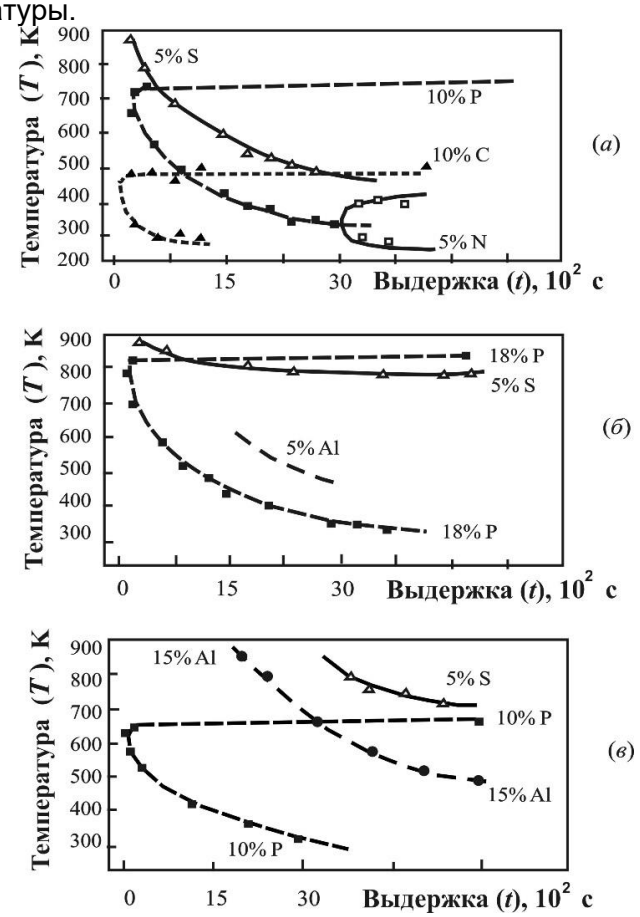


Рисунок 6 – Термокинетические диаграммы образования равновесных сегрегаций P, S, N, C, и Al на свободной поверхности сплавов Fe-Al-P при изотермических выдержках в вакууме: а) Fe-0,Al-0,07P-0,005S-0,02N-0,03C; б) Fe-1,2Al-0,05P-0,005S-0,01N-0,04C; в) Fe-5,6Al-0,06P-0,007S-0,01N-0,04C (%, ат.).

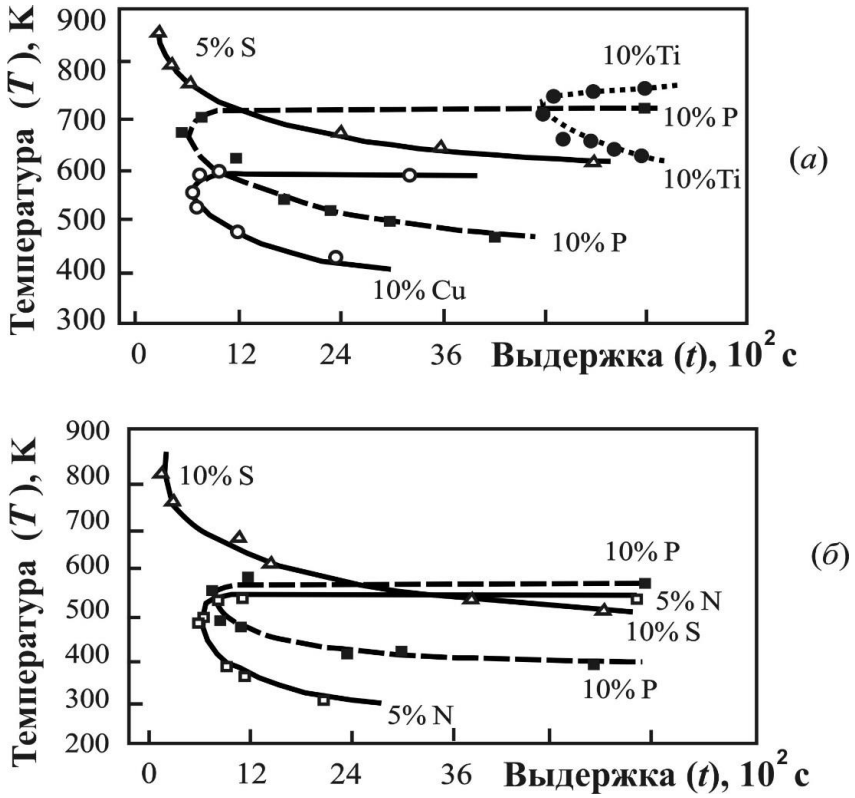


Рисунок 7 – Термокинетические диаграммы образования равновесных сегрегаций P, S, N, C, Ti и Cu на свободной поверхности сплавов Fe-S-P при изотермических выдержках в вакууме: а) Fe-0,03S-0,14P-0,06N-0,02C-0,005Ti-0,006Cu; б) Fe-0,02S-0,14P-0,3N-0,04C (%, ат.).

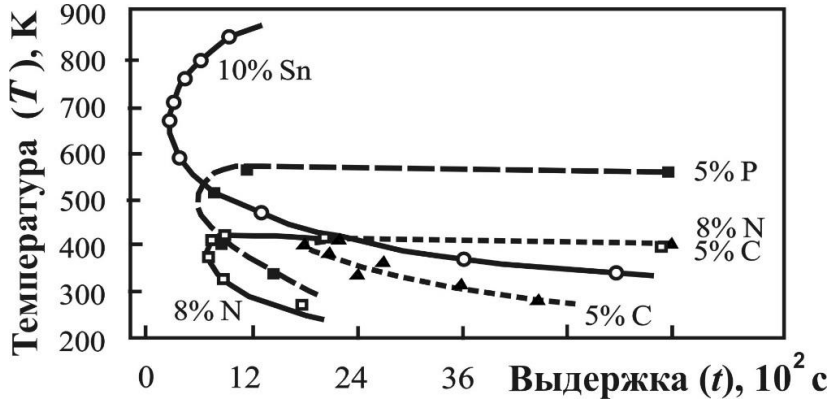


Рисунок 8 – Термокинетические диаграммы образования равновесных сегрегаций P, N, C и Sn на свободной поверхности сплава Fe-0,1Sn-0,1P-0,004S-0,006N-0,1C (%, ат.) при изотермических выдержках в вакууме.

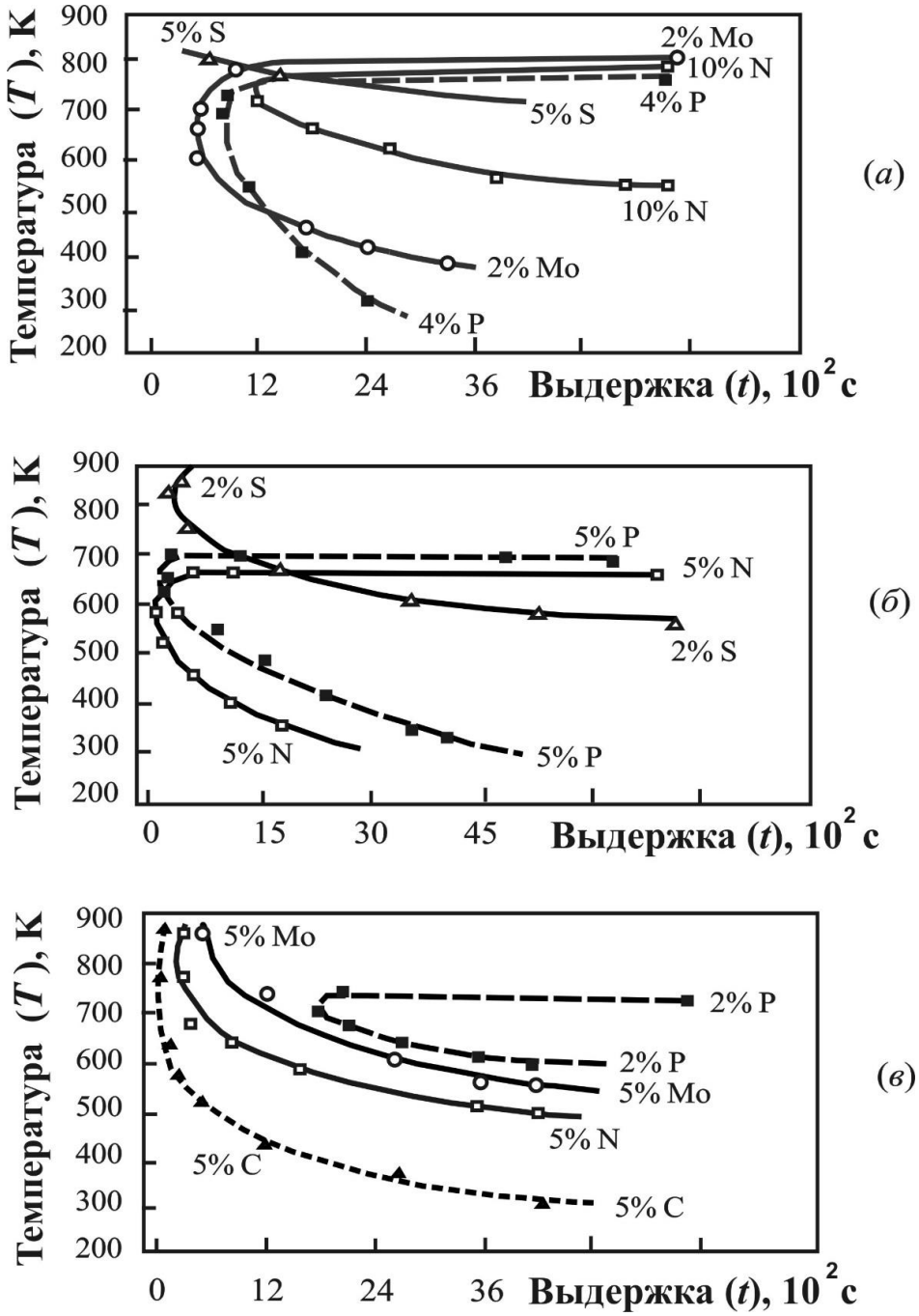


Рисунок 9 – Термокинетические диаграммы образования равновесных сегрегаций P, S, N, C и Mo на свободной поверхности сплавов Fe-Mo-P при изотермических выдержках в вакууме: a) Fe-1Mo-0.16P-0.004S-0.014N-0.02C; b) Fe-3Mo-0.26P-0.004S-0.06N-0.03C; c) Fe-3Mo-0.15P-0.004S-0.1N-0.01C (%, ат.)

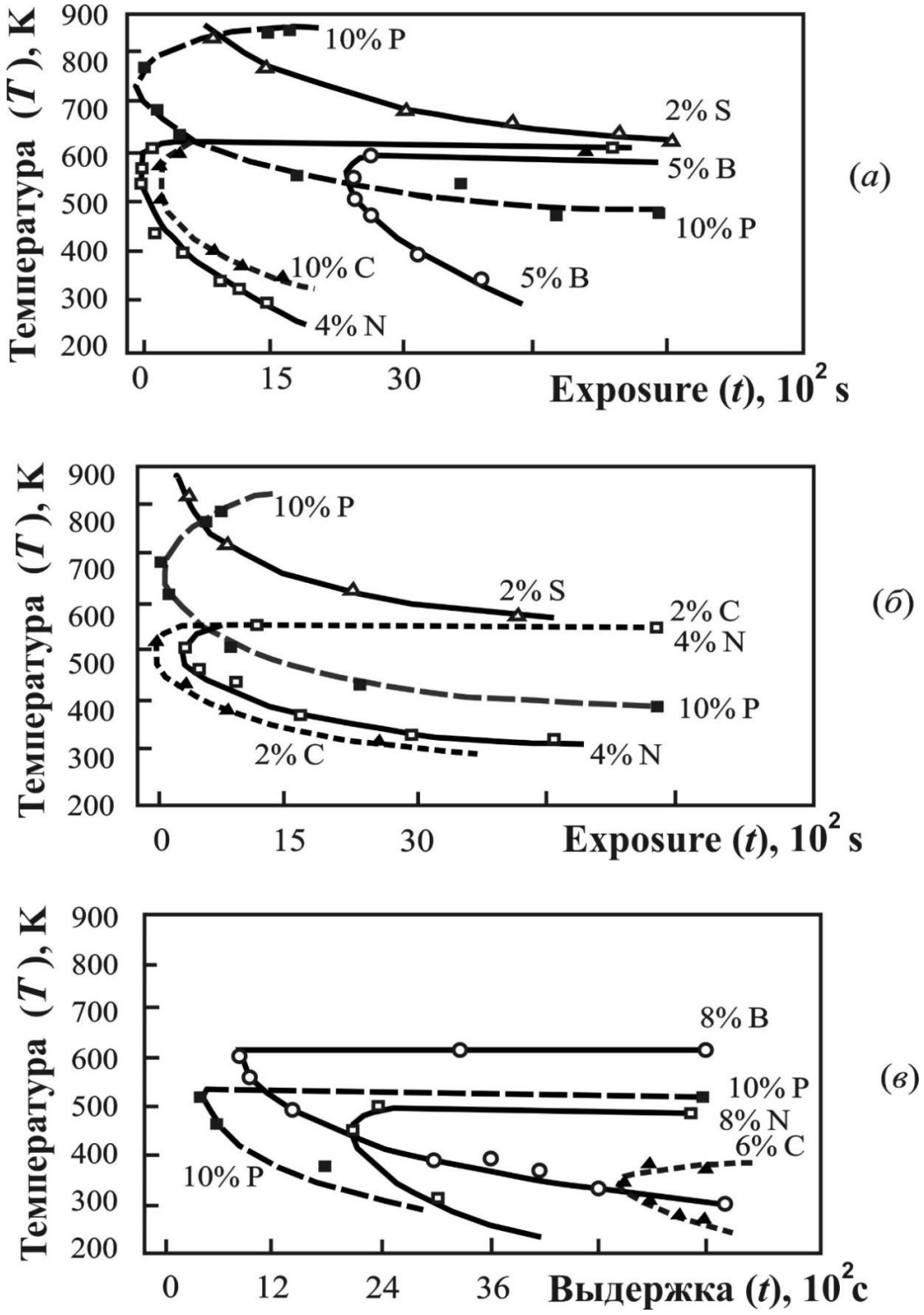


Рисунок 10 – Термокинетические диаграммы образования равновесных сегрегаций P, S, N, C и B на свободной поверхности сплавов Fe-B-P при изотермических выдержках в вакууме: a) Fe-0.02B-0.07P-0.005S-0.03N-0.02C; b) Fe-0.03B-0.02P-0.007S-0.04N-0.02C-2.7Ni; c) Fe-0.002B-0.13P-0.005S-0.003N-0.03C (%, ат.)

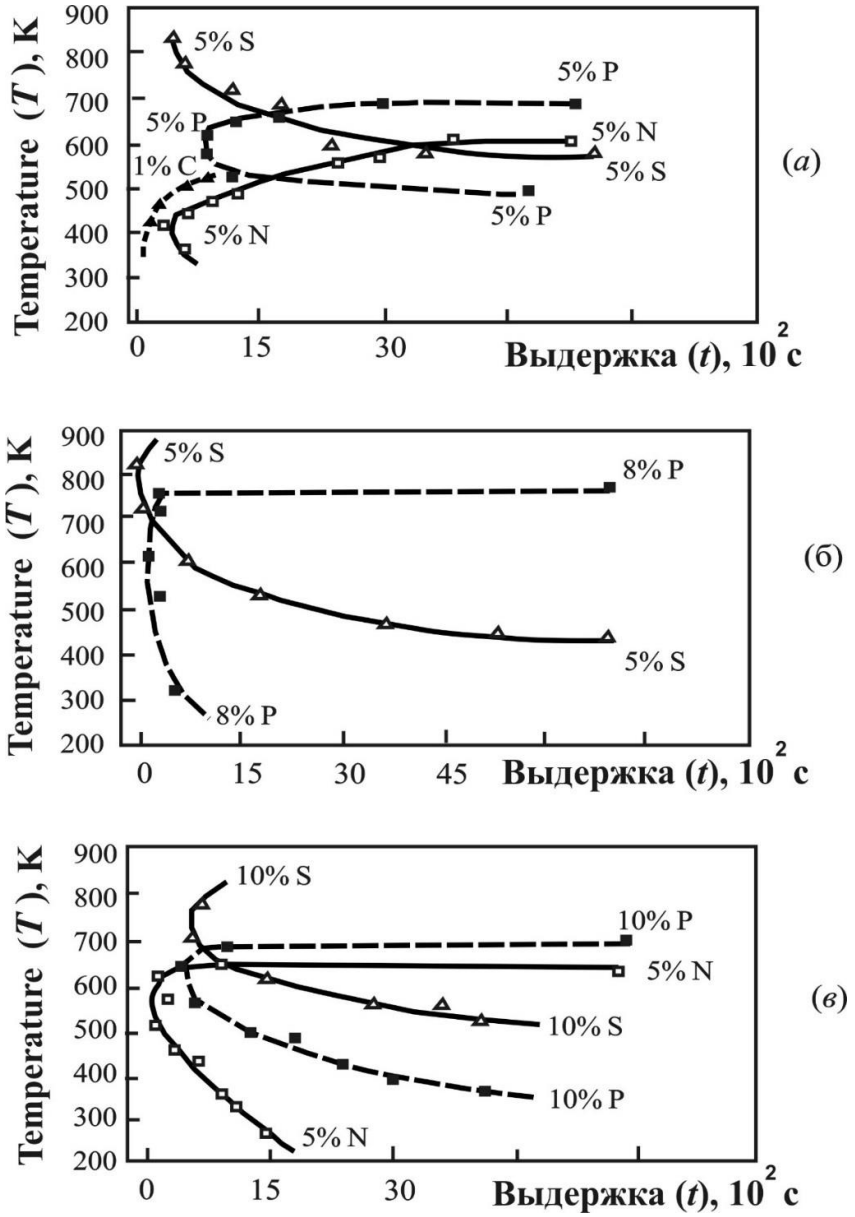


Рисунок 11 – Термокинетические диаграммы образования равновесных сегрегаций P, S, N и C на свободной поверхности сплавов Fe-Ni-P при изотермических выдержках в вакууме: a) Fe-1Ni-0,14P-0,005S-0,06N-0,01C; b) Fe-3Ni-0.03P-0.005S-0.003N-0.014C; c) Fe-3Ni-0.17P-0.007S-0.05N-0.014C (%, ат.)

Обобщая данные, представленные на Рис. 5−11, можно отметить следующие температурные особенности формирования сегрегаций растворенных элементов на поверхности сплавов на основе α-Fe при изотермических выдержках в вакууме.

- В рассматриваемых сплавах обогащение поверхности углеродом (C) наблюдается в основном при относительно низких температурах (до 600 К).
- Сегрегация азота (N) наблюдается в интервале 500−650 К.
- Сегрегации с максимальной концентрацией фосфора (P) наблюдаются приблизительно при одной и той же температуре (порядка 800 К), которая совпадает с известным температурным интервалом развития обратимой отпускной хрупкости (770-830 К) сталей, что отмечалось в ряде работ [7, 10, 12].
- Сера (S), алюминий (Al) и олово (Sn) образуют сегрегации приблизительно в одном температурном интервале (800-950 К), положение которого выше, чем для P (смотри Рисунки 6, 7, 8). Причем, Al образует с S совместные сегрегации (Рисунок 6, в), а Sn вытесняет S, и сегрегация последней не образуется, несмотря на наличие ее в

сплаве (Рисунок 8). Полученные экспериментальные результаты по температурному интервалу образования сегрегации S в α-Fe совпадают с данными работы [8].

- Влияние объемного содержания Al на образование сегрегаций в сплавах α-Fe имеет сложный характер: при незначительных добавках Al наблюдается резкое подавление поверхностных сегрегаций N и C (Рисунок 6 а, б), что приводит к резкой активизации P; при значительном увеличении объемного содержания Al − температура образования сегрегации P понижается и уменьшается его доля в сегрегации (Рисунок 6, в).

- Mo, Ti и P в рассматриваемых сплавах α-Fe образуют сегрегации приблизительно в одном температурном интервале (сравни Рисунки 4, 7). Однако, увеличение содержания N и Mo приводит к повышению температуры сегрегации Mo, N, C вплоть до 900 K (Рисунок 9, в).

- B и Cu в α-Fe образуют сегрегации приблизительно в одном температурном интервале с N и C (смотри Рисунки 7, а и Рисунок 10, б).

- Сегрегации Ni и Si, в сплавах на основе α-Fe не обнаружены (Рисунки 5−11 а, б, в), также и Mn (содержание последнего, по данным химического анализа, было ничтожно).

По полученным данным Оже-спектроскопии (Рисунки 5−11), решая уравнение (14) относительно E^i_{seg} при заданном T^i_{seg}, провели оценку значений энергии сегрегирования (E^i_{seg}) компонентов в исследованных сплавах на основе α-Fe. Температурные зависимости предельной объемной растворимости, $X_{vo}^i(T)$, принимаемые в расчете, взяты из Таблицы 1. Полученные таким образом значения E^i_{seg} и соответствующие T^i_{seg} представлены на Рисунке 12. Отметим, что полученные значения E^i_{seg} по порядку величины совпадают с данными из независимых источников в Таблице 2.

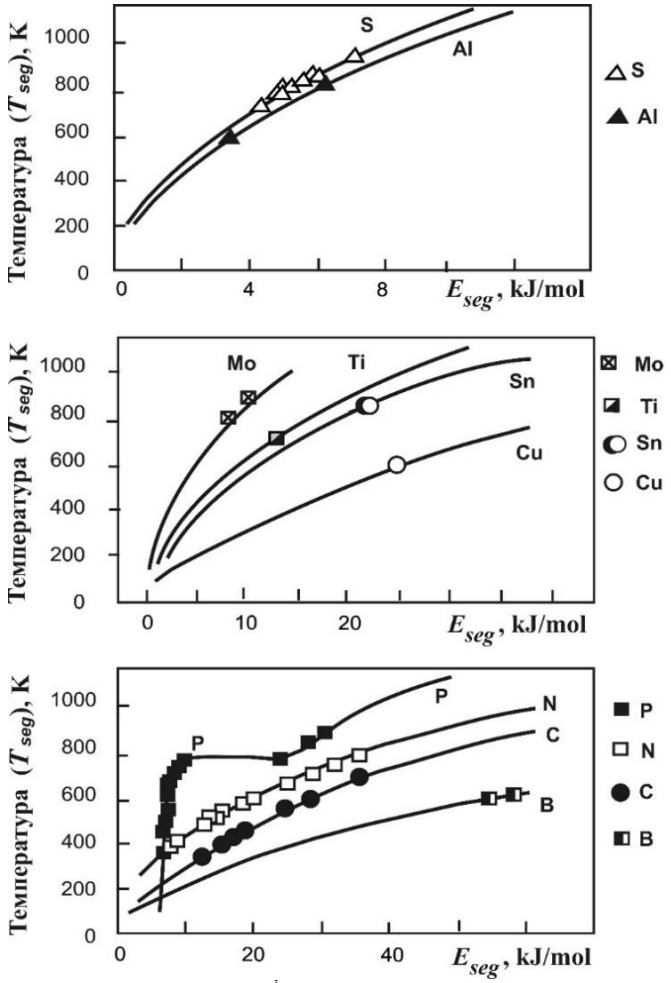


Рисунок 12 − Значения T^i_{seg} по данным Оже-спектроскопии: точки на соответствующие им линиях E^i_{seg}, полученных их уравнения (14).

Далее, значения ТОС (T_{seg}) для сегрегирующих элементов в исследованных сплавах на основе α-Fe, определяемые по положению «носа» изодозных кривых на Рисунок 5-11 представлены на Рисунке 13 в виде серых прямоугольников, длина которых соответствует разбросу наблюдаемых значений (ΔT_{seg}). Для Ti и Sn длина серых прямоугольников на Рисунке 14 соответствует экспериментальной точности оценки: $\Delta T_{seg} = \pm$ 25 K. Все элементы, образующие сегрегации в α-Fe, расположены по горизонтальному направлению в порядке возрастания среднего арифметического значения T_{seg}, (черные точки).

Наблюдается некоторая связь между величинами T_{seg} на Рисунке 13 и энергией активации объемной диффузии (Q) растворенных элементов в α-Fe (Таблица 3), а именно: C, N и B, имеющие наименьшие значения Q, образуют сегрегации при более низких температурах, чем менее подвижные элементы (Ti, Mo, Al, S, Sn, P), имеющие в 3−4 раза большую по величине Q.

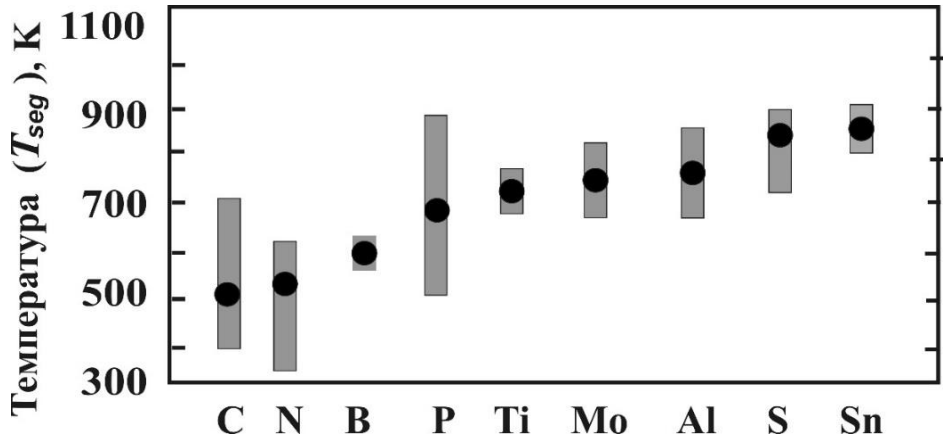


Рисунок 13 – Температурные интервалы образования поверхностных сегрегаций растворенных элементов в исследованных сплавах на основе α-Fe, определенные методом Оже-спектроскопии, по положению «носа» изодозных кривых на Рис.5−12, ТОС (T_{seg}), представленные в порядке возрастания энергии активации диффузии (Q).

Таблица 3 − Параметры коэффициента *D* объемной диффузии растворенных элементов в сплавах на основе α–Fe и низколегированных малоуглеродистых сталях: $D=D_0\exp(-Q/RT)$, по приведенным к общим условиям данным из [19].

Элемент	N	C	B	Mo	Al	Ti	Sn	S	P
***Q*, Дж/моль**	74289	76677	79610	238830	241736	243020	256344	256428	275000
D_o, см^2/с	0,00144	0,0251	0,0023	0,44	5,9	20	8	1700	376

Заключение

Проведенный математический анализ температурно-временных соотношений, традиционно описывающих интеркристаллитную внутреннюю адсорбцию по аналогии с адсорбцией газов на свободной поверхности, позволяет выдвинуть гипотизу о существовании определенных температурных интервалов образования поверхностных сегрегаций растворенных элементов в твердом растворе.

На основании выдвинутой гипотезы о сушествовании определенного температурного интервала образования сегрегации в твердых растворах при изотермических выдержках в вакууме, предложена математическая формула, описывающая связь температурного интервала образования сегрегации с энергетическим выигрышем перехода атома растворенного элемента из объема сплава в сегрегацию (E_{seg}) и изменением предельной объемной растворимости в зависимости от температуры ($\partial X_{vo}(T)/\partial T$).

Методом Оже-спектроскопии показано, что поверхностные сегрегации растворенных элементов (C, N, B, P, Mo, Ti, Al, S, Sn) в α-Fe, обусловленные внутренней адсорбцией при изотермической выдержке в вакууме, образуются в определенном для каждого элемента температурном интервале, положение которого

по шкале температур может не совпадать с интервалами других компонентов твердого раствора.

Наблюдается корреляция между температурой образования поверхностной сегрегации и диффузионной подвижностью растворенного эемента в объеме α-Fe: сегрегации более подвижных элементов (C, N и B) образуются при более низких температурах, чем P, Mo, Ti, Al, S, Sn; сегрегации S, Sn и Al образуются при температурах выше, чем P и Mo.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах.− М., Металлургия, 1960, 322 с.

2. Ковалев А.И., Щербединский Г.В. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1989, 191 с.

3. Архаров В.И., Вангейгейм С.Д., Дороганов В.В. и др. Проявление межкристаллитной внутренней адсорбции в закономерностях электролитического растворения сплавов. // Физико-химическая механика материалов. 1972. Т.8. №5. С. 3−9.

4. Гуляев А.П. Металловедение. Учебник для вузов. 6-е издание. М.: Металлургия, 1986, 544 с.

5. Hondros E.D., Seah M.P.: The theory of grain boundary segregation in terms of adsorption analogues. - Met. Trans. − 8A (1977), pp.1363-1371.

6. Lejcek P. Grain Boundary Segragation in Metals. Springer, (2010); book: 239 pp.

7. Eyre B. L., Edwards D. C., Titchmarsh J. M. Physical metallurgy of reversible temper embrittlement. – In: Adv. Phys. Met. and Appll. Steels Int. Conf. – London.- 1982, pp.246-258.

8. Абашкин Ю.Г., Деменьтьев А.П., Джибути Т.М., Иванова О.П. Оже-спектры серы, сегрегированной на поверхности 3d-металлов. − Поверхность, 1989, N11, с.48-54

9. Сих М.П. Оже-спектроскопия в металлургии. / В кн.: Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Пер. с англ./ Под ред. Д.Бригса и М.П.Сиха. М.: Мир, 1987, 600 с.

10. Gutmann M., Dumoulin Ph., Wayman M. The Termogynamics of Interactive Co-segragation of Phosphorus and Alloying Elements in Iron and Temper Brittled Steels.- Metallurgical Transactions . − 1982, V.13A, N10, p.1693−1711.

11. Seah M.P., Lea C. Surface Segregation Measurements by AES and their Relation to Metallurgical Problems.− Scripta Metallurgica.-1984, v.18, N10, pp.1057−1062.

12. Ковалев А.И., Мишина В.П., Щербединский Г.В. Особенности межкристаллитной внутренней адсорбции углерода и фосфора в сплавах железо-легирующий элемент.- ФММ, 1986, т.62, вып.1, с.126−132.

13. Ковалев А.И., Мишина В.П., Щербединский Г.В. Связь сегрегационного обогащения границ зерен в железе с различиями в электронном строении атомов примеси и растворителя. – Металлофизика, 1987, т.9, № 3, с.112-114.

14. Masuda-Tindo K. On the grain boundary segregation of sp-valence impurities in B.C.C. transition metal. – Phys.Stat.Sol.(B).-1986, V.134, p.545-549.

15. Dumoulin Ph., Guttmann M. The influence of chemical interactions between metallic and metalloid solutes on their segregation in α-Fe. – Materials Science and Engineering. – 1979, V.42, No. 11−13, p.249−263.

16. Grabke H.J. Surface and Grain Boundary Segregation on and in Iron and Steels. – Materials Technology Steel Research, Vol. 57 (1986), No. 4, pp.178-185.

17. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1978, 832 с.

18. Кубашевский О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. − М.: Металлургия, 1985, 184 с.

19. Adda Y., Philibert J. La Diffusion Dans les Solides. - Par Saclay, Paris, 1966.

REFERENCES

1. McLean D. Grain Boundaries in Metals, Oxford University Press, London, (1957); book: 346 pp.

2. Kovalev A.I., Scherbedinsky G.V. Modern Techniques of Surface Analysis of Steels and Alloys. Moscow, Metallurgy, (1989); book: 191 pp. (in Russian).

3. Arharov V.I., Vangejgejm S.D., Doroganov V.V. i dr. Proyavlenie mezhkristallitnoj vnutrennej adsorbcii v zakonomernostyah elektroliticheskogo rastvoreniya splavov. // Fiziko-himicheskaya mekhanika materialov. 1972. T.8. №5. S. 3−9. (in Russian).

4. Gulyaev A.P. Metallovedenie. Uchebnik dlya vuzov. 6-e izdanie. M.: Metallurgiya, 1986, book: 544 pp. (in Russian).

5. Hondros E.D., Seah M.P.: The theory of grain boundary segregation in terms of adsorption analogues. - Met. Trans. − 8A (1977), pp.1363-1371.

6. Lejcek P. Grain Boundary Segragation in Metals. Springer, (2010); book: 239 pp.

7. Eyre B. L., Edwards D. C., Titchmarsh J. M. Physical metallurgy of reversible temper embrittlement. – In: Adv. Phys. Met. and Appll. Steels Int. Conf. – London.- 1982, pp.246-258.

8. Abashkin YU.G., Demen't'ev A.P., Dzhibuti T.M., Ivanova O.P. Ozhe-spektry sery, segregirovannoj na poverhnosti 3d-metallov. − Poverhnost', 1989, N11, pp.48-54 (in Russian).

9. M. P. Seah. Auge Spectroscopy in Metallurgy. In book: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by D. Briggs and M. P. Seah,-John Wiley & Sons, (1983).

10. Gutmann M., Dumoulin Ph., Wayman M. The Termogynamics of Interactive Co-segragation of Phosphorus and Alloying Elements in Iron and Temper Brittled Steels.- Metallurgical Transactions . − 1982, V.13A, N10, p.1693−1711.

11. Seah M.P., Lea C. Surface Segregation Measurements by AES and their Relation to Metallurgical Problems.− Scripta Metallurgica.-1984, v.18, N10, pp.1057−1062.

12. Kovalev A.I., Mishina V.P., Shcherbedinskij G.V. Osobennosti mezhkristallitnoj vnutrennej adsorbcii ugleroda i fosfora v splavah zhelezo-legiruyushchij element.- FMM, 1986, t.62, vyp.1, pp.126−132. (in Russian).

13. Kovalev A.I., Mishina V.P., Shcherbedinskij G.V. Svyaz' segregacionnogo obogashcheniya granic zeren v zheleze s razlichiyami v elektronnom stroenii atomov primesi i rastvoritelya. – Metallofizika, 1987, t.9, № 3, s.112-114. (in Russian).

14. Masuda-Tindo K. On the grain boundary segregation of sp-valence impurities in B.C.C. transition metal. – Phys.Stat.Sol.(B).-1986, V.134, pp.545-549.

15. Dumoulin Ph., Guttmann M. The influence of chemical interactions between metallic and metalloid solutes on their segregation in α-Fe. – Materials Science and Engineering. – 1979, V.42, No. 11−13, p.249−263.

16. Grabke H.J. Surface and Grain Boundary Segregation on and in Iron and Steels. – Materials Technology Steel Research, Vol. 57 (1986), No. 4, pp.178-185.

17. Korn G., Korn T. Spravochnik po matematike dlya nauchnyh rabotnikov i inzhenerov. M.: Nauka, 1978, 832 s. (in Russian).

18. O. Kubaschewski: Iron – Binary Phase Diagrams. – Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, and Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, 1982. 184 pp.

19. Adda Y., Philibert J. La Diffusion Dans les Solides. - Par Saclay, Paris, 1966.

Глава поступила в редакцию 31.03.2026

Глава 32 ОКСИД-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Костюкевич П.А.*, Кузей А.М.
Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь
**e-mail: kostykevichP@yandex.ru*

В работе методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского фазового анализа изучена структура, физико-химические характеристики оксид-полимерных композиционных материалов системы полимер – наполнитель – алмаз и эксплуатационные характеристики инструмента на их основе при шлифовании сверхтвёрдых материалов. Установлено, что алмазосодержащий композиционный материал наследует глобулярную структуру связующего в исходном состоянии. Показано, что при изменении состава оксид-полимерного композита происходит увеличение его физико-механических характеристик. Описан механизм контактного взаимодействия алмазосодержащего композиционного материала со сверхтвёрдым материалом при шлифовании. Показано, что восстановления режущей способности инструмента при шлифовании сверхтвёрдых материалов достигается изменением (снижением) прочности приповерхностного слоя связки при воздействии смазочно-охлаждающей жидкости.

Ключевые слова: композиционные материалы, структура, физико-механические характеристики, алмазно-абразивная обработка, режущая способность

OXIDE-POLYMER COMPOSITE MATERIALS FOR INSTRUMENTAL PURPOSES

Kostyukevich P.A.*, Kuzey A.M.
Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Belarus, Minsk
**e-mail: kostykevichP@yandex.ru*

Using scanning electron microscopy and X-ray phase analysis, the structure, physico-chemical characteristics of oxide–polymer composite materials of the polymer–filler-diamond system and the performance characteristics of tools based on them when grinding superhard materials were studied. It has been established that the diamond-containing composite material inherits the globular structure of the binder in its initial state. It is shown that when the composition of the oxide-polymer composite changes, its physico-mechanical characteristics increase. The mechanism of contact interaction of a diamond-containing composite material with a superhard material during grinding is described. It is shown that the restoration of the cutting ability of the tool when grinding superhard materials is achieved by changing (decreasing) the strength of the surface layer of the ligament when exposed to a coolant.

Keywords: *composite materials, structure, physico-mechanical characteristics, diamond-abrasive processing, cutting ability*

Введение

Физико-химические характеристики материалов определяются их составом и структурой. Эксплуатационные характеристики изделий из них зависят от условий эксплуатации [1]. Высокие значения физико-химических характеристик (твёрдости, предела прочности при сжатии, модуля упругости и т. д.) материалов не являются факторами, определяющими их области применения и эксплуатационные характеристики. К таким материалам можно отнести и абразивные материалы. Наряду с высокими значениями физико-механических характеристик эти материалы должны обеспечивать и высокие эксплуатационные показатели инструмента [2]. В ряде случаев высокие значения физико-механических характеристик не являются определяющими при разработке материалов для абразивной (алмазно-абразивной) обработки. Такие материалы, наряду с высокими значениями физико-механических

характеристик, обеспечивающих прочное закрепление зёрен абразива, должны изнашиваться при фрикционном, контактном взаимодействии с обрабатываемым материалом [3].

Термореактивные полимеры широко применяются в качестве матрицы в составе композиционных материалов, в том числе и в инструментальной промышленности при производстве алмазно-абразивного инструмента [4]. Использование полимерных матриц позволяет создавать инструменты с регулируемыми свойствами, позволяющими избегать «засаливания» рабочего слоя при алмазно-абразивной обработке [4]. Недостатками смол являются их низкие физико-механические характеристики, обуславливающие низкую прочность закрепления алмазных зёрен связующим на их основе и быстрое его изнашивание в условиях контактного взаимодействия с поверхностью обрабатываемой заготовки, что ухудшает технико-экономические показатели алмазно-абразивной обработки [5]. Улучшения физико-механических характеристик материалов можно достигнуть изменением их состава и структуры. Наиболее распространённым методом является введение в матрицу (металлическую, полимерную, керамическую) дисперсных частиц наполнителей. Также, повышение физико-механических характеристик материалов достигается образованием наноразмерных структур материалов. Примером могут служить структуры, образующиеся в алюминиевых сплавах (Al–Cu; Al–Zn; Al–Ag и др.) в процессе дисперсионного твердения при старении: распад пересыщенного твёрдого раствора с образованием сферических частиц растворённой фазы (зон Гинье-Престона) [6]. Полимерные матрицы с ультрадисперсными частицами наполнителей имеют подобные структуры.

В работе методами электронной сканирующей микроскопии, измерения предела прочности при сжатии, твёрдости по Роквеллу изучены структура, физико-механические характеристики композиционных материалов систем полимер – наполнитель и эксплуатационные характеристики алмазосодержащих композиционных материалов на их основе.

В качестве связующего, в связках алмазно-абразивного инструмента, использовали фенолформальдегидную смолу марки СФП-012А; наполнителей: ультрадисперсный диоксид кремния с удельной поверхностью 300±30 $м^2/г$; карбид кремния зернистостью 10/7 мкм; минеральный наполнитель с основной фракцией -20 мкм. Концентрация диоксида кремния в композиционных материалах составляла 5, 10, 30 об. %; карбида кремния – 5 об. %; минерального наполнителя – 5 об. %. Шихту композиционных материалов получали по технологии жидкофазного совмещения компонентов. Образцы композиционных материалов для исследований цилиндрической формы 20×10 мм изготавливали методом горячего прессования при давлении 30, 50, 100 МПа, температуре 425 К. Отжиг образцов композиционных материалов после горячего прессования проводили при температуре 475 К в течение 10 минут. Образцы алмазосодержащих композиционных материалов для исследований цилиндрической формы 20×10 мм изготавливали методом горячего прессования при давлении 100, 150, 200 МПа и температуре 425 К.

Алмазный инструмент формы 1А1 150×5×6×32, содержащий порошок АС-6 зернистостью 100/80 мкм при концентрации его зёрен в связке 150 % (35 об. %), изготавливали методом горячего прессования алмазосодержащей шихты при давлении 50 МПа и 100 МПа и температуре 425 К. Обработку заготовок композиционного материала на основе кубического нитрида бора массой 153 – 256 мг проводили на круглошлифовальном станке ШП-3. В качестве смазочно-охлаждающей жидкости применялась вода.

Увеличение давления горячего прессования (30, 50, 100 МПа) при изготовлении образцов из композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния сопровождается увеличением их твёрдости и предела прочности при сжатии (Таблица 1). При увеличении концентрации диоксида кремния (5, 10, 30 об. %) в композиционном материале, вне зависимости от значений давления при горячем прессовании, происходит рост физико-механических характеристик образцов композиционных материалов (Таблица 1). Введение 5 об. % карбида кремния в состав

композиционных материалов с 30 об. % диоксида кремния приводит к увеличению твёрдости и предела прочности при сжатии образцов независимо от значений давления горячего прессования при их изготовлении (Таблица 2).

Таблица 1 – Физико-механические характеристики композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния

Составы связок	Давление прессования, МПа	Твёрдость, HRB_{100}	σ_B^c, МПа
СФП – (5 об.%) SiO_2	30	–	129
	50	23	145
	100	29	181
СФП – (10 об.%) SiO_2	30	21	137
	50	30	150
	100	36	193
СФП – (30 об.%) SiO_2	30	31	157
	50	41	172
	100	46	220

Введение в связующее фенолформальдегидная смола – диоксид кремния наполнителей: карбида кремния и минерального наполнителя, приводит к изменению твёрдости и предела прочности при сжатии образцов композиционных материалов (Таблица 2). Наибольшее влияние на твёрдость и предел прочности при сжатии композиционных материалов оказывает введение в связующее карбида кремния с более высокими значениями микротвёрдости частиц (Таблица 2). Увеличение твёрдости композиционного материала при введении в связующее менее твёрдых частиц минерального наполнителя следует связывать с армирующим (арочным) эффектом упрочнения при введении в связующее частиц больших размеров, хотя и с меньшей твёрдостью (Таблица 2).

Таблица 2 – Физико-механические характеристики композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния – минеральный наполнитель

Составы связок	Давление прессования, МПа	Твёрдость, HRB_{100}	σ_B^c, МПа
СФП – (10 об.%) SiO_2 – (5 об. %) SiC	30	26	195
	50	31	210
	100	33	230
СФП – (30 об.%) SiO_2 – (5 об. %) SiC	30	38	220
	50	52	236
	100	60	250
СФП – (30 об.%) SiO_2 – (5 об. %) SiC – (5 об.%) минеральный наполнитель	50	57	245
	100	62	250

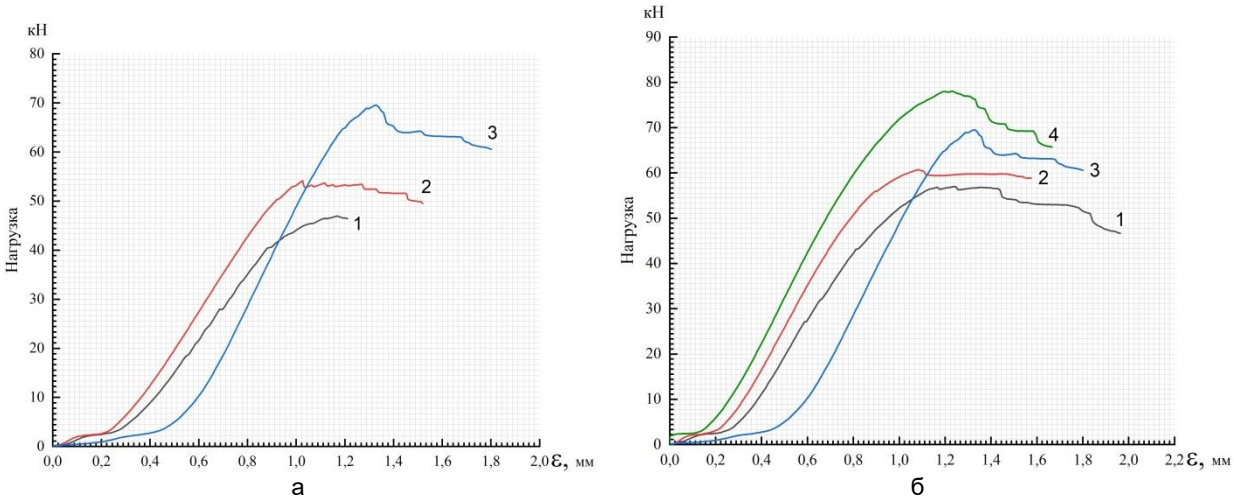
Отжиг образов композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния – минеральный наполнитель при 475 К в течение 10 минут, вне зависимости от концентрации наполнителей и давления горячего прессования (30; 50; 100 МПа) при изготовлении, приводит к увеличению значений их твёрдости и предела прочности при сжатии (Таблица 3).

Таблица 3 – Физико-механические характеристики композиционных материалов после отжига при 475 К в течение 10 минут

Составы связок	Давление прессования, МПа	Твёрдость, HRB_{100}	σ_B^c, МПа
СФП – (5 об.%) SiO_2	30	–	143
	50	27	162
	100	35	189
СФП – (10 об.%) SiO_2	30	23	152
	50	34	179
	100	40	205
СФП – (30 об.%) SiO_2	30	37	173
	50	45	197
	100	54	235
СФП – (10 об.%) SiO_2 – (5 об. %) SiC	30	34	203
	50	41	223
	100	64	245
СФП – (30 об.%) SiO_2 – (5 об. %) SiC	30	44	227
	50	59	248
	100	71	265
СФП – (30 об.%) SiO_2 – (5 об. %) SiC – (5 об.%) минеральный наполнитель	50	63	250
	100	74	270

Анализ диаграмм деформирования образцов композиционных материалов, содержащих 30 об. % диоксида кремния показывают, что при увеличении давления горячего прессования (30; 50; 100 МПа) компакты выдерживают большую нагрузку (46,98; 53,42; 69,54 кН) до разрушения (Рисунок 1 а). Такие же закономерности характерны для образцов, содержащих 5; 10 об. % диоксида кремния (Таблица 1). Рост скорости деформирования образцов композиционных материалов, изготовленных при давлении прессования 30, 50, 100 МПа, отмечается при достижении нагрузки 29; 50; 60 кН соответственно (Рисунок 1 а). Увеличение концентрации диоксида кремния в композиционных материалах (5; 10; 30 об. %), изготовленных при давлении горячего прессования 100 МПа, сопровождается увеличением нагрузки (56,7; 60,72; 69,54 кН), выдерживаемой компактами до перехода в стадию необратимой деформации (Рисунок 1 б, Таблица 1). Подобные закономерности отмечаются и при испытании образцов, изготовленных при давлении прессования 30, 50 МПа (Таблица 1). Скорость деформирования образцов с 5; 10; 30 об. % возрастает при нагрузке 39; 47; 60 кН соответственно (Рисунок 1 б). Пороговая величина нагрузки до разрушения компакта

композиционного материала с 30 об. % диоксида кремния, 5 об. % карбида кремния (образец 4) составляет 78,02 кН – выше чем у композиционных материалов с 30 об. % диоксида кремния (образце 3), не содержащего карбид кремния; рост скорости деформирования происходит при достижении нагрузки 68 кН (Рисунок 1 б, Таблица 1).



а б

Рисунок 1 – Диаграммы деформирования (сжатия) образцов композиционных материалов: а) СФП-012А – (30 об. %) SiO_2; давление горячего прессования, МПа: 1 – 30; 2 – 50; 3 – 100; б) давление горячего прессования 100 МПа; концентрация SiO_2, об. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 30; 4 – СФП-012А – (30 об. %)SiO_2 – (5 об. %)SiC

Исходя из анализа данных диаграмм деформирования образцов композиционных материалов систем: фенолформальдегидная смола – диоксид кремния; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния – минеральный наполнитель, изготовленных при давлении горячего прессования 100 МПа; следует, что, после отжига при 475 K в течение 10 минут, вне зависимости от состава компактов и давления горячего прессования при их изготовлении, происходит увеличение значений нагрузок, которые они выдерживают до разрушения (Таблица 2, Рисунок 2).

Образцы композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – (10; 20; 30 об. %) диоксид кремния выдерживают большую нагрузку (59,28; 64,08; 74,16 кН), предшествующую их разрушению, чем образцы, которые не подвергались отжигу после горячего прессования (Рисунок 1 б, Рисунок 2). Рост скорости деформирования отожжённых образцов системы фенолформальдегидная смола – (10; 20; 30 об. %) диоксид кремния отмечается при нагрузках 40; 45; 60 кН соответственно (Рисунок 2). Образец композиционного материала системы фенолформальдегидная смола – (30 об. %) диоксид кремния – (5 об. %) карбид кремния после отжига выдерживает нагрузку 83,4 кН до перехода в стадию необратимой деформации; увеличение скорости деформирования компакта происходит при достижении нагрузки 65 кН (Рисунок 2). Для образца композиционного материала системы фенолформальдегидная смола – (30 об. %) диоксид кремния – (5 об. %) карбид кремния – (5 об. %) минеральный наполнитель пороговая величина нагрузки, предшествующей его разрушению, составляет 86,86 кН; при достижении нагрузки 67 кН отмечается рост скорости деформирования образца (Рисунок 2).

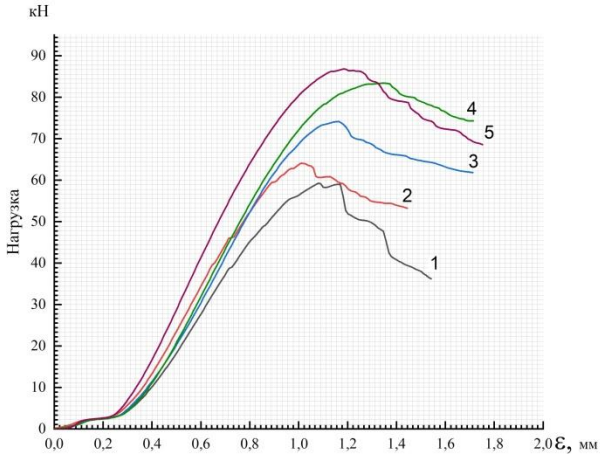


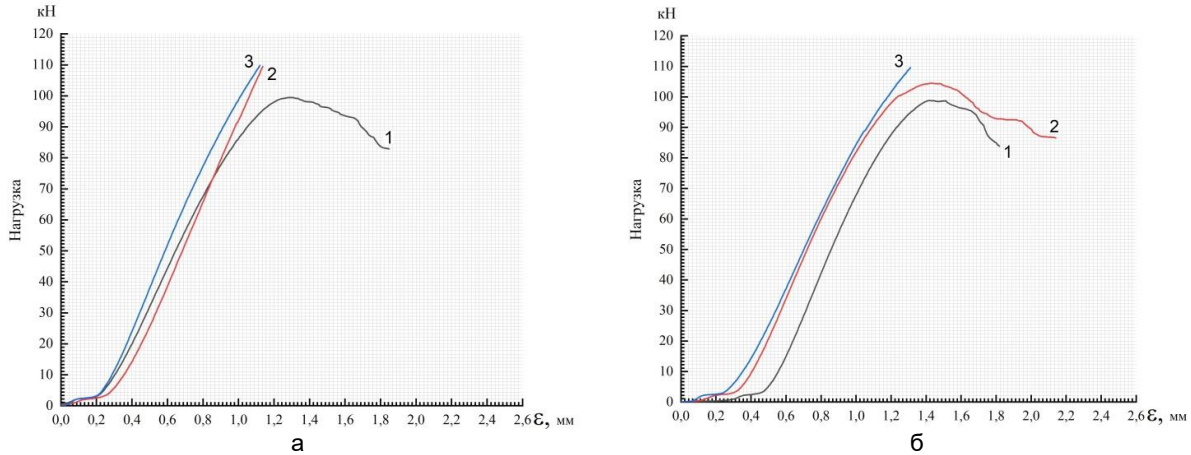
Рисунок 2 – Диаграммы деформирования (сжатия) образца КМ: концентрация SiO_2, об. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 30; 4 – СФП-012А – (30 об. %)SiO_2 – (5 об. %)SiC; 5 – СФП – (30 об.%) SiO_2 – (5 об. %) SiC – (5 об.%) минеральный наполнитель; давление горячего прессования 100 МПа; отжиг 475 К в течение 10 мин.

Твёрдость образцов алмазосодержащих композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния – алмаз при давлении горячего прессования 100, 150, 200 МПа составляет 84, 93, 97 HRB_{100} соответственно; предел прочности при сжатии 320, 350, 350 МПа соответственно.

Твёрдость компактов из алмазосодержащих композиционных материалов, в состав которых входит 5 об.% минерального наполнителя, при давлении горячего прессования 100, 150, 200 МПа составляет 82, 91, 95 HRB_{100} соответственно; предел прочности при сжатии 315, 335, 350 МПа соответственно.

Данные диаграмм деформирования алмазосодержащих композиционных материалов свидетельствуют о том, что образцы, изготовленные при давлениях горячего прессования 150, 200 МПа, вне зависимости от состава, выдерживают больший уровень нагрузок (104,48 кН; 110 кН) до перехода в стадию необратимой деформации (Рисунок 3). Анализ диаграммы деформирования образцов алмазосодержащих композиционных материалов без минерального наполнителя, показывает, что значение максимальной нагрузки, предшествующей разрушению компакта, полученного при давлении горячего прессования 100 МПа, составляет 98,8 кН; образцы, изготовленные при давлении 150, 200 МПа, не разрушаются при максимальной нагрузке 110 кН испытательной машины (Рисунок 3 а). Увеличение скорости деформирования первого образца происходит при достижении нагрузки 80 кН, изменение степени деформирования образцов номер 2 и 3 происходит монотонно (Рисунок 3 а).

Анализ диаграммы деформирования образцов с минеральным наполнителем, показывает, что пороговая величина нагрузки до разрушения компактов, полученных при давлении горячего прессования 100 и 150 МПа, составляет 97,8 кН и 104,48 кН соответственно. Компакт, изготовленный при давлении горячего прессования 200 МПа, выдерживает максимальную нагрузку испытательной машины – 110 кН, не разрушаясь (Рисунок 3 б). Скорость деформирования первого и второго образцов увеличивается при достижении нагрузки 80, 95 кН соответственно; степень деформирования третьего образца, изменяется монотонно (Рисунок 3 б).

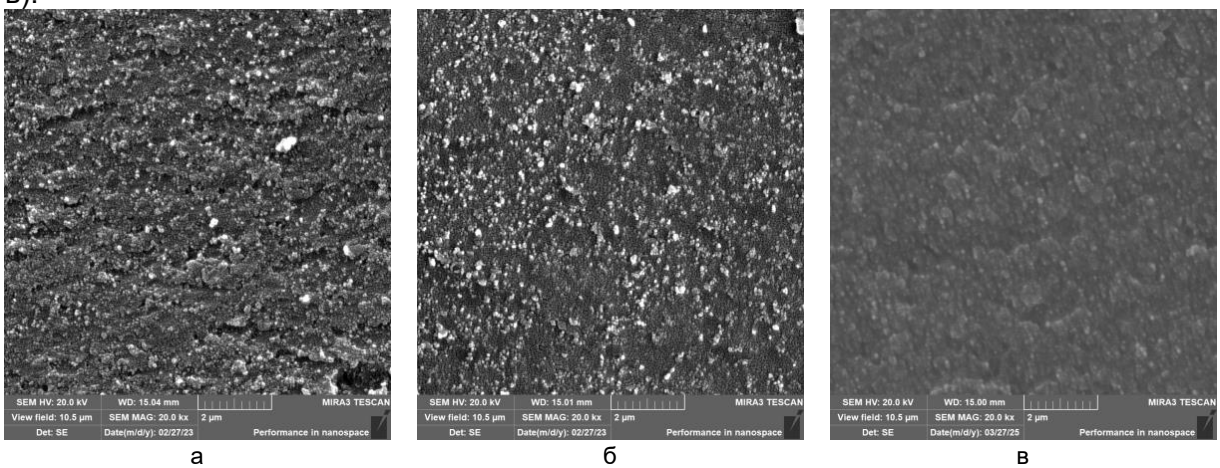


а б

Рисунок 3 – Диаграммы деформирования (сжатия) образцов алмазосодержащих композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – (10 об. %) диоксид кремния – карбид кремния – алмаз (а) и фенолформальдегидная смола – (10 об. %) диоксид кремния – карбид кремния – (5 об. %) минеральный наполнитель – алмаз (б). Давление горячего прессования: 1 – 100 МПа; 2 – 150 МПа; 3 – 200 МПа

Кривые «нагружение-деформация», описывающие степень деформации образцов композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния – минеральный наполнитель не зависимо от их состава и режимов изготовления (давления горячего прессования, отжига), подобны и существенно не отличаются (Рисунок 1, 2). Формы кривых деформирования образцов алмазосодержащих композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния – алмаз; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния – минеральный наполнитель – алмаз также подобны, не зависимо от их состава и значений давления горячего прессования при изготовлении (Рисунок 3).

Морфологии разрушенных поверхностей композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния после горячего прессования представляют собой совокупность округлых выступов и впадины между ними (Рисунок 4). Микроструктура композиционного материала с 10 об. % диоксида кремния, изготовленного при давлении горячего прессования 30 МПа, состоит из округлых частиц диоксида кремния и агломератов из частиц диоксида кремния с прослойками полимера (0,001 – 0,05 мкм), расположенных в полимерной матрице и пор (Рисунок 4 а). КМ с 10; 30 об. % диоксида кремния, изготовленные при давлении 100 МПа, имеют такую же микроструктуру, как и у образца композиционного материала с 10 об. % диоксида кремния, изготовленного при 30 МПа, но без наличия в ней пор (Рисунок 4 б, в).



а б в

Рисунок 4 – Морфологии разрушенных поверхностей композиционных материалов с 10 об.% SiO_2 (а, б) и 30 об. % SiO_2 (в). Давление горячего прессования: а – 30 МПа; б, в – 100 МПа

Изменение физико-механических характеристик связок оказывает влияние и на эксплуатационные показатели алмазно-абразивного инструмента. Режущая способность алмазно-абразивного инструмента (алмазно-абразивного композиционного материала), полученного при давлении горячего прессования 50 МПа с 10 об. % и 30 об. % диоксида кремния в связках при шлифовании заготовок композиционного материала на основе кубического нитрида бора массой 153 – 256 мг составила 3,5 мг/мин и 3,7 мг/мин, при относительном расходе алмаза 29 мг/мг, 23 мг/мг соответственно.

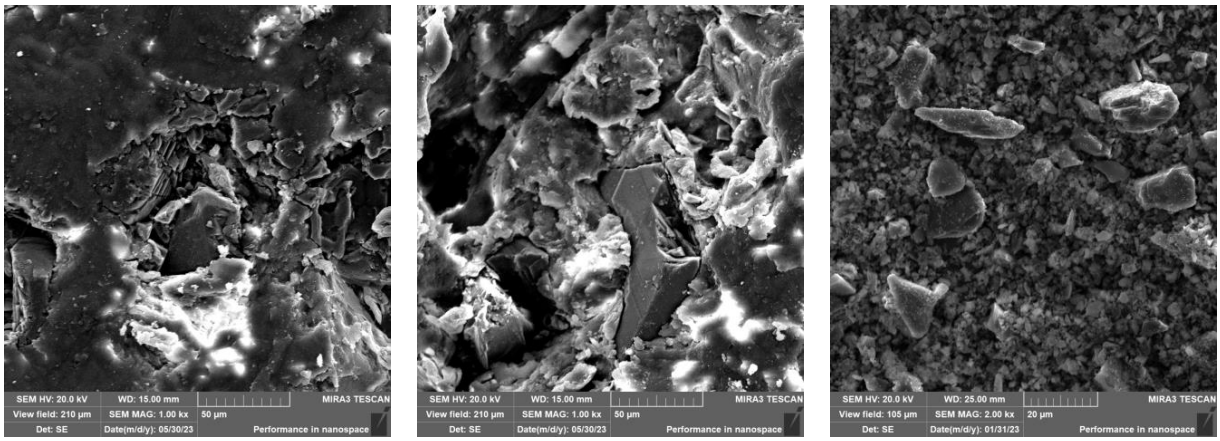
Увеличение давления горячего прессования при изготовлении алмазно-абразивного инструмента до 100 МПа приводит к увеличению режущей способности алмазно-абразивного инструмента с 10 об. % и 30 об. % диоксида кремния в связках до 3,8 мг/мин и 4,0 мг/мин, и снижению относительного расхода алмаза до 20 мг/мг и 16 мг/мг соответственно.

Введение в композиционный материал фенолформальдегидная смола – диоксид кремния дисперсных частиц карбида кремния приводит к повышению значений твёрдости и предела прочности при сжатии (Таблица 2). Увеличение физико-механических характеристик матрицы (связки) композиционного материала сопровождается изменением эксплуатационных характеристик алмазно-абразивного инструмента. Режущая способность алмазно-абразивного инструмента, полученного при давлении горячего прессования связки фенолформальдегидная смола – (10 об. %) диоксид кремния – (5 об. %) карбид кремния 50 МПа, при шлифовании заготовок из композиционного материала на основе кубического нитрида бора составила 3,8 мг/мин при относительном расходе алмаза 19 мг/мг, а инструмента, полученного при давлении горячего прессования 100 МПа, 4,2 мг/мин и 13 мг/мг соответственно.

Увеличение содержания диоксида кремния в связке алмазосодержащего композиционного материала приводит к снижению значений режущей способности алмазно-абразивного инструмента. Режущая способность алмазно-абразивного инструмента при давлении горячего прессования 50 МПа и 100 МПа составляет 3,3 мг/мин и 3,5 мг/мин соответственно. Относительный расход алмаза при круглом шлифовании заготовок из композиционных материалов на основе кубического нитрида бора составил 16 мг/мг и 10 мг/мг соответственно.

Введение в связку алмазно-абразивного композиционного материала минерального наполнителя приводит к изменению значений относительного расхода алмаза и режущей способности алмазно-абразивного инструмента при шлифовании заготовок композиционного материала на основе кубического нитрида бора. Режущая способность алмазно-абразивного инструмента, полученного при давлении горячего прессования 50 МПа, составляет 5,3 мг/мин, полученного при давлении горячего прессования 100 МПа 5,1 мг/мин. Относительный расход алмаза составил соответственно 29 мг/мг и 18 мг/мг.

Морфологии изношенных поверхностей алмазно-абразивных композиционных материалов представляют собой участки связующего (композиционный материал фенолформальдегидная смола – диоксид кремния), участки связки (композиционный материал фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния) и в различной степени изношенные алмазные зёрна (Рисунок 5). Продукты изнашивания алмазно-абразивного композиционного материала представлены в основном осколками алмазных зёрен. Основной фракцией осколков алмазных зёрен является фракция – 5 мкм (Рисунок 5 в)



а б в

Рисунок 5 – Морфологии изношенных поверхностей алмазосодержащих композиционных материалов: а – фенолформальдегидная смола – (30 об.%) диоксид кремния – (5 об. %) карбид кремния; б – фенолформальдегидная смола – (30 об. %) диоксид кремния – (5 об. %) карбид кремния – (5 об. %) минеральный наполнитель; в – морфология поверхности продуктов изнашивания алмазосодержащего композиционного материала. Давление горячего прессования 100 МПа

Формирование глобулярной структуры композиционных материалов из полимерной матрицы с расположенными в ней округлыми частицами из диоксида кремния размерами 0,001 – 0,05 мкм с прослойками фенолформальдегидной смолы указывает на сильное межчастичное взаимодействие между молекулами полимера (10 – 40 нм) и частицами диоксида кремния размерами 5 – 20 нм [7]. Твёрдость образцов из фенолформальдегидной смолы, изготовленных при давлении горячего прессования 50 МПа, составляет 72 HRT_{15}, предел прочности при сжатии 140 МПа. При введении 10 об. % диоксида кремния в полимер происходит увеличение твёрдости до 30 HRB_{100}, предела прочности при сжатии до 150 МПа, дальнейшее увеличение концентрации диоксида кремния также сопровождается ростом значений физико-механических характеристик (Таблица 1). Это обусловлено дисперсионным механизмом упрочнения фенолформальдегидной смолы наноразмерными частицами диоксида кремния. Увеличение твёрдости и предела прочности при сжатии образцов композиционных материалов при введении в их состав 5 об. % карбида кремния происходит за счёт реализации механизма дисперсного упрочнения полимерной матрицы. Увеличение твёрдости и предела прочности при сжатии композиционного материала при введении в связующее 5 об. % менее твёрдых, чем частицы карбида кремния, частиц минерального наполнителя следует связывать с армирующим (арочным) эффектом упрочнения при введении в связующее частиц больших размеров, хотя и с меньшей твёрдостью (Таблица 2). Увеличение твёрдости и предела прочности при сжатии образцов композиционных материалов после отжига при температуре 475 K в течение 10 минут после горячего прессования следует связывать с взаимодействием функциональных групп на поверхности частиц диоксида кремния, силанольных (–OH–) и силоксановых (Si–O), с функциональными группами (–OH–) фенол-формальдегидной смолы [8].

Снижение твёрдости и предела прочности при сжатии образов композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния – минеральный наполнитель; образцов алмазосодержащих композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния – алмаз; фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – карбид кремния – минеральный наполнитель – алмаз при уменьшении давления горячего прессования вызвано увеличением концентрации пор в композиционных материалах. Увеличение давления горячего прессования способствует растеканию связующего и заполнению им свободных пространств в областях множественных стыков между зёрнами алмаза и частицами карбида кремния, что снижает пористость связки.

Характер изменения значений режущей способности и удельного расхода алмаза при обработке заготовок из композиционного материала на основе кубического нитрида бора показывает, что увеличение концентрации диоксида кремния в связке (с 10 об. % до 30 об. %) сопровождается, при прочих равных условиях, снижением относительного расхода алмаза и увеличением значений режущей способности инструмента. Введение в состав алмазосодержащего композиционного материала (10 об. % диоксида кремния) карбида кремния приводит к увеличению значений режущей способности инструмента и снижению относительного расхода алмаза. Однако, при введении в композиционный материал фенолформальдегидная смола – (30 об. %) диоксид кремния, карбида кремния приводит к снижению относительного расхода алмаза и снижению режущей способности алмазно-абразивного инструмента. Подобный характер изменения значений режущей способности инструмента и относительного расхода алмаза обусловлен повышением физико-механических характеристик связки и прочности закрепления алмазных зёрен в связке.

Увеличение значений режущей способности алмазно-абразивного инструмента при незначительном увеличении относительного расхода алмаза (7 отн. %) при введении в состав связки минерального наполнителя связано с изменением механизма контактного взаимодействия алмазосодержащего композиционного материала с обрабатываемым материалом (заготовкой из композиционного материала на основе кубического нитрида бора).

Воздействие смазочно-охлаждающей жидкости на поверхность алмазно-абразивного композиционного материала в процессе алмазно-абразивной обработки приводит к растворению частиц минерального наполнителя, образованию открытых пор. Следствием этого процесса является снижение физико-механических характеристик (твёрдости, прочности) приповерхностного слоя связки, что способствует его изнашиванию при контактных, динамических воздействиях поверхности обрабатываемого материала. Скорость изнашивания связки возрастает, и над поверхностью связки обнажаются (выступают) вершины алмазных зёрен вместо выкрашившихся из связки. Этот процесс подавляет «засаливание» связки, способствует повышению режущей способности алмазно-абразивного инструмента.

Таким образом, увеличение физико-механических характеристик композиционных материалов на основе фенолформальдегидной смолы при введении ультрадисперсного (диоксид кремния) и дисперсного (карбид кремния) наполнителей обусловлено механизмом подобным механизму дисперсионного упрочнения и механизмом дисперсного упрочнения полимерной матрицы соответственно.

Повышение значений режущей способности алмазно-абразивного инструмента и снижения относительного расхода алмаза при введении минерального наполнителя в связку обусловлено снижением физико-механических характеристик приповерхностного слоя связки, образующегося при взаимодействии со смазочно-охлаждающей жидкостью в процессе шлифования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производство композиционных материалов в машиностроении: уч. пособие / В.Г. Шибаков, В.И. Калашников, Ю.А. Соколов [и др.]. – М.: КНОРУС, 2008. – 96 с.

2. Основы проектирования и технологии изготовления абразивного и алмазного инструмента: учеб. пособие / Ю.М. Ковальчук, В.А. Букин, Б.А. Глаговский [и др.]; под общей ред. Ю.М. Ковальчука. – М.: Машиностроение, 1984. – 288 с.

3. Rowe, W.B. Principles of modern grinding technology / W.B. Rowe // 2nd ed. – Oxford: Elsevier, 2014. – 480 p. – ISBN 978-0-12-810166-7.

4. Инструменты из сверхтвёрдых материалов / под. ред. Н.В. Новикова. – М.: Машиностроение, 2005. – 555 с.

5. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 352 с.

6. Волков Г.М. Материаловедение: учебник для студ. высш. учеб. заведений / Г.М. Волков, В.М. Зуев. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 400 с.

7. Диоксид кремния - кремнезём (орисил). Технические условия: ТУ 24.1-31695418-002:2008. - Введ.02.09.2008 (вводится вместо ТУ У 24.1-31695418-002-2003).

8. Структура и свойства дисперсий диоксида кремния в полиэтиленгликоле-400 / Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич, В. М. Зеленковский // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 3. – С. 51–55. – URL: https://doklady.belnauka.by/jour/article/view/102/102

REFERENCES

1. Proizvodstvo kompozicionnyh materialov v mashinostroenii: uch. posobie / V.G. SHibakov, V.I. Kalashnikov, YU.A. Sokolov [i dr.]. – M.: KNORUS, 2008. – 96 s. (in Russian)

2. Osnovy proektirovaniya i tekhnologii izgotovleniya abrazivnogo i almaznogo instrumenta: ucheb. posobie / YU.M. Koval'chuk, V.A. Bukin, B.A. Glagovskij [i dr.]; pod obshchej red. YU.M. Koval'chuka. – M.: Mashinostroenie, 1984. – 288 s. (in Russian)

3. Rowe, W.B. Principles of modern grinding technology / W.B. Rowe // 2nd ed. – Oxford: Elsevier, 2014. – 480 p. – ISBN 978-0-12-810166-7. (in English)

4. Instrumenty iz sverhtvjordyh materialov [Tools made of super-hard materials] / pod. red. N.V. Novikova. – M.: Mashinostroenie, 2005. – 555 s. (in Russian)

5. Polimernye kompozicionnye materialy. Prochnost' i tekhnologiya / S.L. Bazhenov, A.A. Berlin, A.A. Kul'kov, V.G. Oshmyan. – Dolgoprudnyj: Intellekt, 2010. – 352 s. (in Russian)

6. Volkov G.M. Materialovedenie: uchebnik dlja stud. vyssh. ucheb. Zavedenij [Materials Science: a textbook for students. higher. studies. establishments] / G.M. Volkov, V.M. Zuev. – M.: Izdatel'skij centr «Akademija», 2008. – 400 s. (in Russian)

7. Dioksid kremniya - kremnezem (orisil). Tekhnicheskie usloviya: TU 24.1-31695418-002:2008. - Vved.02.09.2008 (vvoditsya vmesto TU U 24.1-31695418-002-2003). (in Russian)

8. Struktura i svojstva dispersij dioksida kremnija v polijetilenglikole-400 [Structure and properties of silicon dioxide dispersions in polyethylene glycol-400] / T. V. Plisko, A. V. Bil'djukevich, V. M. Zelenkovskij // Doklady Nacional'noj akademii nauk Belarusi. – 2015. – T. 59, № 3. – S. 51–55. – URL: https://doklady.belnauka.by/jour/article/view/102/102. (in Russian)

Глава поступила в редакцию 14.04.2026

Глава 33 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ

Рубаник В.В.[1], Багрец Д.А.[*1], Мозжаров С.Е.[1], Ngo Thi Anh Tuyet[2]
[1]Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
[2]Институт материаловедения, ВАНТ, Ханой, Вьетнам
**e-mail: bagurets@gmail.com*

Метод электроосаждения является одним из наиболее перспективных способов формирования биоактивных кальций-фосфатных покрытий на металлических имплантатах благодаря возможности контроля состава, структуры и толщины покрытия при низких температурах процесса. В работе исследованы закономерности формирования структуры и фазового состава покрытий гидроксиапатита (ГА), полученных методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме на подложках из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и никелида титана. Методами рентгенофлуоресцентного, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии изучено влияние параметров электролита (концентрация ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-}, pH, добавки H_2O_2 и NaOH), температуры (23–85 °C), потенциала и времени осаждения на стехиометрию, кристалличность, текстуру и размер кристаллитов покрытий. Показано, что при комнатной температуре независимо от состава электролита формируется фаза брушита ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$). Повышение температуры до 65 °C и выше в сочетании с оптимизацией pH в диапазоне 4,1–6,0 и потенциала от -1,7 до -3,4 В позволяет синтезировать покрытия, близкие к стехиометрическому гидроксиапатиту. Определены режимы, обеспечивающие получение однофазных высококристаллических ГА-покрытий с коэффициентом текстуры до 2,6, что соответствует структуре, в наибольшей степени способствующей остеоинтеграции. Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологий нанесения биоактивных покрытий на медицинские имплантаты.

Ключевые слова: гидроксиапатит, кальций-фосфатные покрытия, электроосаждение, рентгеноструктурный анализ, кристалличность, текстура, биосовместимость.

CHARACTERISTIC FEATURES OF HYDROXYAPATITE COATING STRUCTURE FORMATION DURING ELECTRODEPOSITION

Rubanik V.V.[1], Bahrets D.A.[*1], Mozzharov S.E.[1], Ngo Thi Anh Tuyet[2]
[1]Institute of Technical Acoustics of the NAS of Belarus, Vitebsk, Belarus
[2]Institute of Material Sciences, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam
**e-mail: bagurets@gmail.com*

Electrodeposition is one of the most promising methods for forming bioactive calcium-phosphate coatings on metal implants due to the ability to control the composition, structure, and thickness of the coating under low-temperature process conditions. This study investigates the characteristic features of the formation of structure and phase composition formation of hydroxyapatite (HA) coatings obtained by electrochemical deposition under potentiostatic mode on substrates made of 12Kh18N10T stainless steel and titanium nickelide. Using XRF, XRD and IR spectroscopy the influence of electrolyte parameters (concentration of Ca^{2+} and PO_4^{3-} ions, pH, H_2O_2 and NaOH additives), temperature (23–85 °C), deposition potential, and time on the stoichiometry, crystallinity, texture, and crystallite size of the coatings was examined. The results show that at room temperature, the brushite phase ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) forms regardless of the electrolyte composition. Increasing the temperature to 65 °C and above, combined with optimization of pH in the range of 4.1–6.0

and a potential from –1.7 to –3.4 V, allows the synthesis of coatings close to stoichiometric hydroxyapatite. Deposition regimes that enable the production of single-phase, highly crystalline HA coatings with a texture coefficient of up to 2.6 have been identified, corresponding to a structure that most promotes osseointegration. The findings offer a basis for developing technologies to apply bioactive coatings to medical implants.

Keywords: hydroxyapatite, calcium phosphate coatings, electrodeposition, X-ray diffraction analysis, crystallinity, texture, biocompatibility.

Введение

Одним из ключевых требований биосовместимости является обеспечение функциональности имплантированного изделия или устройства в условиях биосреды. Металлические материалы не обладают таким свойством из-за слабой способности к связыванию с костной тканью. По этой причине большое внимание уделяется разработке составов и технологий формирования покрытий на поверхности металлических имплантов для повышения их биосовместимости. Фосфаты кальция видятся идеальными кандидатами для этой цели, поскольку являются основным минеральным компонентом костной ткани и зубной эмали. Семейство CaP включает различные соединения (Таблица 1), среди которых наиболее биосовместимым и химически стабильным в условиях биосреды является гидроксиапатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ с соотношением Ca/P = 1,67.

Таблица 1 – Параметры различных фаз фосфата кальция [1, 2]

Химическая формула	Соотношение Ca/P	Обозначение
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	0,50	MCPM
$Ca(H_2PO_4)_2$	0,50	MCPA
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,00	DCPD
$CaHPO_4$	1,00	DCPA
$Ca_x(PO_4)_y \cdot nH_2O$	1,20–2,20	ACP
$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	1,33	OCP
α-$Ca_3(PO_4)_2$	1,50	α-TCP
β-$Ca_3(PO_4)_2$	1,50	β-TCP
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	HA (ГА)
$Ca_{10}(PO_4)_6O$	1,67	OA
$Ca_4(PO_4)_2O$	2,00	TTCP

Среди многообразия методов нанесения покрытий ГА [3-7] особое место занимает электрохимическое осаждение (электроосаждение), ключевыми преимуществами которого являются: возможность наносить покрытия на подложки со сложной геометрией и пористой структурой; низкая температура процесса; точный контроль параметров осаждения и, как следствие, воспроизводимость структуры и свойств покрытия.

Механизм электроосаждения ГА-покрытий состоит в следующем. Водный раствор, содержащий ионы кальция и фосфат-ионы, источниками которых являются соответствующие соли, например, кальций азотнокислый $Ca(NO_3)_2$ и аммония дигидроортофосфат $NH_4H_2PO_4$, подвергается электролизу, при этом на границах раздела электрод-электролит протекают окислительно-восстановительные реакции [8]:

$$2H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^- \quad (1)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow \quad (2)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^- \quad (3)$$

Уравнение (3) является основной катодной реакцией в рассматриваемом электрохимическом процессе, в результате которой значение pH в прикатодной области увеличивается, что способствует диссоциации дигидрофосфат-ионов по кислотно-основному механизму (Рисунок 1). Исходный раствор электролита обычно имеет кислую реакцию (4 < pH < 5). При повышении локального pH в области катода до 7,2–12,3 основными становятся гидрофосфат-ионы (HPO_4^{2-}) [9], образующиеся по реакции:

$$H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H^+ \quad (4)$$

При значениях pH более 12,3 преобладают фосфат-ионы (PO_4^{3-}) согласно реакции:

$$HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-} + H^+ \quad (5)$$

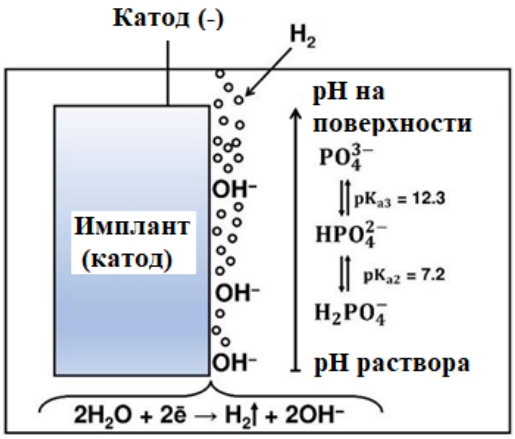


Рисунок 1 – Схема границы раздела катод-электролит при электроосаждении ГА [9]

Реакции (4) и (5) вызывают локальное ионное пересыщение, приводящее к осаждению кальций-фосфатного покрытия. В зависимости от значения pH в прикатодной области могут осаждаться различные фазы:

- дигидрат дикальцийфосфата (брушит, DCPD):

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O \quad (6)$$

- октакальцийфосфат (OCP):

$$8Ca^{2+} + 2HPO_4^{2-} + 4PO_4^{3-} + 5H_2O \rightarrow Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O \quad (7)$$

- гидроксиапатит, дефицитный по кальцию (CDHA):

$$(10-x)Ca^{2+} + xHPO_4^{2-} + (6-x)PO_4^{3-} + (2-x)OH^- \rightarrow \rightarrow Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}, \quad (8)$$

где $0 < x < 2$

- гидроксиапатит (HA):

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \quad (9)$$

Основной характеристикой фосфатов кальция является их стехиометрия, которая в биоматериаловедении определяется атомным соотношением кальция и фосфора (Ca/P) и для перечисленных фаз изменяется от 1,0 для брушита до 1,67 для гидроксиапатита (см. таблицу 1). Стехиометрия фазы напрямую связана с ее

растворимостью в физиологической среде [9]. Т.е. биоактивность кальций-фосфатного покрытия может варьироваться от более растворимого и реакционноспособного соединения (брушита) до более стабильного материала (гидроксиапатита), имеющих, к тому же, разную кинетику взаимодействия с костной тканью. Синтез той или иной фазы или их смеси задается режимами осаждения.

Электроосаждение ГА-покрытий может быть реализовано в потенциостатическом (при постоянном потенциале) или гальваностатическом (при постоянном токе) режимах, в двух- или трехэлектродной электролитической ячейке. Основными управляющими параметрами процесса являются состав электролита, плотность тока (для гальваностатического режима) и потенциал (для потенциостатического режима), pH и температура раствора, а также длительность процесса. Для синтеза гидроксиапатита соотношение ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в электролите должно составлять 1,67. Другие параметры осаждения обобщены в ряде обзорных статей [7, 8, 10], где, в частности, отмечены используемые диапазоны значений плотности тока – от 0,5 до 40 мА/см^2, потенциала – от -0,8 до -5,5 В, pH раствора – от 4 до 7, температуры осаждения – от комнатной до 90 °С. Время осаждения может варьироваться в очень широких пределах (от 5 мин до нескольких часов) и задает, прежде всего, толщину покрытия.

Таким образом, **целью исследования** являлось выявление закономерностей формирования состава и структуры покрытий гидроксиапатита, полученных методом электроосаждения, и оптимизация режимов осаждения.

Экспериментальная часть

В качестве подложек использовали образцы нержавеющей стали 12Х18Н10Т и никелида титана состава, близкого к эквиатомному, в виде пластин 20х20х2 мм^3. Плоскость образцов последовательно шлифовали на наждачной бумаге с зернистостью от Р600 до Р2000, и полировали алмазной пастой ГОИ 3/2. Предварительная подготовка поверхности образцов включала также обезжиривание в среде Нефрас С2-80/120 и декапирование в 5%-м растворе соляной кислоты при комнатной температуре в течение 2 мин. Затем образцы промывали дистиллированной водой и сушили в течение 24 ч.

Электроосаждение проводили на установке (Рисунок 2), состоящей из термостатируемой двухэлектродной ячейки с электролитом, источника стабилизированного напряжения, устройства управления на базе ARDUINO и термостата. Катодом являлся образец, на который наносилось ГА-покрытие, анодом – платиновая проволока. Все эксперименты проводили в потенциостатическом режиме. Используемые режимы осаждения сведены в таблицу 2.

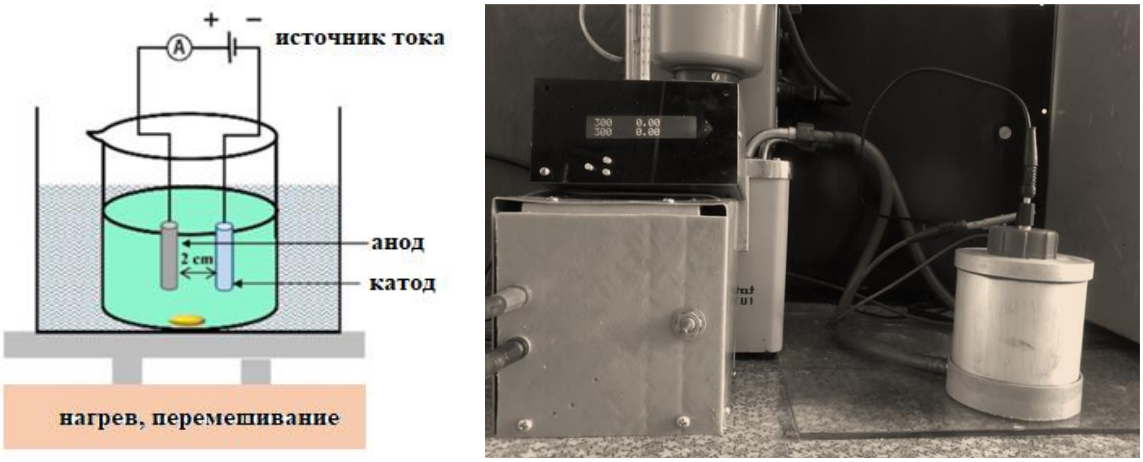


Рисунок 2 – Схема (слева) и внешний вид (справа) экспериментальной установки для электрохимического осаждения покрытий гидроксиапатита

Таблица 2 – Режимы электрохимического осаждения ГА-покрытий

Группа образцов	Номер образца	Состав электролита			*T*, °C	pH	*U*, В	*t*, мин
		Ca^{2+}, М	PO_4^{3-}, М	добавка				
A	1	0,015	0,009	-	23	4,1	-3,4	60
B	1	0,042	0,025	-	23	4,1	-3,4	60
	2	0,042	0,025	2 г/л H_2O_2 (30%)	23	4,1	-1,8	120
	3	0,042	0,025	0,1 М $NaNO_3$	65	4,1	-3,4	30
C	1	0,042	0,025	2 г/л H_2O_2 (30%)	65	4,1	-1,8	60
	2	0,042	0,025	2 г/л H_2O_2 (30%)	85	4,1	-1,7	60
	3	0,042	0,025	3 г/л H_2O_2 (30%)	85	4,1	-1,7	60
	4	0,042	0,025	3 г/л H_2O_2 (30%)+10% NaOH	75	4,5	-1,7	60
	5	0,042	0,025	10% NaOH	75	5,0	-1,7	60
	6	0,042	0,025	10% NaOH	75	6,0	-1,7	120

Для приготовления электролита использовали растворы на основе дистиллированной воды из реагентов марки «х.ч.». После осаждения образцы подвергали сушке в течение 24 ч. Следует отметить, что из раствора минимальной концентрации (образец группы *A*) покрытие сформировать не удалось. Данный образец в дальнейшем не исследовался.

Для идентификации состава и структуры полученных покрытий образцы групп *B* и *C* исследовали методами рентгено-флуоресцентного (РФА) и рентгеноструктурного анализа (РСА), а также ИК-спектроскопии. РФА осуществляли с помощью спектрометра «SkyGTE 3600» производства Skyray Instruments (Китай). РСА проводили с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 в фильтрованном Cu-*K*α излучении в интервале углов $10° < 2\theta < 80°$. Идентификацию фазового состава покрытия проводили на основе данных порошковой дифракции (PDF) Международного центра по дифракции (ICDD). Фурье-спектрометр «Инфраспек ФСМ-2202» (Россия) использовали для анализа ИК-спектров покрытий ГА. Интервал измерения составлял 4500–370 $см^{-1}$.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В ряде работ, например в [11, 12], сообщалось об успешном формирования гидроксиапатита при комнатной температуре. В нашем исследовании при комнатной температуре на поверхности образца была синтезирована фаза брушита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (Рисунок 3) с соотношением Ca/P ≈ 1,0 (см. таблицу 1), т.е. целевое соединение сформировать не удалось. Подобная структура наблюдалась после осаждения при 23 °C (образцы *B*1 и *B*2) независимо от потенциала, равно как и наличия добавки в виде 30%-го H_2O_2.

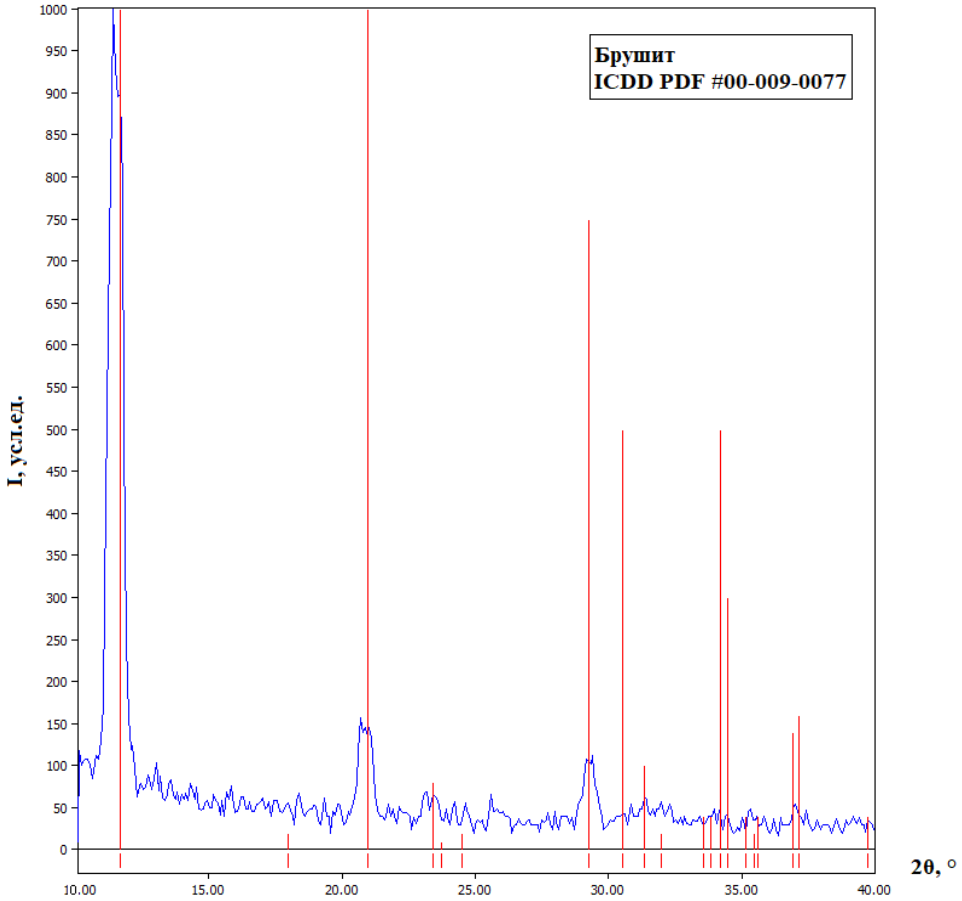


Рисунок 3 – Фрагмент дифрактограммы образца *B*1

Следует отметить, что данная добавка признана одной из эффективных для повышения значения pH вблизи катода [9] и, как следствие, смещения равновесия в сторону реакций (5) и (9). Перекись водорода является сильным окислителем, восстановление которого на катоде приводит к образованию гидроксид-ионов согласно реакции (10). Однако количество перекиси водорода в электролитическом растворе должно быть ограничено, чтобы избежать перепроизводства гидроксид-ионов, которые препятствуют надлежащему осаждению покрытия [13].

$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \quad (10)$$

Повышение температуры синтеза до 65 °C существенно изменяет кинетику процесса осаждения, в результате чего было сформировано покрытие, основной фазой которого являлся гидроксиапатит (Рисунок 4) с характерными наиболее интенсивными рефлексами *(002)*, *(211)*, *(112)*, *(300)*, *(202)* и *(130)* в исследуемом диапазоне 2θ. На дифрактограмме также присутствуют рефлексы, относящиеся к фазе брушита. По данным РФА для данного образца соотношение Ca/P составило 1,24. Еще одна ключевая особенность дифрактограммы образца *B*3 – наличие рентгено-аморфного гало в области малых значений 2θ, что в совокупности полученных данных позволяет сделать вывод о формировании нестехиометрического, низкокристаллического кальций-фосфатного покрытия, основной фазой которого, тем не менее, является целевое соединение $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

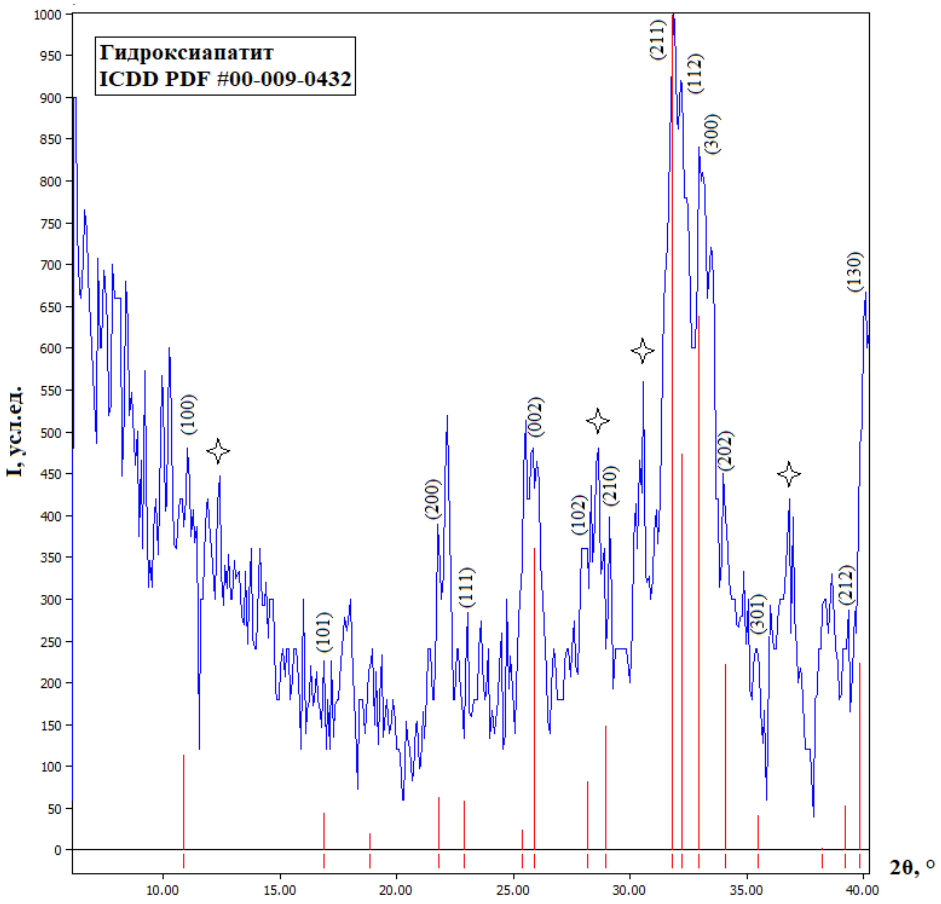


Рисунок 4 – Фрагмент дифрактограммы образца *B*3 (символом ✧ обозначена фаза брушита)

В дальнейших исследованиях (группа образцов *C* таблицы 2) были скорректированы: значение потенциала осаждения, температура процесса, а также pH электролита за счет введения добавки NaOH. В результате снижения потенциала до (1,7–1,8) В и повышения температуры до 75–85 °C удалось синтезировать однофазные покрытия состава, близкого к стехиометрическому гидроксиапатиту, с различной кристалличностью (Рисунок 5).



Рисунок 5 – Внешний вид образцов группы *C* с ГА-покрытием

По данным РФА соотношение Ca/P для образцов *C*1–*C*6 варьировалось в пределах 1,59–1,77.

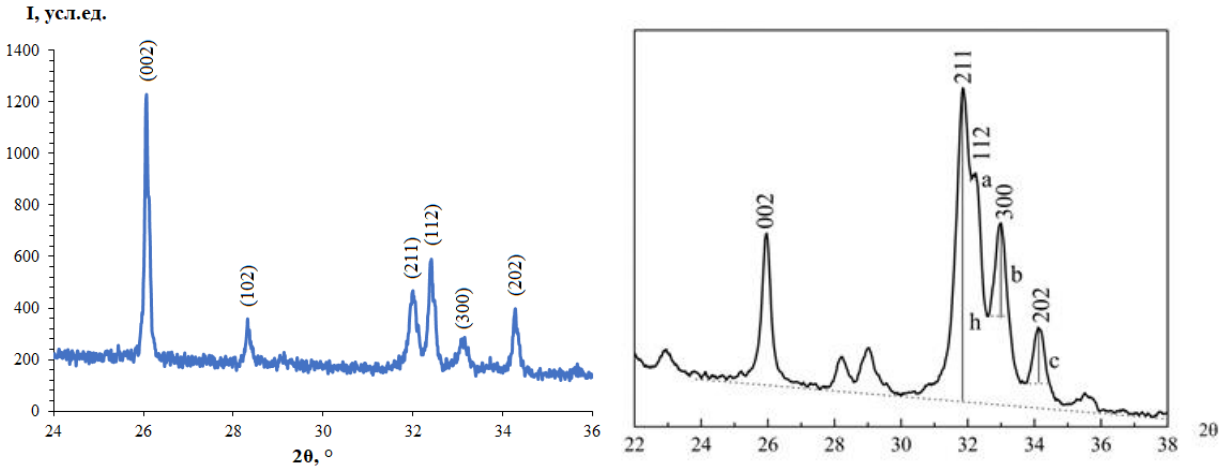
Количественный РСА покрытий гидроксиапатита включал определение следующих параметров: индекса кристалличности, коэффициента текстуры и размера кристаллитов, а также параметров элементарной ячейки ГА.

Индекс кристалличности (crystallinity index, *CI*) ГА характеризует не просто долю кристаллической фазы по отношению к аморфной, но также и в целом совершенство кристаллической решетки гидроксиапатита [14]. Методом РСА величину *CI* часто определяют из (11) [15]:

$$CI = h_{202} + h_{300} + h_{112} / h_{211}, \quad (11)$$

где h_{202}, h_{300}, h_{112} и h_{211} – высота пиков *(202)*, *(300)*, *(112)* и *(211)* соответственно. Для медного излучения они расположены между 30 и 35° угла 2θ (Рисунок 6, *a*). При

этом, высота самого высокого пика *(211)* определяется как расстояние между вершиной пика и базовой линией, расположенной между 24 и 38° угла 2θ (Рисунок 6, *б*), а высота остальных пиков – как расстояние между вершиной соответствующего пика и впадиной, отделяющей его от соседнего пика.



а) *б)*

Рисунок 6 – Фрагмент дифрактограммы образца *С*5 (*а*) и схема для расчета *CI* по методу Пирсона [15] (*б*)

Недостатком данного метода является невысокое разрешение пиков в диапазоне 30–35° для низкокристаллического ГА. Напротив, рефлекс *(002)* на рентгенограмме изолирован (Рисунок 6, *а*), благодаря чему целесообразнее использовать его для количественного анализа, например, в соответствии с (12) [16]:

$$CI = (0{,}24 / \beta_{002})^3, \quad (12)$$

где β_{002} – интегральная ширина пика *(002)* на полувысоте, град.

Воспроизводимость данного метода для анализа ГА была достаточно подробно рассмотрена в [14] в сравнении с другими методами, такими как ИК- и рамановская спектроскопия. В дальнейшем расчет параметра *CI* для исследуемых ГА-покрытий осуществляли с помощью уравнения (12).

Коэффициент интенсивности базисной текстуры ГА (коэффициент текстуры) оценивали в соответствии с (13) [17]:

$$\delta = I_{002} / I_{211}, \quad (13)$$

где I_{002} и I_{211} – интенсивности дифракционных пиков *(002)* и *(211)* соответственно. Для бестекстурного состояния ГА δ = 0,49 [18].

Размер кристаллитов ГА рассчитывали по стандартной методике, используя формулу Шеррера:

$$D = k\cdot\lambda / \beta\cdot\cos\theta, \quad (14)$$

где *D* – средний размер кристаллитов, нм; *k* – константа, равная 0,89 [14]; λ – длина волны рентгеновского излучения (для Cu*K*α ≈ 0,154 нм); β – интегральная ширина пика на полувысоте, рад.; cosθ – косинус угла Вульфа-Брэгга.

Расчет по рефлексу *(002)* дает условно длину (размер вдоль оси *c*) кристаллита ГА (Рисунок 7), по рефлексу *(300)* – ширину или толщину (вдоль оси *a*).

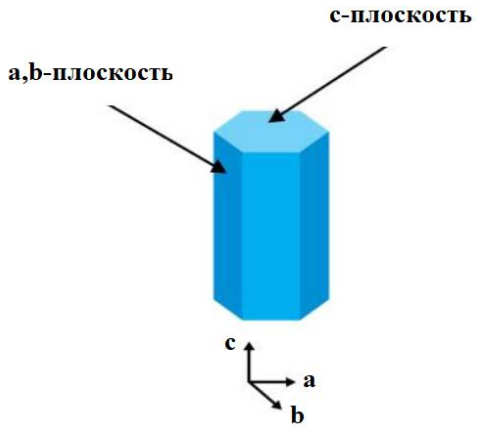


Рисунок 7 – Форма кристаллита гидроксиапатита [19]

Поскольку ГА кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа $P6_3/m$), его решетка описывается двумя параметрами: a и c.

Для гексагональной решетки межплоскостное расстояние d связано с индексами Миллера (hkl) и параметрами решетки a и c следующим уравнением:

$$1/d^2 = 4/3 \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2) / a^2 + l^2/c^2. \quad (15)$$

С другой стороны, межплоскостное расстояние может быть найдено из уравнения Вульфа-Брэгга:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta, \quad (16)$$

где n – порядок максимума.

Рассчитав в соответствии с (16) значения d для различных θ, можно определить параметры a и c.

Значение c может быть найдено из анализа рефлексов типа ($00l$), когда $h = 0$, $k = 0$. Тогда уравнение (15) упрощается к виду:

$$1/d^2 = l^2 / c^2. \quad (17)$$

Соответственно:

$$c = l \cdot d_{00l}. \quad (18)$$

С учетом высокой интенсивности и изолированности рефлекса *(002)* целесообразно расчет выполнять на его основе. Тогда уравнение (18) сводится к виду:

$$c = 2 \cdot d_{002}. \quad (19)$$

Для расчета параметра решетки a используются рефлексы с $l = 0$, т.е. вида *(hk0)*, для которых уравнение (15) упрощается к виду:

$$1/d^2 = 4/3 \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2) / a^2. \quad (20)$$

Откуда:

$$a^2 = 4/3 \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2) \cdot d^2. \quad (21)$$

Наиболее удобно расчет параметра a осуществлять по рефлексу *(300)* ($h = 3$, $k = 0$, $l = 0$). Тогда уравнение (21) сводится к виду:

$$a^2 = 12 \cdot d^2_{300}. \quad (22)$$

По данным ICDD PDF (#00-009-0432) для стехиометрического ГА эталонные параметры решетки составляют: *a* = 9,418 Å; *c* = 6,884 Å; *c*/*a* ≈ 0,730.

Исходя из анализа полученных экспериментальных данных количественного РСА покрытий ГА на подложках нержавеющей стали и никелида титана (Таблица 3), можно сделать следующие выводы:

- все покрытия характеризуются коэффициентом текстуры δ > 0,5, т.е. они в большей или меньше степени текстурированы в направлении, перпендикулярном базальной плоскости кристалла ГА. Следует отметить, что текстура наряду с соотношением Ca/P является ключевой характеристикой биоактивности гидроксиапатита. Это объясняется тем, что гексагональная структура ГА анизотропна, и адсорбция белков и других биологических молекул происходит по-разному на различных кристаллографических плоскостях. Рост кристалла ГА в направлении осей *a,b* (см. рисунок 7) приводит, как правило, к образованию хлопьевидной микроструктуры, тогда как рост вдоль оси *c* – стержневидных или игольчатых волокон [19]. Общепризнано, что игольчатая морфология способствует росту кости, поскольку она обеспечивает большую площадь для отложения Ca и P, а также имеет лучшее сходство с морфологией естественной костной ткани [7];

- длина кристаллитов ГА варьируется от 20 до 70 нм, их толщина – от 10 до 40 нм;

- наиболее высокая кристалличность покрытия ГА наблюдается в образце *C*5, для которого *CI* ≈ 9,0, что в разы больше остальных образцов; для него же характерна выраженная текстура (δ ≈ 2,6), максимальные размеры кристаллитов, а также практически эталонная стехиометрия ГА, о чем свидетельствует соотношение *c*/*a* ≈ 0,73. При этом параметр *c* несколько ниже стандартного значения, что косвенно может свидетельствовать о замещении PO_4^{3-} на CO_3^{2-} в покрытии.

Таблица 3 – Результаты количественного РСА покрытия ГА

Номер образца группы *C*	*CI*, усл. ед.	δ	D_{002}, нм	D_{300}, нм*	d_{002}, Å	d_{300}, Å	*a*, Å	*c*, Å	*c*/*a*
1	0,6	1,21	29	15	3,397	2,711	9,392	6,813	0,725
2	0,4	1,08	23	-	3,372	2,680	9,282	6,764	0,729
3	3,4	3,42	50	10	3,397	2,711	9,392	6,819	0,726
4	2,0	1,07	42	19	3,410	2,711	9,392	6,832	0,727
5	9,1	2,62	70	39	3,415	2,699	9,353	6,830	0,730
6	0,9	1,35	32	-	3,420	2,709	9,383	6,830	0,728

** - в отдельных случаях из-за низкой интенсивности пика (300) определить данный параметр не удалось*

На рисунке 8 приведен ИК-спектр образца *C*5, который имеет достаточно четкие, узкие полосы пропускания, что подтверждает высокую степень кристалличности синтезированного гидроксиапатита стехиометрического состава или близкого к нему. Основные колебания происходят в трех областях:

1) область фосфат-ионов (PO_4^{3-}) (1300–900 $см^{-1}$): 1133, 1087 и 1020 $см^{-1}$ – асимметричные валентные колебания v_3, 960 $см^{-1}$ – симметричные валентные колебания v_1;

2) область деформационных колебаний PO_4^{3-} (650–500 $см^{-1}$): 600 и 560 $см^{-1}$ – асимметричные деформационные колебания v_4, 470 $см^{-1}$ (на спектре не показан) – деформационные колебания v_2.

3) область OH^-: 630 $см^{-1}$ – полоса изгиба. Кроме того, из литературы известна полоса растяжения гидроксильной группы при ~3572 $см^{-1}$ [20], однако в исследуемом образце в области 3500–3000 $см^{-1}$ обнаружено гало, обусловленное колебаниями

растяжения адсорбированной воды в покрытии ГА, которое маскирует полосу OH^-. Деформационные колебания H–O–H характеризуются полосой при ~1650 $см^{-1}$.

Наличие полосы при 867 $см^{-1}$ указывает на колебания карбонатных групп CO_3^{2-}, частично замещающих PO_4^{3-} за счет поглощения CO_2 из атмосферы при синтезе ГА, что подтверждает сделанный ранее вывод методом РСА. После отжига образца с ГА-покрытием при 500 °С в течение 1 ч данная полоса на ИК-спектре отсутствовала. Таким образом, набор полос и характеристик ИК-спектра исследуемого покрытия ГА достаточно хорошо согласуется с ранее опубликованными данными для фазово-чистого гидроксиапатита [14, 20].

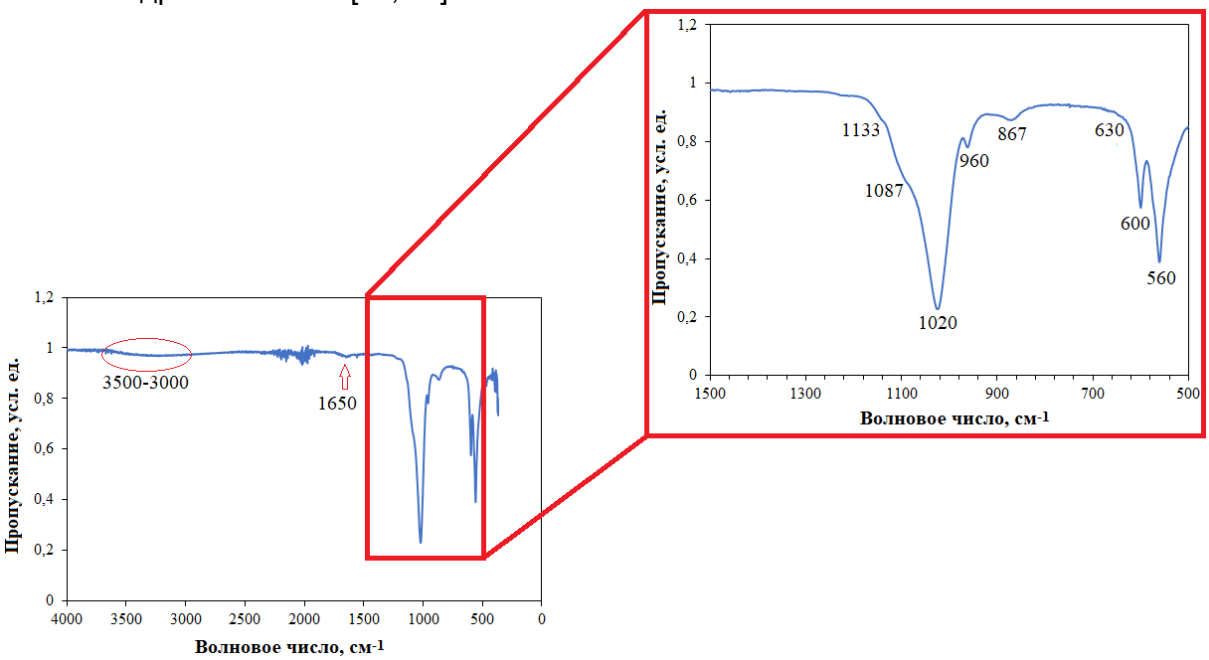


Рисунок 8 – ИК-спектр ГА-покрытия на поверхности образца *С*5

Заключение

В результате проведённых исследований установлены ключевые закономерности формирования на подложках из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и никелида титана кальций-фосфатных покрытий методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме. Показано, что фазовый состав и структура покрытий определяются комплексом взаимосвязанных параметров: температурой электролита, его pH, величиной катодного потенциала и наличием добавок, регулирующих локальное значение pH в прикатодной области.

Экспериментально подтверждено, что при комнатной температуре электроосаждение приводит к формированию преимущественно брушита независимо от концентрации электролита и наличия добавки H_2O_2. Повышение температуры до 65–85 °С является необходимым условием для образования гидроксиапатита. Оптимизация состава электролита путём корректировки pH раствора до 5,0–6,0 с использованием NaOH и регулирование потенциала в диапазоне -1,7…-1,8 В позволяет получать однофазные покрытия, близкие к стехиометрическому ГА.

Методами РСА и ИК-спектроскопии детально охарактеризованы структурные параметры синтезированных покрытий. Выявлено, что покрытия обладают преимущественной текстурой в направлении кристаллографической оси *c* (коэффициент текстуры $\delta > 0,5$), что свидетельствует об игольчатой морфологии кристаллитов, благоприятной для последующей остеоинтеграции. Наилучшие характеристики (высокая кристалличность *CI* = 9,1, размер кристаллитов вдоль оси *c* ~70 нм, соотношение *c*/*a* = 0,730) достигнуты для образца, синтезированного при *T* = 75 °С, pH = 5,0 и *U* = -1,7 В. ИК-спектроскопия подтвердила наличие характерных для фазово-чистого высококристаллического ГА полос пропускания, а также выявила незначительное замещение фосфатных групп карбонат-ионами, которое устраняется последующим отжигом.

Полученные результаты могут служить основой для разработки технологий модификации поверхности металлических имплантатов с целью их функционализации и повышения биосовместимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект Т25В-013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yilmaz, B. Co-doped hydroxyapatites as potential materials for biomedical applications / B. Yilmaz, A.Z. Alshemary, Z. Evis // Microchem J. – 2019. – Vol.144. – P.443-453.

2. Design strategies for hydroxyapatite-based materials to enhance their catalytic performance and applicability / H. Yook [et al.] // Adv Mater. – 2022. – e2204938.

3. An updated review on surface functionalisation of titanium and its alloys for implants applications / J. Alipal [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 42. – P. 270-282.

4. A review on hydroxyapatite coatings for the biomedical applications: experimental and theoretical perspectives / S. Awasthi, S.K. Pandey, E. Arunan, C. Srivastava // J Mater Chem B. – 2021. – Vol.9. – P.228-249.

5. Recent developments in hydroxyapatite coating on magnesium alloys for clinical applications / S. Mahmud [et al.] // Results in Engineering. – 2023. – Vol. 17. – 101002.

6. Rios-Pimentel, F.F. A short review: hydroxyapatite coatings for metallic implants / F.F. Rios-Pimentel, M.M. Méndez-González, M. García-Rocha // Heat Treatment and Surface Engineering. – 2023. – Vol. 5(1). – 2202002.

7. Electrodeposited Hydroxyapatite-Based Biocoatings: Recent Progress and Future Challenges / M.S. Safavi [et al.] // Coatings. – 2021. – Vol. 11. – 110.

8. Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition / T.-T. Li [et al.] // J Mater Sci. – 2020. – Vol.55. – P.6352-6374.

9. Drevet, R. Electrodeposition of Calcium Phosphate Coatings on Metallic Substrates for Bone Implant Applications: A Review / R. Drevet, H. Benhayoune // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – 539.

10. Hydroxyapatite coatings: a critical review on electrodeposition parametric variations influencing crystal facet orientation towards enhanced electrochemical sensing / P.R. Dev, C.P. Anand, D.S. Michael, P. Wilson // Mater. Adv. – 2022. – Vol. 3. – P. 7773-7809.

11. Coşkun, M. Optimized Electrodeposition Concentrations for Hydroxyapatite Coatings on CoCrMo biomedical alloys by computational techniques / M. Coşkun, I.H. Karahan, Y. Yücel // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 150. – P. 46-54.

12. Kuo, M.C. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature / M.C. Kuo, S.K. Yen // Materials Science and Engineering C. – 2002. – Vol. 20. – P. 153-160.

13. Zhitomirsky, I. Electrolytic deposition of oxide films in the presence of hydrogen peroxide / I. Zhitomirsky // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 19. – P. 2581-2587.

14. Are different crystallinity-index-calculating methods of hydroxyapatite efficient and consistent? / T. Jiang [et al.]// New J. Chem. – 2017. – Vol. 41. – P. 5723-5731.

15. Early diagenetic evolution of bone phosphate: an X-ray diffractometry analysis / A. Person [et al.] // Journal of Archaeological Science. – 1995. – Vol. 22. – P. 211-221.

16. Novel banana peel pectin mediated green route for the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles and their spectral characterization / D. Gopi [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – Vol. 118. – P. 589-597.

17. Исследование влияния нагрева подложки до 550°С на структуру плазменных покрытий гидроксиапатита / В. Ф. Шамрай [и др.] // Неорганические материалы. – 2022. – Т.58, № 12. – С. 1361-1369.

18. Structure of the Hydroxyapatite Plasma-sprayed Coatings Deposited on Pre-heated Titanium Substrates / V.F. Shamray [et al.] // Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43. – P. 9105-9109.

19. Synthesis of Hydroxyapatite Coatings with Hexagonal Crystal Structure on Etched Titanium by Hydrothermal Method / Thong N.-H. [et al.] // VNU Journal of Science: Mathematics – Physics. – 2022. – Vol. 38, No. 4. – P.85-92.

20. Comparison of Oxalate, Citrate and Tartrate Ions Adsorption in the Hydroxyapatite/Aqueous Electrolyte Solution System / W. Janusz [et al.] // Colloids Interfaces. – 2020. – Vol. 4. – 45.

REFERENCES

1. Yilmaz, B. Co-doped hydroxyapatites as potential materials for biomedical applications / B. Yilmaz, A.Z. Alshemary, Z. Evis // Microchem J. – 2019. – Vol.144. – P.443-453.

2. Design strategies for hydroxyapatite-based materials to enhance their catalytic performance and applicability / H. Yook [et al.] // Adv Mater. – 2022. – e2204938.

3. An updated review on surface functionalisation of titanium and its alloys for implants applications / J. Alipal [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 42. – P. 270-282.

4. A review on hydroxyapatite coatings for the biomedical applications: experimental and theoretical perspectives / S. Awasthi, S.K. Pandey, E. Arunan, C. Srivastava // J Mater Chem B. – 2021. – Vol.9. – P.228-249.

5. Recent developments in hydroxyapatite coating on magnesium alloys for clinical applications / S. Mahmud [et al.] // Results in Engineering. – 2023. – Vol. 17. – 101002.

6. Rios-Pimentel, F.F. A short review: hydroxyapatite coatings for metallic implants / F.F. Rios-Pimentel, M.M. Méndez-González, M. García-Rocha // Heat Treatment and Surface Engineering. – 2023. – Vol. 5(1). – 2202002.

7. Electrodeposited Hydroxyapatite-Based Biocoatings: Recent Progress and Future Challenges / M.S. Safavi [et al.] // Coatings. – 2021. – Vol. 11. – 110.

8. Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition / T.-T. Li [et al.] // J Mater Sci. – 2020. – Vol.55. – P.6352-6374.

9. Drevet, R. Electrodeposition of Calcium Phosphate Coatings on Metallic Substrates for Bone Implant Applications: A Review/ R. Drevet, H. Benhayoune // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – 539.

10. Hydroxyapatite coatings: a critical review on electrodeposition parametric variations influencing crystal facet orientation towards enhanced electrochemical sensing / P.R. Dev, C.P. Anand, D.S. Michael, P. Wilson // Mater. Adv. – 2022. – Vol. 3. – P. 7773-7809.

11. Coşkun, M. Optimized Electrodeposition Concentrations for Hydroxyapatite Coatings on CoCrMo biomedical alloys by computational techniques / M. Coşkun, I.H. Karahan, Y. Yücel // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 150. – P. 46-54.

12. Kuo, M.C. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature / M.C. Kuo, S.K. Yen // Materials Science and Engineering C. – 2002. – Vol. 20. – P. 153-160.

13. Zhitomirsky, I. Electrolytic deposition of oxide films in the presence of hydrogen peroxide / I. Zhitomirsky // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 19. – P. 2581-2587.

14. Are different crystallinity-index-calculating methods of hydroxyapatite efficient and consistent? / T. Jiang [et al.]// New J. Chem. – 2017. – Vol. 41. – P. 5723-5731.

15. Early diagenetic evolution of bone phosphate: an X-ray diffractometry analysis / A. Person [et al.] // Journal of Archaeological Science. – 1995. – Vol. 22. – P. 211-221.

16. Novel banana peel pectin mediated green route for the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles and their spectral characterization / D. Gopi [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – Vol. 118. – P. 589-597.

17. Issledovanie vliyaniya nagreva podlozhki do 550°C na strukturu plazmennyh pokrytij gidroksiapatita / V. F. Shamraj [et al.] // Neorganicheskie materialy. – 2022. – Vol.58, No 12. – P. 1361-1369. (in Russian)

18. Structure of the Hydroxyapatite Plasma-sprayed Coatings Deposited on Pre-heated Titanium Substrates / V.F. Shamray [et al.] // Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43. – P. 9105-9109.

19. Synthesis of Hydroxyapatite Coatings with Hexagonal Crystal Structure on Etched Titanium by Hydrothermal Method / Thong N.-H. [et al.] // VNU Journal of Science: Mathematics – Physics. – 2022. – Vol. 38, No. 4. – P.85-92.

20. Comparison of Oxalate, Citrate and Tartrate Ions Adsorption in the Hydroxyapatite/Aqueous Electrolyte Solution System / W. Janusz [et al.] // Colloids Interfaces. – 2020. – Vol. 4. – 45.

Глава поступила в редакцию 14.04.2026

Глава 34 АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ СТАЛИ 35 ПРИ КРУЧЕНИИ

Веремейчик А.И., Хвисевич В.М., Холодарь Б.Г.
Брестский государственный технический университет, Брест, Беларусь
vai_mrtm@tut.by

В главе представлены результаты разработки прогностических моделей для оценки поведения стальных деталей после лазерной закалки и кручения. Целью работы является создание моделей, позволяющих оптимизировать геометрию и режимы термообработки для повышения надежности и ресурса ответственных узлов машиностроения и энергетики. Для исследования напряженно-деформированного состояния (НДС) стальных образцов с зонами трансформированной структуры материала после воздействия лазерного луча в среде ANSYS Workbench создана модель испытаний образцов на кручение. Построены диаграммы деформирования образцов, установлено влияние свойств материала в зоне термического влияния на НДС. Верификация осуществлялась на основе экспериментальных данных, полученных на испытательной машине 2014 МК-50. Результаты моделирования демонстрируют хорошую сходимость с экспериментальными данными. Положение сечений разрушения подтверждается результатами численного анализа.

Ключевые слова: лазерная закалка, кручение, моделирование, испытания, напряженно-деформированное состояние, момент

STRESS-STRAIN ANALYSIS OF 35 STEEL MODIFIED BY LASER HEAT TREATMENT UNDER TORSION

Verameichyk A.I., Khvisevich V.M., Kholodar B.G.
Brest State Technical University, Brest, Belarus
vai_mrtm@tut.by

This chapter presents the results of developing predictive models for evaluating the behavior of steel components after laser hardening and torsion. The aim of the work is to create models that enable the optimization of geometry and heat treatment regimens to improve the reliability and service life of critical components in mechanical engineering and power generation. To study the stress-strain state (SSS) of steel specimens with zones of transformed material structure after laser beam exposure, a torsion test model was created in ANSYS Workbench. Stress-strain diagrams of the specimens were constructed, and the influence of material properties in the heat-affected zone on the stress-strain state was determined. Verification was performed using experimental data obtained on a 2014 MK-50 testing machine. The modeling results demonstrate good agreement with the experimental data. The location of the fracture cross-sections is confirmed by the results of numerical analysis.

Keywords: laser hardening, torsion, modeling, testing, stress-strain state, moment.

Введение. В современном машиностроении к деталям, работающим на кручение (валы, оси, торсионы), предъявляются жесткие требования по усталостной прочности и износостойкости. Сталь 35 является одним из наиболее востребованных конструкционных материалов благодаря балансу пластичности и стоимости, однако ее эксплуатационные характеристики в исходном состоянии часто недостаточны для экстремальных нагрузок. Лазерные технологии поверхностной обработки (закалка, легирование, наплавка и др.) в ряде случаев заменяют традиционные методы термической обработки. Это обусловлено преимуществами сфокусированного

лазерного излучения: бесконтактностью и локальностью теплового воздействия, минимальной зоной термического влияния, высокими скоростями нагрева и охлаждения, снижением уровня остаточных напряжений, сведением к минимуму коробления, повышением дисперсности структуры. Лазерная закалка может рассматриваться как альтернатива поверхностному упрочнению цементацией и последующей объемной закалке, а также ионно-плазменному азотированию. Лазерная термообработка выступает как прогрессивный метод модификации поверхности стали 35, позволяющий создавать высокотвердые структуры (мартенсит) с минимальными термическими поводками. Особый интерес представляет анализ напряженно-деформированного состояния (НДС) такой стали, так как неоднородность структуры (закаленный слой и вязкое ядро) кардинально меняет распределение внутренних напряжений при кручении.

Актуальность проблем, связанных с влиянием режимов лазерной обработки на структуру и свойства различных материалов, подтверждается многочисленными публикациями отечественных и зарубежных ученых [1–11]. Работа посвящена описанию поведения образцов из стали 35 после лазерной закалки при испытаниях на кручение.

1. Моделирование испытаний образцов из стали 35 на кручение. В среде ANSYS Workbench проведено моделирование испытаний плоских образцов из стали 35 длиной 200 мм и сечением 20×5 мм. Сталь 35 – конструкционная качественная углеродистая сталь (содержание углерода около 0,35 %), используемая для деталей невысокой прочности: валов, осей, зубчатых колес, шпинделей, обладает хорошей обрабатываемостью, сваривается с ограничениями. Предел прочности стали составляет 470–690 МПа, твердость 170–210 НВ. Химический состав стали 35 приведен на рисунке 1.

Химический состав в % стали 35	
C	0,32 - 0,4
Si	0,17 - 0,37
Mn	0,5 - 0,8
Ni	до 0,25
S	до 0,04
P	до 0,035
Cr	до 0,25
Cu	до 0,25
As	до 0,08
Fe	~97



Рисунок 1 – Химический состав стали 35

При моделировании в ANSYS Workbench один из концов образца был жестко зафиксирован через инструмент *Remote Displacement*. К противоположной стороне прикладывался крутящий момент, изменяющийся во времени согласно графику на рисунке 2, полученному по результатам экспериментальных исследований образцов из стали 35 на кручение. Поведение материала описывалось **билинейной моделью** (***Bilinear Isotropic Hardening)*** с пределом текучести 220 МПа, полученном по результатам натурных испытаний образцов на растяжение, и касательным модулем на участке пластического деформирования (*Tangrnt Modulus*), равным 1350 МПа (рисунок 3). Длина рабочей зоны составляла 100 мм.

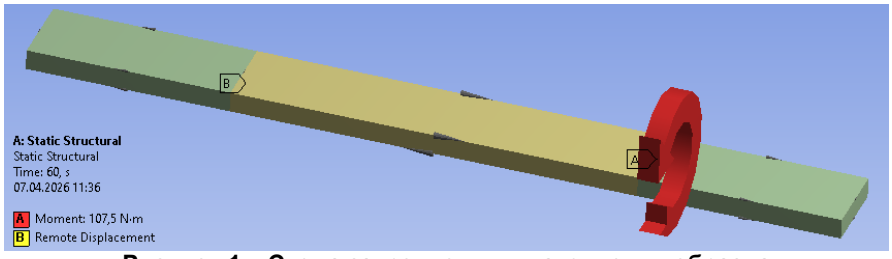


Рисунок 1 – Схема закрепления и нагружения образца

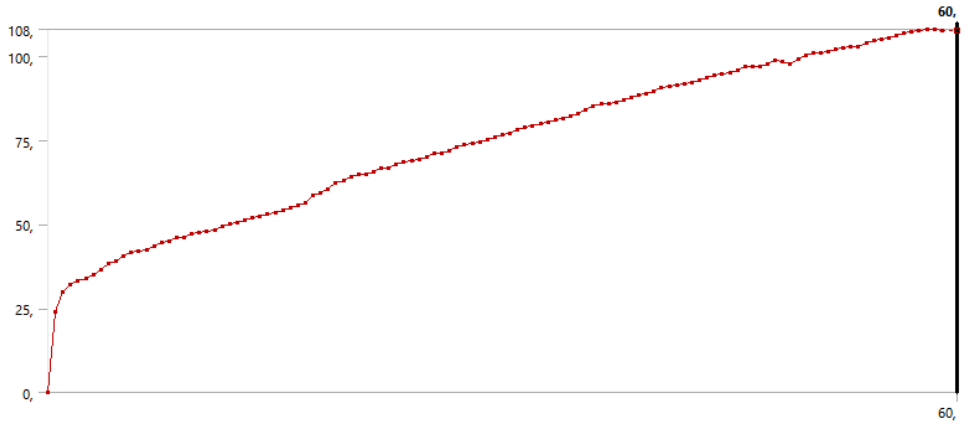


Рисунок 2 – Зависимость крутящего момента от времени

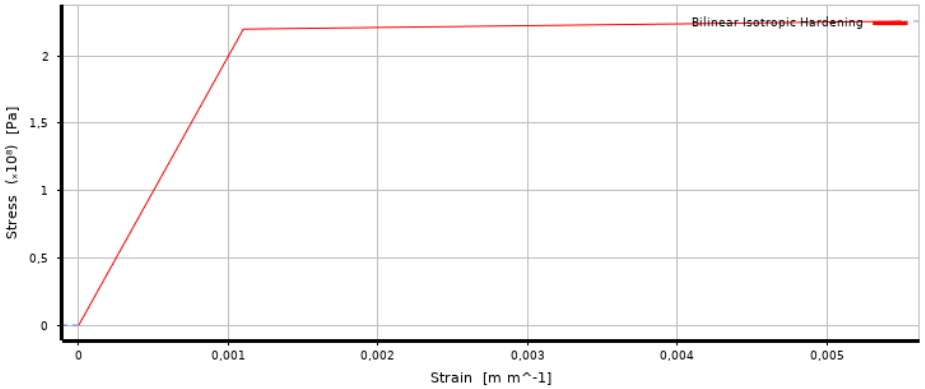
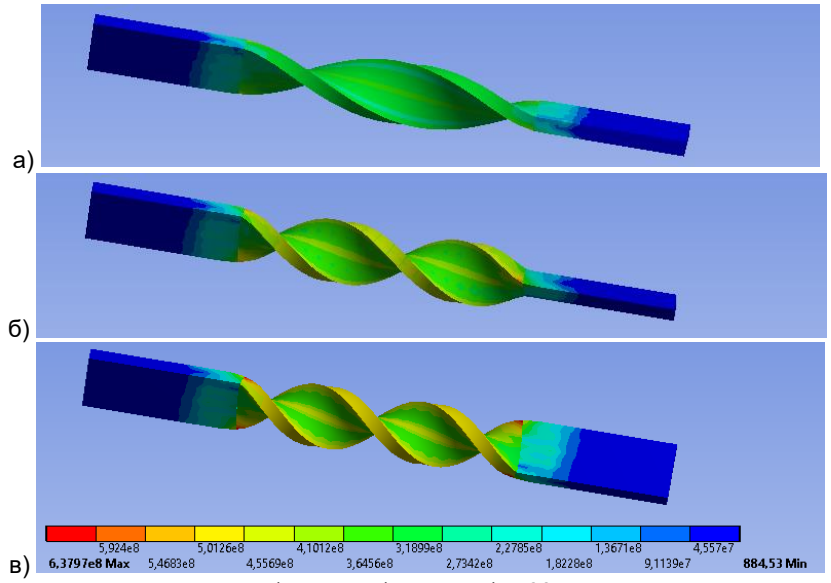


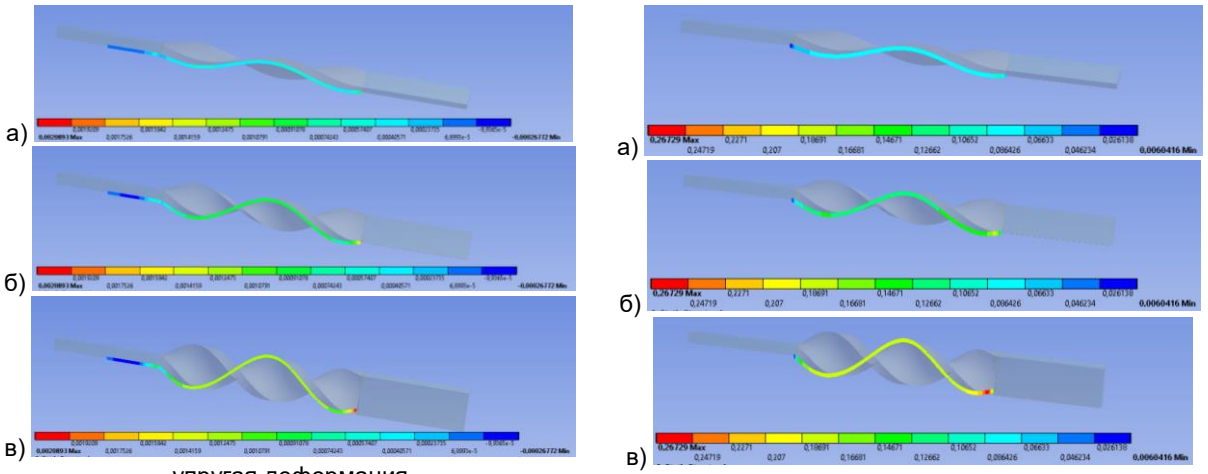
Рисунок 3 – Диаграмма деформирования материала

Для основного материала принимался модуль упругости E=200 ГПа, коэффициент Пуассона v=0,3. По результатам моделирования получено напряженно-деформированное состояние образцов при испытаниях модели на кручение. На рисунке 4 приведено распределение эквивалентных напряжений по Мизесу *(Equivalent Stress)* для различных моментов времени, на рисунке 5 – распределение упругих (*Normal Elastic Strain*) вдоль оси образца и пластических деформаций (*Equivalent Plastic Strain*) бокового ребра. Распределение продольных перемещений необработанного образца в моменты времени 20, 40, 60 с приведено на рисунке 6.



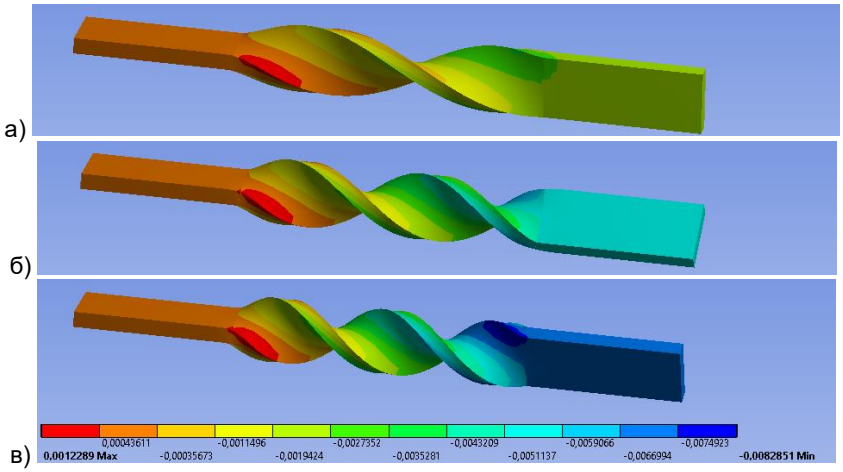
а) t=20 с; а) t=40 с; а) t=60 с

Рисунок 4 – Распределение эквивалентных напряжений на поверхности необработанного образца в различные моменты времени



а) t=20 с; б) t=40 с; в) t=60 с

Рисунок 5 – Распределение упругих вдоль оси и пластических деформаций бокового ребра для необработанного образца в различные моменты времени



а) t=20 с; б) t=40 с; в) t=60 с

Рисунок 6 – Распределение перемещений вдоль оси у необработанного образца в различные моменты времени

Исследованы углы поворота сечений модели образца для различных моментов времени. Установлено, что наибольший угол поворота сечения, в котором прикладывался крутящий момент, составил 463,07°. Типичная зависимость угла поворота от времени приведена на рисунке 7.

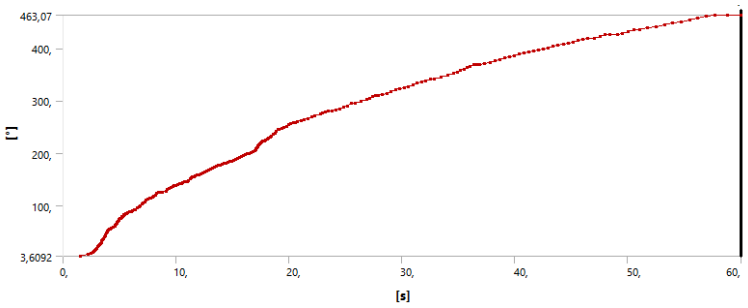


Рисунок 7 – Зависимость угла поворота сечения на конце рабочей зоны от времени

Проведено моделирование испытаний образцов с зонами измененной структуры материала после лазерной закалки. С противоположных сторон образца модель имела по три дорожки в форме сегмента шириной 4 мм и глубиной 1 мм с расстояниями между центрами сегмента на поверхности, равными 6 мм [12]. Модель образца

приведена на рисунке 8. Закрепление и нагружение образца с зонами измененной структуры проводилось аналогично образцу без модифицированных зон.

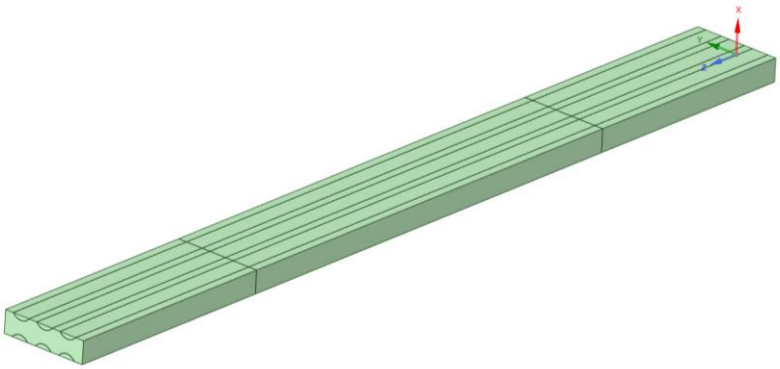
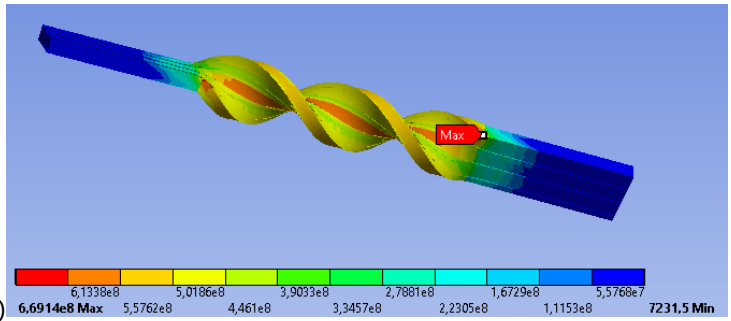


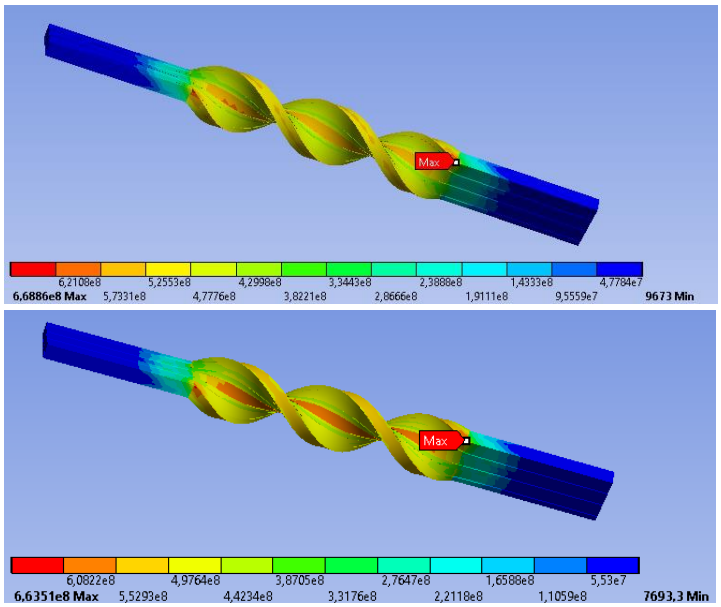
Рисунок 8 – Модель образца с зонами измененной структуры

Проводимые отечественными и зарубежными учеными исследования в области свойств образцов после модифицирования поверхностного слоя локальным источником нагрева направлены в основном на установление характера структурных превращений и твердости материалов, а результаты изучения механических характеристик материала обработанной зоны, в частности, модулей упругости и коэффициентов Пуассона, представлены недостаточно. Соответственно не в полной мере представлены результаты исследований влияния возникающих различий этих показателей на напряженно-деформированное состояние деталей машин. Влияние материала зон термообработки удобно характеризовать через коэффициенты концентрации напряжений. В [10] предположении упругой работы материала проведено численное моделирование напряженно-деформированного состояния обработанных образцов (NASTRAN, ANSYS Workbench) при варьировании величинами модуля упругости, коэффициента Пуассона и предела текучести. Результаты такого исследования напряженно-деформированного состояния обработанных образцов при их растяжении представлены для случаев, когда зона трансформированной структуры представляет собой прямоугольник, полукруг или сегмент круга. Установлено, что НДС образца зависит от размеров зон трансформированной структуры и направления изменения механических характеристик материала, что приводит к концентрации напряжений, для которой определены возможные границы изменения коэффициентов концентрации сравнительно со случаями нагружения материала исходной структуры.

Для зон измененной структуры материала модели задавался увеличенный на 20…60 % модуль упругости. Проведены исследования НДС образцов с зонами измененной структуры материала при кручении. На рисунках 9, 10 приведено распределение эквивалентных напряжений, упругих и пластических деформаций в модели образца для различных значений модуля упругости обработанной зоны при крутящем моменте, равном 108 Н·м.

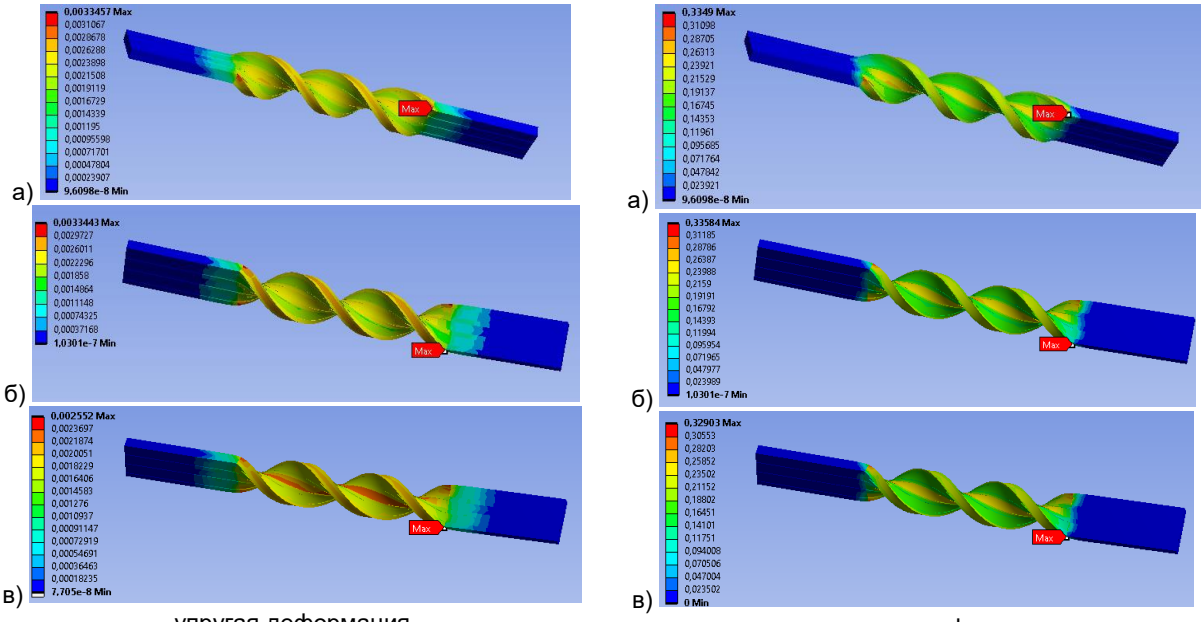


а)



а) E=220 ГПа; б) E=240 ГПа; в) E=260 ГПа

Рисунок 9 – Распределение эквивалентных напряжений на поверхности образцов с различными модулями упругости модифицированных зон при максимальном крутящем моменте



а) E=220 ГПа; б) E=240 ГПа; в) E=260 ГПа

Рисунок 10 – Распределение пластических деформаций на поверхности образцов с различными модулями упругости модифицированных зон при максимальном крутящем моменте

По результатам моделирования установлено, что наибольшие эквивалентные напряжения, возникающие в угловой точке сечений на границе приложенного момента и рабочей зоны, соответствуют минимальному модулю упругости зоны измененной структуры 220 ГПа. Максимальные значения упругих и пластических деформаций также соответствуют образцу м минимальным модулем упругости зоны измененной структуры.

На рисунке 11 приведена зависимость перемещений вдоль оси образца от времени для разных модулей упругости материала зон измененной структуры.

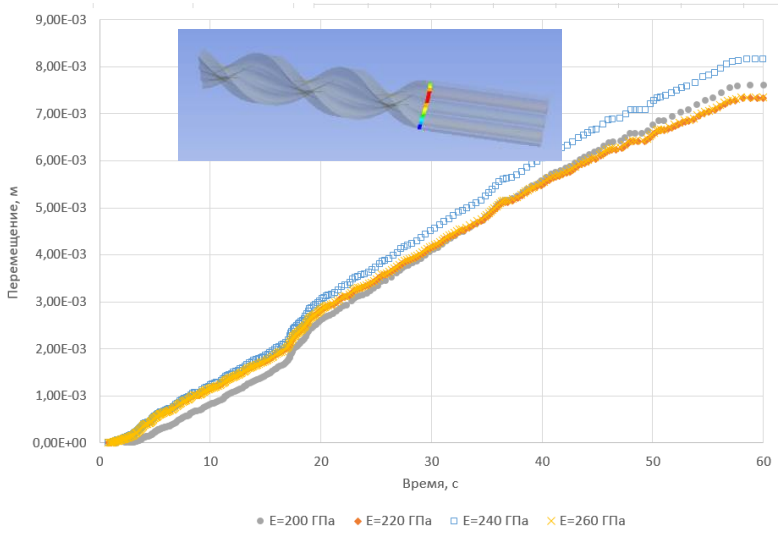
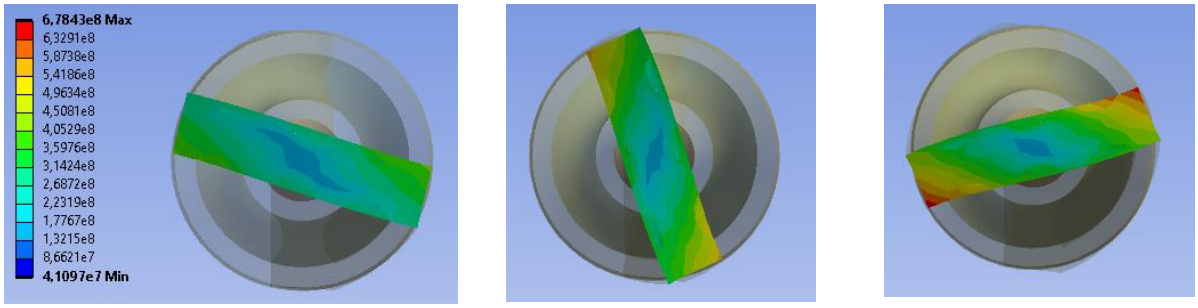


Рисунок 11 – Зависимость перемещений сечения на границе рабочей зоны вдоль оси образца от времени образцов с различными модулями упругости материала зон

Из рисунка 11 видно, что в исследованном диапазоне модуля упругости наибольшие перемещения сечения на границе рабочей зоны достигаются при модуле упругости материала зон, равном 240 ГПа.

На рисунке 12 показано распределение эквивалентных напряжений по сечению, в котором приложен крутящий момент, в различные моменты времени.



а) t=20 с; б) t=40 с в) t=60 с

Рисунок 12 – Распределение эквивалентных напряжений по сечению в различные моменты времени

При стесненном кручении к касательным напряжениям добавляются нормальные напряжения от изгибно-крутильного момента. Максимальные эквивалентные напряжения смещаются в углы сечения, так как именно там нормальные напряжения от депланации достигают своих пиковых значений (рисунок 12).

2. Механические испытания образцов на кручение. Испытаниям подвергнуты необработанные и закаленные образцы. Обработка образцов проводилась с помощью волоконного иттербиевого лазера непрерывного действия ЛК-1000 фирмы IPG (тип YLR-1) со сканирующей системой в лаборатории плазменных и лазерных технологий БНТУ. В процессе обработки образцов мощность лазера составляла 1000 Вт, частота сканирования – 220 Гц, радиус лазерного пятна – 0,35 мм, расстояние от лазерной головки до обрабатываемой поверхности 45 см. Закалка проводилась на скорости движения источника 500 мм/мин при пятне сканирования 2,25×4 мм. На образцы наносились по три дорожки с двух сторон. Ширина дорожек, обработанных путем закалки, составляет примерно 4 мм. Испытания образцов на кручение проводились на испытательной машине 2014 МК-50 (рисунок 13). Концевые участки образцов зажимались в захватах испытательной установки плоскими губками. Длина участка закручивания составляла 100 мм. Все образцы испытывались до разрушения.

Образцы после лазерной обработки имела начальную погибь до 2 мм, что очевидным образом не сказалось на результатах опытов. Перед испытаниями на одном из образцов были видны тонкие трещинки перпендикулярно оси дорожки на расстояниях, примерно равных ширине дорожки, что соответствует о закономерности расположения исходных зародышевых трещин, проявившейся на закаленных дорожках шириной 4 мм.

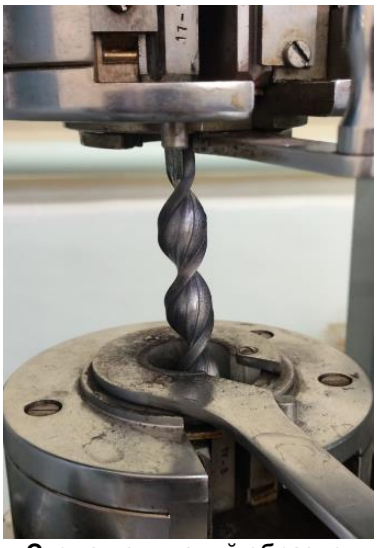


Рисунок 13 – Схема испытаний образцов на кручение

На рисунках 14, 15 приведены фотографии необработанных и испытанных на кручение образцов.

а)



б)

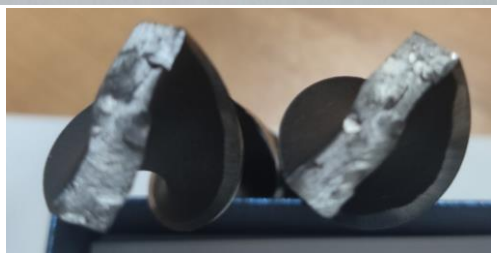


Рисунок 14 – Необработанные образцы (а) и их сечения после испытаний на кручение

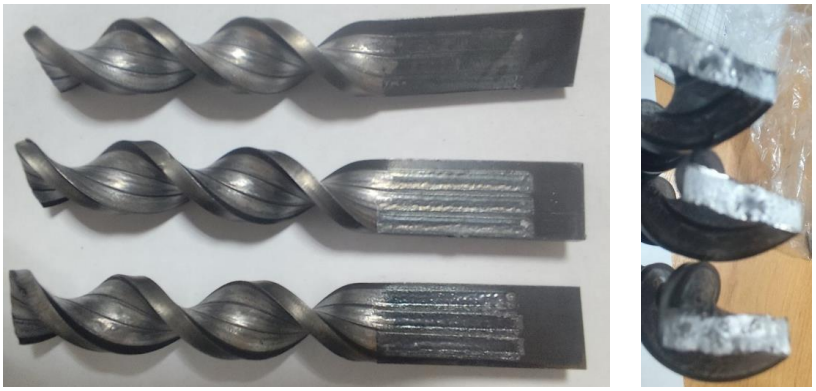


Рисунок 15 – Испытанные на кручение образцы после лазерной закалки

Визуальный осмотр показал, что в результате нагружения ребра образцов приобрели форму винтовой линии и в связи с этим получили значительную продольную деформацию растяжения. При этом метка, нанесенная перед испытанием перпендикулярно ребрам на узкой боковой грани образца, осталась перпендикулярной изогнутым при кручении ребрам.

Разрушение во всех случаях произошло возле подвижного зажима, начавшись на одном из ребер. Сечение разрушения представляет собой плоскость, которая перпендикулярна оси образца и не перпендикулярна ребрам, т.е. имеет место разрушение срезом.

Диаграммы нагружения M(φ) для испытанных образцов приведены на рисунках 16, 17 (M – крутящий момент, φ – угол закручивания).

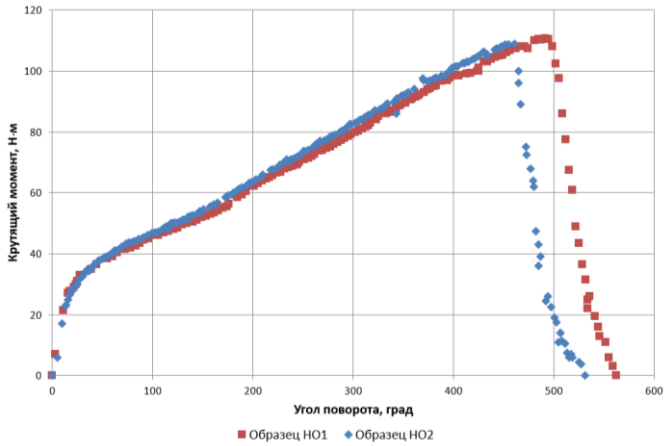


Рисунок 16 – Диаграммы нагружения необработанных образцов

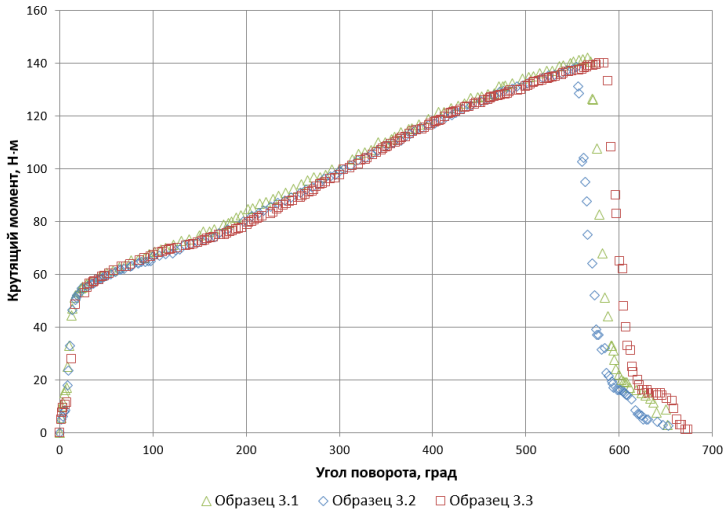
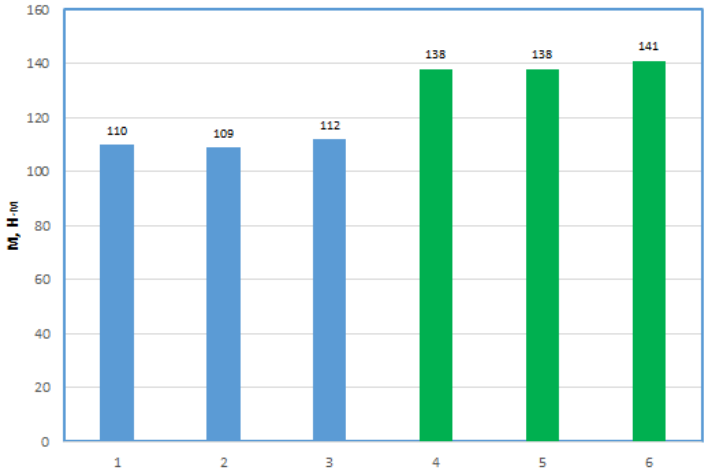


Рисунок 17 – Диаграммы нагружения образцов серии 3 после лазерной закалки

Различие исходной и зафиксированной после разрушения образцов длины вдоль оси (длина сократилась) свидетельствует о непрямолинейности осевой линии образца после деформирования, которая в результате приобрела винтообразную форму. Вероятно, это связано с тем, что при установке образцов была выдержана параллельность осевых линий образца и испытательной машины, но не обеспечена их соосность (ось вращения не совпадала с осью образца), что вызвало появление изгибающего момента на нагружаемом конце образцов и наличие изгибной деформации материала. В связи с этим имело место наложение напряженно-деформированных состояний от кручения и изгиба и концентрация напряжений возле захвата.

На рисунках 18–20 приведены значения максимального крутящего момента, длины после разрушения и углов закручивания необработанных образцов и образцов, подверженных лазерной закалке.



1 – образец НО1; 2 – образец НО2; 3 – образец НО3; 4 – образец 3.1;
5 – образец 3.2; 6 – образец 3.3

Рисунок 18 – Максимальный крутящий момент при натурных испытаниях необработанных и закаленных образцов

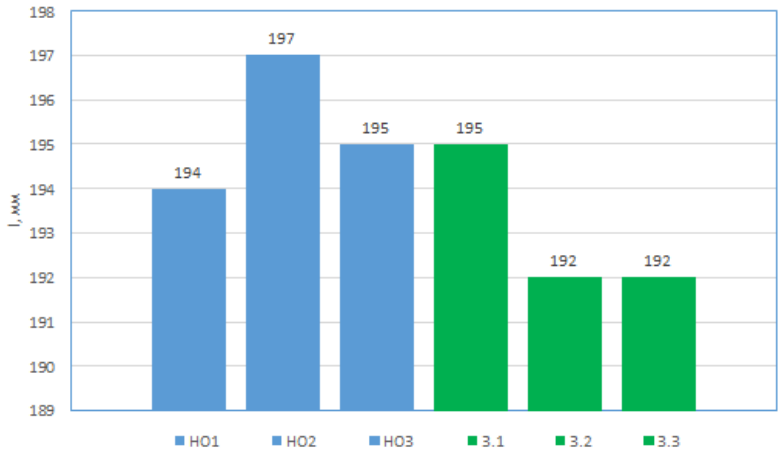
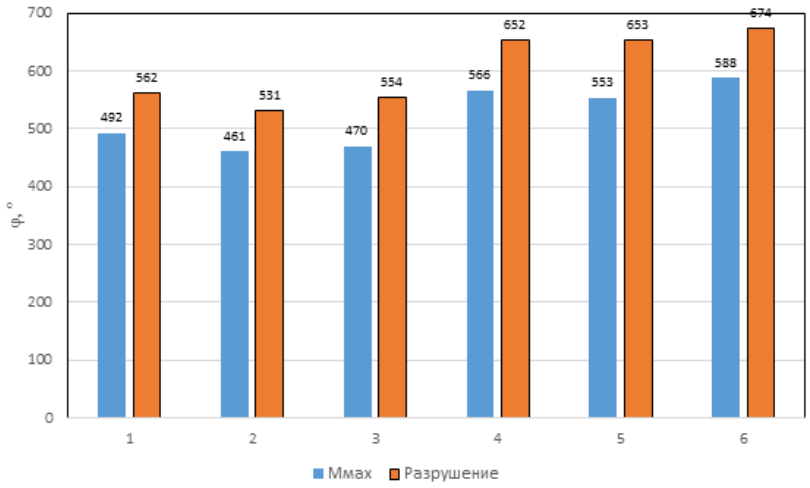


Рисунок 19 – Длина образцов после разрушения



1 – образец НО1; 2 – образец НО2; 3 – образец НО3; 4 – образец 3.1; 5 – образец 3.2; 6 – образец 3.3

Рисунок 20 – Углы закручивания образцов при максимальном крутящем моменте и разрушении

Образцы, обработанные закалкой, показали увеличение крутящего момента сравнительно с необработанными примерно на 23–27 % как на упругом участке диаграммы деформирования, так и на всем участке упрочнения. Значения относительной деформации растяжения для кромок образцов составили 17–20 % для необработанного состояния и 23–25 % для обработанных образцов.

По полученным результатам можно сделать вывод о высокой повторяемости результатов испытаний, особенно при испытаниях закаленных образцов, для которых разброс значений наибольшего крутящего момента в пределах партии не превысил 0,7 %, что свидетельствует и об однородности механических свойств материала в зонах лазерной обработки.

Заключение. В среде ANSYS Workbench разработана 3D-модель для анализа напряженно-деформированного состояния стальных образцов, прошедших лазерную обработку, при кручении. Учтена структурная неоднородность (зона термического влияния), что позволило выявить локальную концентрацию напряжений и определить влияние фазовых превращений на диаграммы деформирования. В модели зон заданы различные механические характеристики (модуль Юнга) для основного металла и зоны лазерного воздействия, что критично для точного расчета НДС. Моделирование показало, что зоны трансформированной структуры являются концентраторами напряжений (рисунок 9), которые при кручении вызывают неравномерное распределение касательных напряжений. Разработанная модель позволяет оптимизировать режимы лазерной обработки для получения заданных механических свойств без критического снижения прочности конструкции.

Испытания образцов после модифицирования поверхности лазерным лучом на кручение проводились на испытательной машине 2014 МК-50. В связи с невысоким уровнем растягивающих напряжений в зоне расположения дорожек при испытаниях образцов, трещиноватость материала на дорожках, обработанных путем закалки, явным образом не проявилась. Получены зависимости крутящего момента от угла закручивания. Исследованы деформации растяжения закаленных и необработанных образцов, определены углы закручивания при максимальном крутящем моменте и разрушении (рисунки 19–21). Образцы после лазерной закалки показали увеличение крутящего момента по сравнению с необработанными.

Научная новизна заключается в комплексном подходе, объединяющем численное моделирование (FEM) с экспериментальной верификацией для определения остаточных напряжений и механических свойств, возникающих в прямоугольных сечениях стали 35 после локальной лазерной закалки под действием крутящих силовых факторов, что позволяет создать точную модель для прогнозирования поведения реальных конструкций.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Лазерная техника и технология : учебное пособие для втузов : в 7 кн. / ред. Григорьянц А. Г. – М. : Высшая школа, 1987. Кн. 6 : Основы лазерного термоупрочнения сплавов / Григорьянц А. Г., Сафонов А. Н. – 1988. – 158 с.

2. Бирюков, В. П. Определение параметров зон лазерной закалки сталей и их трибологических характеристик / В. П. Бирюков [и др.]. ФОТОНИКА. 2019; 13(3): 242–250.

3. A.V. Aborkin, V.E. Vaganov, A.N. Shlegel’, I.M. Bukarev. Effect of Laser Hardening on Die Steel Microhardness and Surface Quality // Metallurgist (November 2015), Volume 59, Issue 7–8, p. 619–625.

4. Веремейчик, А. И. Исследования образцов из стали 10Г2 после лазерной закалки и легирования / А. И. Веремейчик, М. В. Нерода, Б. Г. Холодарь, М. В. Хеук // Механика машин, механизмов и материалов. – 2024. – № 3 (68). – С. 71–77.

5. Мищирук, О. М. Влияние режимов лазерной закалки на свойства стали 40Х13 / О. М. Мищирук [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. Т. 68, №2. – С. 103 – 112.

6. L. Zhang, H. Yan, P. Q. Hu, Z. S. Yu, C. G. Li, and Q. M. Lu, “Effect of laser surface hardening on the mictrostructure, hardness, wear resistance and softening of a low carbon steel,” Lasers in Engineering, vol. 28, pp. 135–149, 2014.

7. Li, J.; Yan, H.; Li, S.; Zhang, Y.; Zhu, P. Structural Characteristics and Sliding Friction Properties of 40CrNiMo Steel after Broadband Laser Hardening. Coatings 2021, 11, 1282. https://doi.org/ 10.3390/coatings11111282.

8. Wang, L., Zhao, J. & Fan, X. The Effect of Laser Surface Hardening on Microstructure and High Temperature Wear Resistance of H13 Steel for Mandrel of Tube Mill. J. of Materi Eng and Perform (2025). https://doi.org/10.1007/s11665-024-09406-6.

9. A. Nath and S. Sarkar, Laser Transformation Hardening of Steel, in Advances in Laser Materials Processing (Second Edition), pp. 257–298, 2018.

10. Веремейчик, А. И. Напряженно-деформированное состояние стальных образцов после термообработки движущимся источником нагрева / А. И. Веремейчик, М. В. Нерода, В. М. Хвисевич, Б. Г. Холодарь // Актуальные проблемы прочности / Андреев В.А. [и др.] ; под ред. В. В. Рубаника. – Минск: ИВЦ Минфина, 2024. – Гл. 18. – С. 382–397.

11. Verameichyk AI, Neroda MV, Holodar BG. The influence of the altered structure zone characteristics after the material jet treatment on the samples stress state during tensility. Materials Physics and Mechanics. 2023;51(4): 130-141. DOI: 10.18149/MPM.5132023_12.

12. Verameichyk, A. I. Experimental research and computer modeling of the stress-strain state of steel samples subjected to laser exposure / A. I. Verameichyk, B. G. Holodar // Proceedings of the VIII International symposium on tribo-fatigue, 11–16 august 2025, Harbin, China. – P. 260–270.

Глава поступила в редакцию 14.04.2026

Глава 35 САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБИДА БОРА

Талако Т.Л.[1], Реутёнок Ю.А.[2*], Лецко А.И.[2]
[1]Национальная академия наук Беларуси, Отделение физико-технических наук, Минск, Беларусь
[2]Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа, Минск, Беларусь
[*]yuriy_reutsionak@mail.ru

Используя метод термодинамического моделирования, определены адиабатические температуры при протекании реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в многокомпонентной порошковой системе Ti-B_4C-Fe-Mo и перспективные составы реакционных смесей для синтеза металлокерамических композитов на основе диборида титана с использованием карбида бора. Изучены фазовый состав и микроструктура полученных металлокерамических композитов. Определены основные технологические характеристики синтезированного композиционного порошка.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, диборид титана, конкурирующая реакция, металлокерамический композит

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF TITANIUM DIBORIDE-BASED POWDERS USING BORON CARBIDE

Talako T.L.[1], Reutsionak Y.A.[2*], Letsko A.I.[2]
[1]National Academy of Sciences of Belarus, Department of Physical and Technical Sciences, Minsk, Belarus
[2]O.V. Roman Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus
[*]yuriy_reutsionak@mail.ru

Using thermodynamic modeling, adiabatic temperatures for self-propagating high-temperature synthesis reactions in a multicomponent Ti-B_4C-Fe-Mo powder system were determined, along with promising reaction mixture compositions for the synthesis of metal-ceramic composites based on titanium diboride using boron carbide. The phase composition and microstructure of the resulting metal-ceramic composites were studied. The main technological characteristics of the synthesized composite powder were determined.

Keywords: Self-propagating high-temperature synthesis, titanium diboride, competing reaction, metal-ceramic composite

Введение

В большинстве производственных отраслей, связанных с транспортным машиностроением, энергетикой, химическими технологиями и др., большой интерес вызывают композиционные материалы с тугоплавкими включениями. Их структура представляет собой матрицу или связку из металла или сплава, в которой равномерно распределены частицы упрочняющей фазы, в качестве которой представлены термодинамически стабильные соединения с высоким значением модуля сдвига – оксиды, карбиды, нитриды, бориды, интерметаллиды [1]. К числу перспективных высокотемпературных материалов относят материалы на основе диборидов и карбидов переходных металлов и твердых растворов на их основе. Боридная керамика характеризуется сочетанием высокой температуры плавления (> 3000 °C), модуля упругости (~ 500 ГПа) и твердости (> 20 ГПа) с высокой электропроводностью (~ 107 См/м) и теплопроводностью (60–120 Вт/(м·К)), а также низким коэффициентом температурного расширения (5-7,8 · 10^{-6} $К^{-1}$) [2].

Одним из перспективных способов получения композитов с одновременным карбидным и боридным упрочнением является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с использованием в качестве компонента реакционной смеси карбида бора [3]. Композиты, формирующиеся в результате реакции взаимодействия титана с B_4C, изучаются для многих применений. Для некоторых практических задач представляют интерес композиции, содержащие дополнительные легирующие элементы, где в условиях синтеза возможно протекание нескольких реакций одновременно.

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей формирования композиционных порошков на основе диборида титана методом СВС с использованием в качестве реагента B_4C, а также рассмотрение эффектов протекания конкурирующих реакций.

Материалы и методики исследований

Для приготовления реакционных смесей использовали порошки карбида бора, титана, железа и молибдена. Смешивание проводили в баночном смесителе. Механоактивацию проводили в планетарной шаровой мельнице Retsch PM400. Процесс СВС осуществляли в экспериментальном реакторе в среде аргона с поджигом от вольфрамовой спирали.

Фазовый состав синтезируемых материалов анализировали на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α излучения (λ = 1,5418 Å). Для исследования структуры полученных образцов использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) высокого разрешения MIRA3 (TESCAN, Чехия).

Термодинамические расчеты проведены с использованием программы ИСМАН-ТЕРМО для СВС-процессов, разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (г. Черноголовка) [4]. Эта программа путем математического решения задачи минимизации термодинамического потенциала системы позволяет рассчитывать адиабатическую температуру реакции горения и возможный состав продуктов реакции. Основным условием для определения адиабатической температуры ($T_{ад}$) является равенство энтальпий исходных реагентов при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре $T_{ад}$. Расчеты проведены в температурном интервале 298 – 3500 К при различном содержании компонентов.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе рассматривалась система, состоящая из смеси порошков титана и карбида бора, содержащая дополнительные металлические компоненты в виде порошков железа и молибдена. В рассматриваемой системе в общем виде можно выделить несколько типов конкурирующих реакций:

- один и тот же металл взаимодействует с различными неметаллами;
- различные металлы взаимодействуют с соединением и/или с отдельными неметаллами.

К первому типу конкурирующих реакций можно отнести взаимодействие, протекающее в смеси $Ti + B_4C$, приводящее к совместному образованию карбидов и боридов титана.

В соответствии с литературными данными [2], изменение энтальпии реакции в смеси $3Ti + B_4C$ составляет ΔH_{298} = − 686,7 кДж/моль и обеспечивается протеканием экзотермических реакций образования карбида и диборида титана.

При нагреве выше температуры плавления титан взаимодействует с карбидом бора. В результате диффузионных процессов идет зарождение и рост карбидов и боридов титана, выделяющихся из жидкой фазы. Карбид бора плавится при 2650 К и разлагается на бор и углерод при 2750 К. Таким образом, при температуре выше 2750 К механизм фазообразования должен меняться.

На рисунке 1 представлены результаты термодинамических расчетов в программе ИСМАН-ТЕРМО в смеси $Ti + B_4C$ в зависимости от содержания титана в

реакционной смеси. Максимальное содержание TiB_2 (92,05 %) достигается при концентрации титана 63,4 %. При последующем увеличении содержания титана до 81,2 % наблюдается образование борида титана TiB, количество TiB_2 соответственно уменьшается, и при 81,2 % титана в реакционной смеси в продукте синтеза присутствует 79,67 % TiB. При содержании титана в диапазоне 65 – 80 % в продуктах синтеза практически отсутствуют исходные компоненты. Карбид титана появляется в продуктах синтеза при концентрациях титана в смеси $Ti + B_4C$ более 63,4 % и достигает максимального содержания (30,11 %) при 72,2 % титана. Содержание углерода в продуктах синтеза увеличивается с ростом концентрации титана в смеси $Ti + B_4C$ и достигает максимального значения 7,95 % при концентрации титана (C_{Ti}) 63,4 %. Согласно расчетам, при $C_{Ti} \geq 85$ % продукт синтеза будет содержать исходный титан, причем содержание его будет резко расти, а адиабатическая температура, соответственно, снижаться, что приведет к подавлению протекания процесса в режиме СВС.

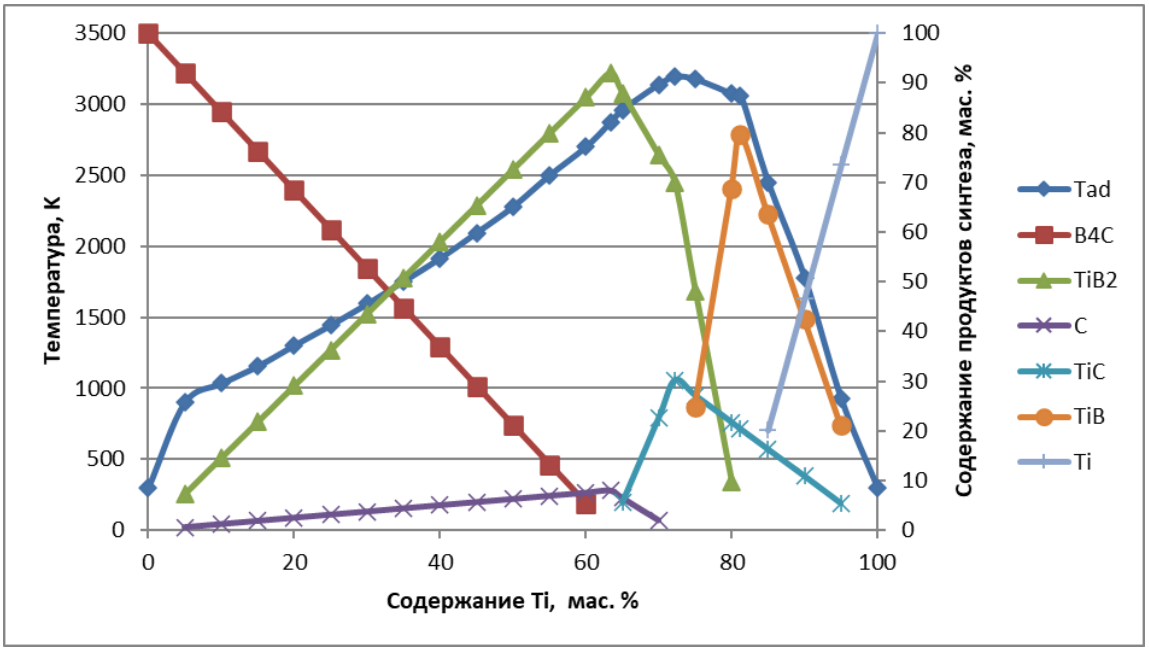


Рисунок 1 – Результаты термодинамических расчетов в смеси $Ti + B_4C$

На рисунке 2 представлены сравнительные результаты расчета адиабатической температуры процесса синтеза в смеси $Ti + B_4C$ и для отдельных реакций титана с бором и углеродом.

Анализируя полученные расчетные данные, можно отметить, что адиабатическая температура горения смеси $Ti + B_4C$ выше температур горения смесей Ti + B и Ti + C при $C_{Ti} \leq 63{,}4$ %. Это может свидетельствовать об одновременном протекании нескольких экзотермических реакций с преобладанием реакции образования TiB_2, обусловленным более высоким содержанием бора по сравнению с углеродом в соединении B_4C.

При содержании титана 75 % адиабатические температуры горения смесей Ti + B, Ti + C и $Ti + B_4C$ близки и составляют около 3175 К. В продуктах синтеза вместе с диборидом и карбидом титана прогнозируется также моноборид TiB.

Экзотермические реакции компенсируют затраты энергии, связанные с разложением карбида бора, а одновременное протекание реакций синтеза боридов и карбида нивелирует эффекты отклонения адиабатической температуры от монотонной зависимости, наблюдаемые в смеси Ti + B.

Отметим, что в смеси Ti + B TiB в продуктах синтеза появляется при $C_{Ti} > 65$ %, причем содержание его увеличивается с ростом C_{Ti} в интервале концентраций 65-80 % за счет соответствующего снижения содержания TiB_2.

При $C_{Ti} > 75$ % адиабатическая температура в смеси Ti + B_4C ниже T_{ad} в смесях Ti + B и Ti + C, которые имеют близкие значения. Это можно объяснить эффектом конкурирования реакций взаимодействия титана с неметаллами (B и C) в условиях избытка титана. Резкий рост концентрации непрореагировавшего титана при $C_{Ti} > 80$ % объясняет быстрое падение адиабатической температуры во всех исследованных системах.

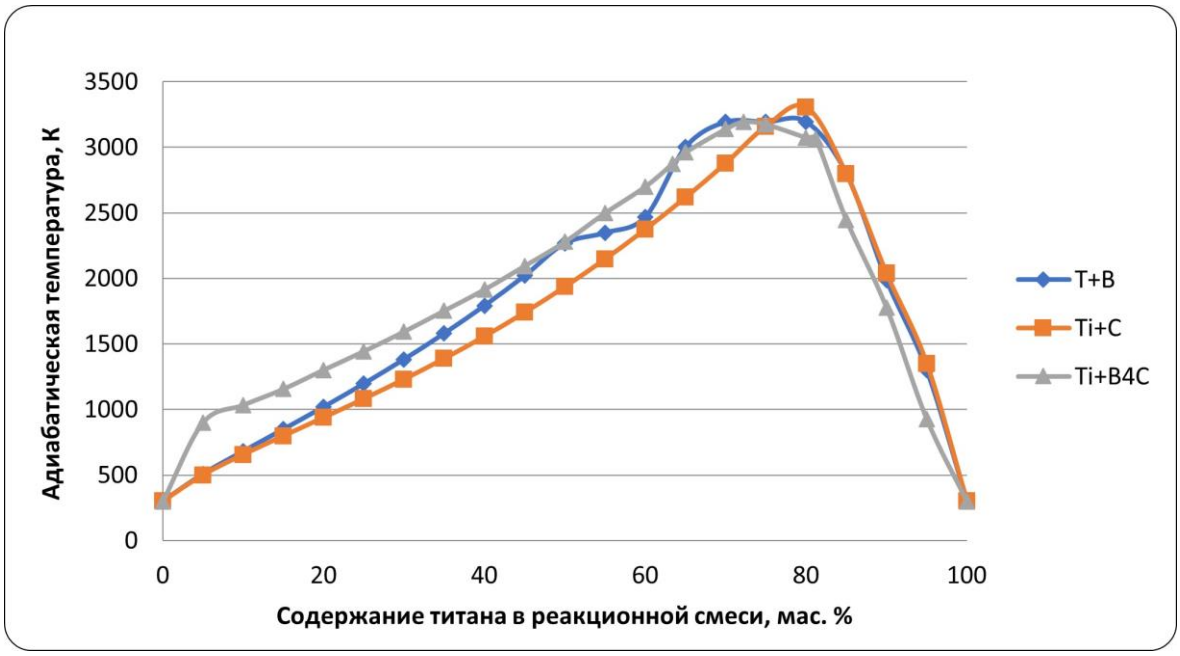


Рисунок 2 – Результаты сравнения расчетной адиабатической температуры в смесях Ti + B, Ti + C и Ti + B_4C

Рассмотрим второй тип конкурирующих реакций на примере реакционной смеси на основе Ti + 30 B_4C с добавками железа и молибдена.

Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры в системах с соотношением 60Ti:40B_4C *(*это область с близким к максимальному содержанием TiB_2, где, согласно расчетам, еще не получают развитие реакции образования TiB и TiC) представлены на рисунке 3. Как видно из рисунка, введение железа приводит к соответствующему снижению адиабатической температуры процесса. При содержании железа более 20 % наблюдается монотонное (практически линейное) снижение концентраций карбидов TiC, Fe_3C и борида TiB_2 и соответствующее увеличение концентрации металлической фазы.

Снижение $T_{ад}$ до 1800 К (области температуры плавления железа) наблюдается при содержании Fe в реакционной смеси ≈ 60 %. При содержании железа более 70 % формируется борид железа FeB, а при дальнейшем увеличении содержания железа в продуктах синтеза прогназируется Fe_2B. Образование углерода в процессе синтеза способствует формированию карбида железа Fe_3C, содержание которого достигает максимального значения 22,25 % при введении 25 % железа в реакционную смесь.

Расчетный фазовый состав продукта СВС реакционной смеси 60 (Ti + 30 B_4C) + 40 Fe включает 45,32 % диборида титана, 13,48 % TiC, 18,13 % Fe_3C и остальное – железо (рисунок 4).

Можно считать, что железо играет роль «разбавителя» в смеси Ti+B_4C+Fe. И хотя в процессе синтеза возможно образование некоторого количества боридов и карбидов железа, заметного экзотермического эффекта от таких реакций на температурной кривой не наблюдается.

Эффект от введения молибдена в смесь Ti+B_4C отличается (рисунок 3). Адиабатическая температура при небольших концентрациях Mo незначительно снижается, затем немного растет и, начиная с содержания молибдена около 25 % вплоть до ≈ 65 % Mo остается практически постоянной. Такое поведение можно

объяснить дополнительным протеканием высокоэнтальпийных реакций образования соединений молибдена (боридов и карбида) с изоморфной соответствующим соединениям на основе титана кристаллической структурой, способных образовывать с ними твердые растворы замещения в широком диапазоне концентраций.

На завершающем этапе проводили оценку влияния содержания молибдена на адиабатическую температуру и фазовый состав продуктов синтеза в смеси 60 (Ti + 30 B_4C) + 40 Fe. По результатам термодинамических расчетов, представленным на рисунке 5, видно, что добавки молибдена приводят к увеличению адиабатической температуры в системе. В процессе СВС ожидается формирование борида молибдена MoB с линейным ростом при увеличении содержания молибдена в исследованной области составов, а содержание диборида титана, карбида железа и железа, соответственно уменьшается. При этом отмечается увеличение содержания карбида титана.

Таким образом, основной движущей силой СВС-процесса в многокомпонентных порошковых системах на основе Ti-B_4C будет являться совместное протекание нескольких экзотермических реакций образования карбидов и боридов. Основными керамическими фазами, формирующимися при СВС, являются TiB_2 и TiC. Добавление железа и молибдена к реакционной смеси может приводить к образованию некоторого количества собственных боридов и карбидов этих элементов.

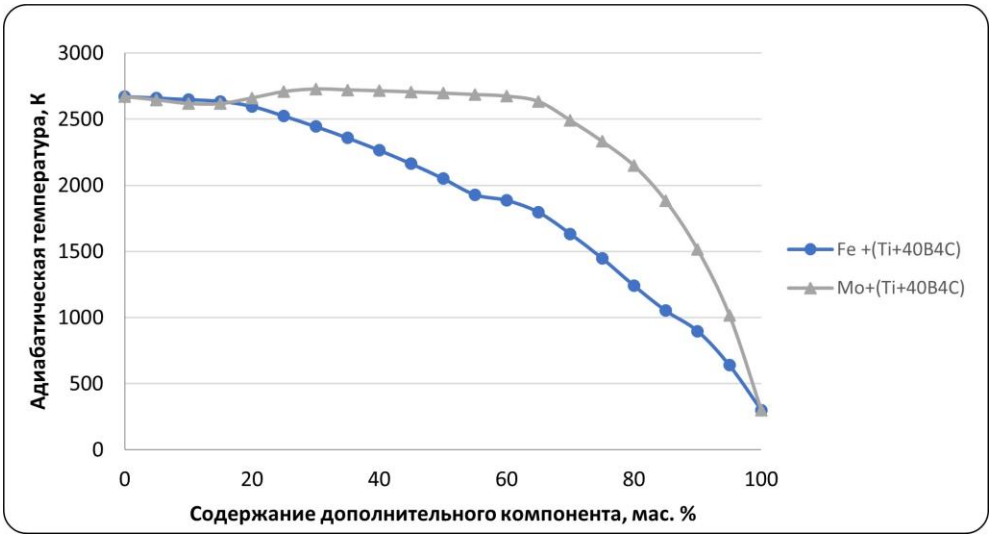


Рисунок 3 – Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры в смесях (60Ti+40B_4C)+Fe и (60Ti+40B_4C)+Mo

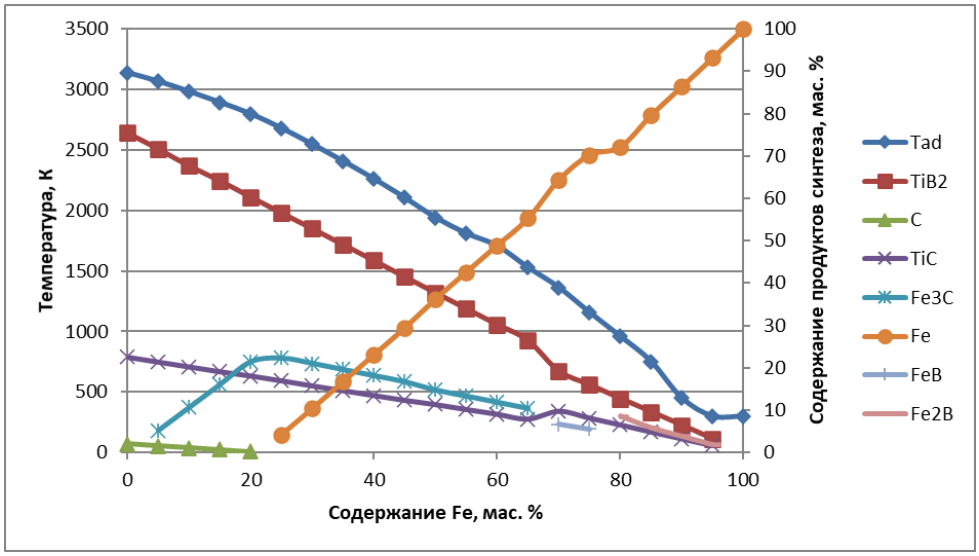


Рисунок 4 – Результаты термодинамического моделирования в смеси (Ti + 30 B_4C) + Fe

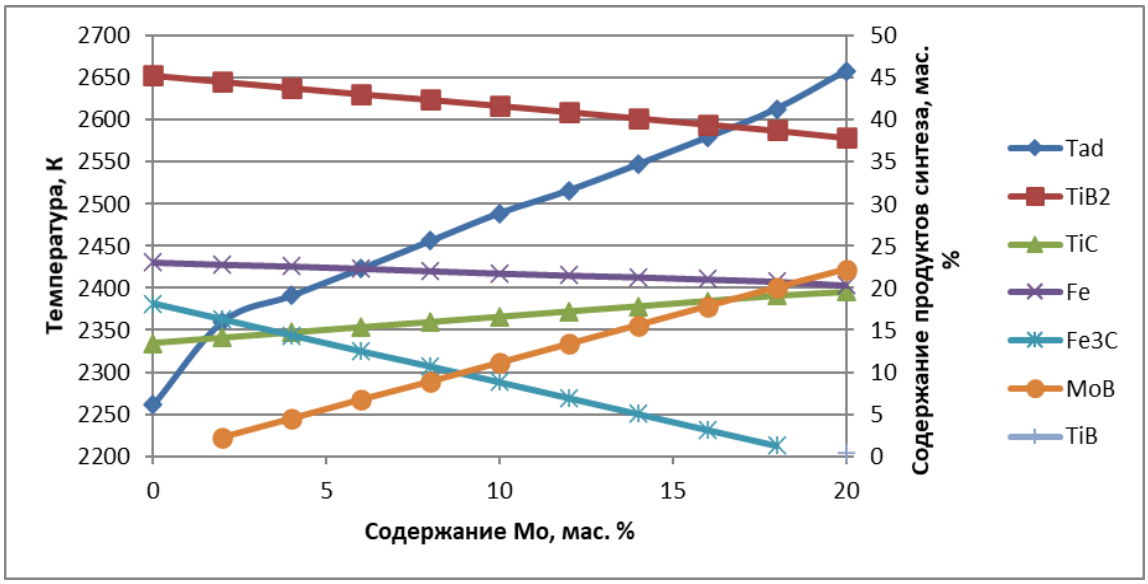


Рисунок 5 – Влияние молибдена на $T_{ад}$ и фазовый состав в смеси 60 (Ti + 30 B_4C) + 40 (Fe + Mo)

Экспериментальные исследования структуры и фазового состава композиционных порошков, полученных в системах с участием карбида бора

Для исследований готовили шихту, состоящую из смеси элементарных порошков титана, карбида бора, железа и молибдена. Синтез проводили на универсальном экспериментальном комплексе в атмосфере аргона. Для определения температуры, развивающейся при протекании синтеза, использовали термопары, которые располагались на расстоянии два сантиметра друг от друга. Инициировали синтез пропусканием тока через вольфрамовую спираль.

Как отмечалось ранее, взаимодействие в смеси 3Ti + B_4C сопровождается протеканием экзотермических реакций образования карбида и диборида титана, что позволяет реализовать процесс СВС. Однако использование крупной фракции порошка карбида бора затрудняет протекание процесса синтеза, поэтому использовалась дополнительная механообработка шихты Ti + B_4C в планетарной мельнице.

С учетом данных термодинамических расчетов для реализации процесса СВС выбран состав Ti + 30 B_4C, для которого наблюдается одновременно высокое содержание диборида и карбида титана в продукте синтеза (75,47 % TiB_2 22,52 % TiC). Расчетная концентрация углерода при этом оценивается в ≈ 2 %. Адиабатическая температура равна 3139 К.

На рисунке 6 представлена дифрактограмма синтезированного материала. По данным рентгенофазового анализа, основной фазой является диборид титана TiB_2 (около 69 %). Также идентифицируются фазы карбида титана TiC (около 27 %) и следы остаточного титана Ti (около 4 %). Расчетная адиабатическая и измеренная экспериментально максимальная температура горения в пределах погрешности с учетом реальных теплопотерь достаточно хорошо согласуются между собой (3139 К и 3030 К соответственно). В целом соотношение диборида и карбида примерно соответствует расчетному, но в порошке, полученном из активированной смеси, содержание карбида чуть выше, а диборида – чуть ниже расчетного.

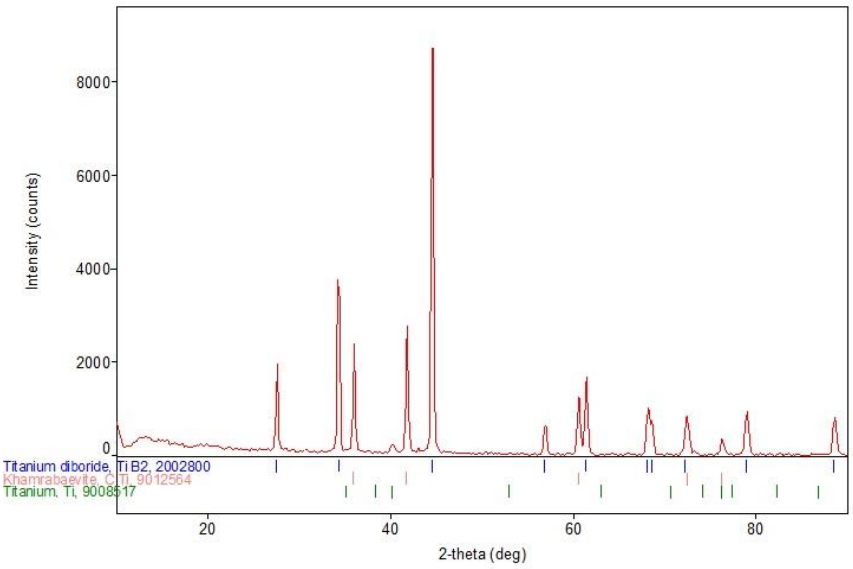


Рисунок 6 – Дифрактограмма композиционного порошка TiB_2/TiC, полученного методом МАСВС в системе Ti-B_4C

Типичная морфология частиц синтезированных порошков системы Ti-B_4C, полученных с применением метода МАСВС, представлена на рисунке 7. Порошок представляет собой агломераты, состоящие из частиц размером до 2 – 4 мкм с огранкой, характерной для диборида титана, а также округлых включений карбида титана на поверхности ограненных частиц размером до 1 мкм.

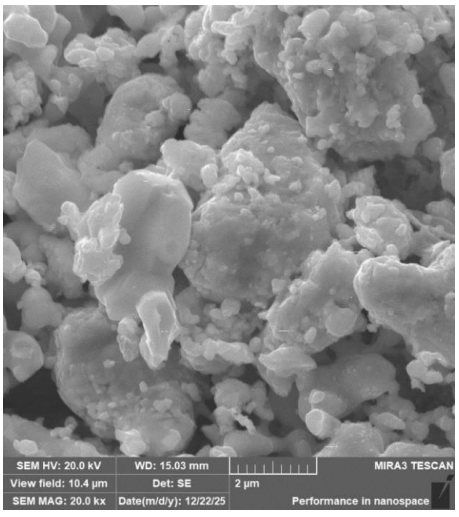


Рисунок 7 – СЭМ-изображение морфологии частиц композиционного порошка TiB_2/TiC, полученного методом МАСВС в системе Ti-B_4C

Проведены экспериментальные исследования процесса СВС в системе Ti-B_4C-Fe-Mo. Расчетное соотношение компонентов соответствовало синтезу композиции 60 % (70 % Ti + 30 % B_4C) + 40 % (95 % Fe + 5 % Mo). Расчетный фазовый состав соответствующего продукта СВС включает 44,2 % диборида титана, 13,7 % TiC, 16,2 % Fe_3C, 2,1 % борида молибдена и остальное – железо.

Экспериментально измеренная максимальная температура горения в рассматриваемой системе составляет около 2405 К (расчетная адиабатическая температура для соответствующего состава составляет порядка 2400 К). Время задержки инициирования составляет около 5-7 с, скорость распространения волны горения – около 1 см/с, а скорость разогрева вещества в волне – 800-1000 К/с. Первоначальная скорость остывания составляет 60-85 К/с, а затем постепенно снижается до 7-10 К/с.

С учетом полученных данных очевидно, что в системе реализуется синтез с промежуточным расплавленным слоем, при котором, практически сразу после появления жидкой фазы начинается кристаллизация диборида и карбида титана.

На рисунке 8 представлена дифрактограмма синтезированного композиционного порошка. Помимо характерных рефлексов диборида титана, карбида титана и твердого раствора на основе α-железа на дифрактограмме идентифицируются линии собственных боридов железа и молибдена (Fe_2B и MoB_2). Согласно полуколичественному фазовому анализу, относительное содержание Fe_2B составляет 15 %, а MoB_2 - 3 %. Содержание диборида и карбида титана составляет 48 % и 17 % соответственно. Остальное –твердый раствор на основе α-железа. В целом фактический фазовый состав соответствует расчетному, но в порошке, полученном из активированной смеси отсутствует карбид железа, вместо которого идентифицируется борид железа.

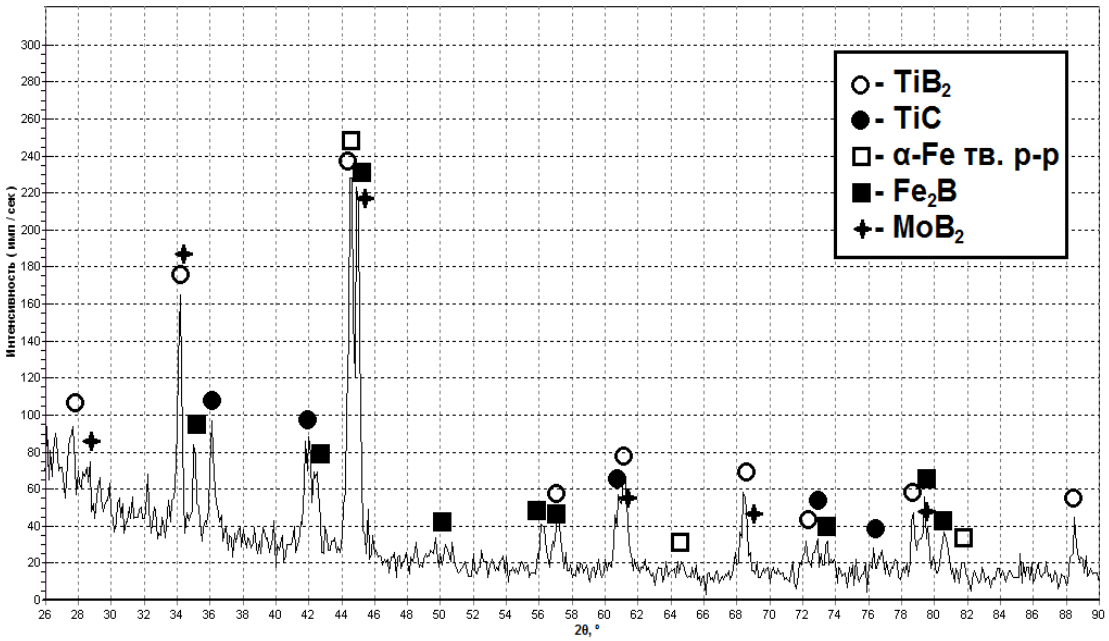


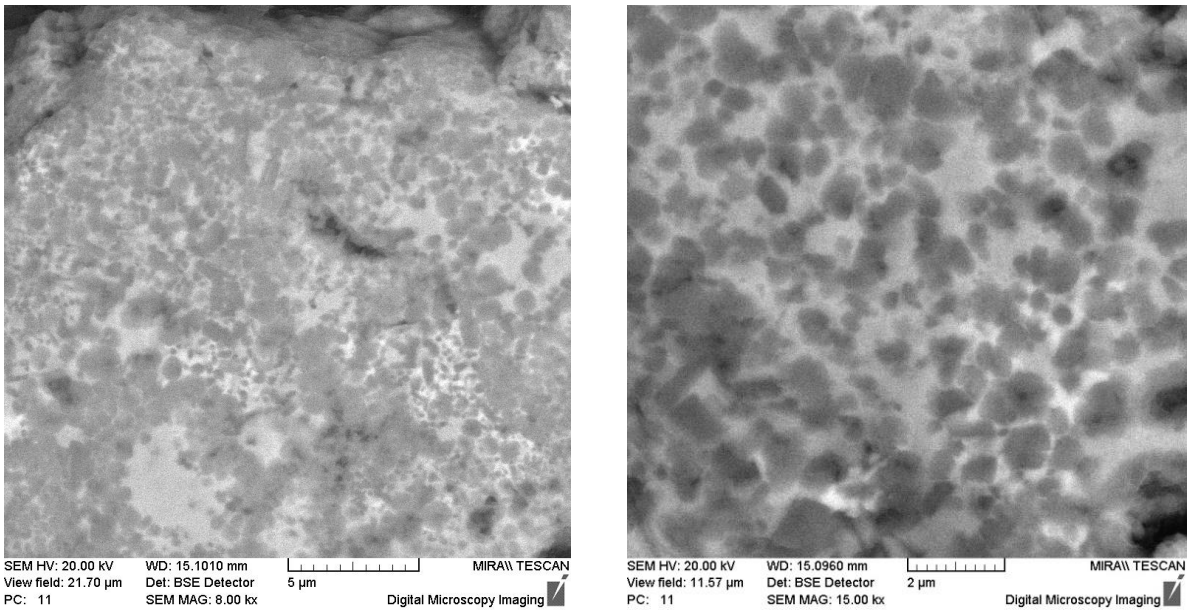
Рисунок 8 – Дифрактограмма порошка, полученного методом МАСВС в системе Ti-B_4C-Fe-Mo

На рисунке 9 представлены микрофотографии поперечного сечения частицы полученного порошка. Светлый фон представляет собой связку, состоящую из твердого раствора на основе α-Fe. По сечению частицы распределены темные включения размером 1,0-1,5 мкм, которые имеют ограненную или прямоугольную форму. Сравнительный анализ распределения элементов и данных рентгенофазового анализа позволяет сделать вывод, что данные включения представляют собой диборид титана TiB_2. Темные включения размером 0,5-1,0 мкм, имеющие округлую форму, представляют собой карбид TiC.

В приграничных областях относительно крупных частиц диборида титана формируются включения размерами до 0,5 мкм. Локальный микрорентгеноспектральный анализ этих включений показывает увеличение в них относительного содержания железа и бора, что позволяет отнести их к бориду железа. Диборид молибдена формируется по границам зерен мелких боридных частиц в обогащенных молибденом областях.

Анализ микроструктуры подтверждает, что процесс синтеза осуществляется с участием жидкой фазы, приводя к образованию композита на основе тугоплавких боридов и карбидов с легированной металлической связкой на основе α-Fe. Предварительная механическая активация реакционной смеси способствует протеканию менее термодинамически предпочтительных реакций образования боридов железа и молибдена, которые дополнительно упрочняют материал. Высокая

скорость охлаждения способствует быстрой кристаллизации зерен тугоплавких включений и незначительному их росту.



а **б**

Рисунок 9 – СЭМ-микрофотографии поперечного сечения порошка, полученного методом МАСВС в системе Ti-B_4C-Fe-Mo (а x8000; б x15000)

Средняя микротвердость композиционных порошков, находится в диапазоне от 15 до 19 ГПа. В таблице 1 представлены основные технологические характеристики синтезированного композиционного порошка, полученного методом МАСВС в системе Ti-B_4C-Fe-Mo.

Таблица 1 – Основные технологические характеристики синтезированного композиционного порошка, полученного методом МАСВС в системе Ti-B_4C-Fe-Mo

Фракция порошка, мкм	Удельная поверхность, $м^2/г$	Насыпная плотность порошка, $г/см^3$	Текучесть, с	Микротвердость порошка, ГПа
15 - 50	0,46	2,48	75	15-19

Заключение

С применением метода термодинамического моделирования в программе ИСМАН-ТЕРМО на основе расчетов адиабатических температур и равновесного фазового состава продуктов синтеза исследованы возможные эффекты конкурирования реакций в многокомпонентных порошковых системах с использованием в качестве реагента B_4C при СВС.

Основной движущей силой СВС-процесса в многокомпонентных порошковых системах на основе Ti-B_4C является совместное протекание нескольких экзотермических реакций образования боридов и карбидов с преобладанием реакции образования TiB_2.

В условиях недостатка общего содержания неметаллов (по отношению к стехиометрическим составам) конкурирование реакций образования боридов и карбидов может приводить к снижению адиабатической температуры, приводя к уменьшению размера зерен тугоплавких включений.

Эффекты от присутствия нескольких металлов в реакционной смеси с карбидом бора определяются, в первую очередь, их реакционной способностью и энтальпией соответствующих реакций.

Проведены экспериментальные исследования фазового состава, структуры и свойств синтезированных материалов. Основными керамическими фазами, формирующимися при СВС, являются TiB_2 и TiC. Добавление железа и молибдена к реакционной смеси может приводить к образованию некоторого количества собственных боридов и карбидов этих элементов. а также твердых растворов на основе карбида и диборида титана-молибдена.

Синтезированные порошки содержат включения диборида размером 1 – 1,5 мкм и TiC размером до 1 мкм, достаточно равномерно распределенные в порошковых частицах. Бориды Fe и Mo, формирующиеся благодаря проведению механоактивации, дополнительно упрочняют связку.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Гращенков, Д.В. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений / Д.В. Гращенков, И.Ю. Ефимочкин, А.Н. Большакова // Авиационные материалы и технологии – 2017. –№ 5. – С. 318 – 328.

2. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов – М.: Атомиздат, 1975.– 375 с.

3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных смесях карбида бора с титаном / М.А. Корчагин [и др.] // Физика горения и взрыва – 2017. –т. 53, № 6. – С. 58 – 66.

4. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасьян – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.

REFERENCES

1. Grashchenkov, D.V. Vysokotemperaturnye metallomatrichnye kompozicionnye materialy, armirovannye chasticami i voloknami tugoplavkih soedinenij / D.V. Grashchenkov, I.YU. Efimochkin, A.N. Bol'shakova // Aviacionnye materialy i tekhnologii – 2017. –№ 5. – S. 318 – 328. (in Russian)

2. Samsonov, G.V. Boridy / G.V. Samsonov, T.I. Serebryakova, V.A. Neronov – M.: Atomizdat, 1975.– 375 s. (in Russian)

3. Samorasprostranyayushchijsya vysokotemperaturnyj sintez v mekhanicheski aktivirovannyh smesyah karbida bora s titanom / M.A. Korchagin [i dr.] // Fizika goreniya i vzryva – 2017. –t. 53, № 6. – S. 58 – 66. (in Russian)

4. Merzhanov, A.G. Tverdoplamennoe gorenie / A.G. Merzhanov, A.S. Mukas'yan – M.: TORUS PRESS, 2007. – 336 s. (in Russian)

Глава поступила в редакцию 14.04.2026

Глава 36 ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА И МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И АНИОННО-ОБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Петрова-Буркина О.А., Рубаник В.В. мл., Рубаник В.В.
Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
e-mail:ita@vitebsk.by

Проведена ультразвуковая обработка синтезированных слоистых двойных гидроксидов на этапе реакции анионного обмена. Установлено, что ультразвук во всех случаях значительно интенсифицирует анионный обмен в слоистых соединениях за счет ускорения диффузии в межслоевом пространстве. Для железо-магниевых СДГ изучено влияние ультразвуковой обработки на "реконструкцию" структуры, которая способствовала значительному ускорению процесса регидратации. Исследовано влияние ультразвука на процесс синтеза и кристаллизации в синтезированных СДГ. Установлена возможность замены продолжительных по времени стадий соосаждения и кристаллизации ультразвуковым воздействием, что существенно ускоряет процесс синтеза.

Изучено влияние магнитного поля на скорость анионного обмена для кобальт-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов. Установлено, что применение магнитного на этапе реакции анионного обмена приводит к значительному ускорению этого процесса.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, кобальт-алюминий, магний-железо, анионно-обменные реакции, ультразвуковая обработка, магнитное поле

INFLUENCE OF ULTRASOUND AND MAGNETIC FIELD ON SYNTHESIS, CRYSTALLIZATION AND ANION-EXCHANGE PROPERTIES OF IRON- AND COBALT-CONTAINING LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Petrova-Burkina O.A., Rubanik V.V.jr., Rubanik V.V.
Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Belarus
e-mail:ita@vitebsk.by

Ultrasonic treatment was applied to synthesized layered double hydroxides during the anion exchange reaction. It was found that ultrasound significantly intensifies anion exchange in layered compounds in all cases by accelerating diffusion in the interlayer space. For iron-magnesium LDHs, the effect of ultrasonic treatment on structural "reconstruction" was studied, which contributed to a significant acceleration of the rehydration process. The effect of ultrasound on the synthesis and crystallization processes in the synthesized LDHs was investigated. Replacing the prolonged coprecipitation and crystallization phases with ultrasonic treatment was found to significantly decrease the time required for synthesis.

The influence of a magnetic field on the rate of anion exchange for cobalt-aluminum layered double hydroxides was studied. It was found that the application of a magnetic field during the anion exchange reaction significantly accelerates this process.

Keywords: layered double hydroxides, cobalt-aluminum, magnesium-iron, anion-exchange reactions, ultrasonic treatment, magnetic field.

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) состоят из чередующихся параллельных положительно заряженных слоев из гидроксидов двухвалентных и трехвалентных металлов $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}$ и компенсирующих заряд анионов $(A^{y-})_{x/y}$, а также молекул воды в межслоевом пространстве [1]. Для обозначения химического состава СДГ обычно используется краткая форма $M^{II}(n)M^{III}$ - A, где n=(1-x)/x – атомное соотношение

катионов M^{II} и M^{III} в слое. Благодаря слоистой структуре и электростатической природе взаимодействия, СДГ могут быть интеркалированы весьма различными по природе и размерам анионами и анионными комплексами. Слоистые двойные гидроксиды используются в катализе; однако, основные применения СДГ связаны с уникальной способностью этих материалов к анионному обмену. В качестве анион-обменников и адсорбентов СДГ находят все более широкое применение в качестве наноконтейнеров для доставки активных веществ и лекарств in vivo [2], в покрытиях с активной антикоррозионой защитой [3], в системах для очистки воды от ионов токсичных элементов и соединений [4] и др.

СДГ встречаются в качестве природных минералов, однако большинство все же синтезируются путем химических или электрохимических реакций. Основным способом получения СДГ является соосаждение из водного раствора солей металлов M^{II} и M^{III}, как правило, нитратов или хлоридов. В типичной реакции, в раствор покапельно добавляется щелочь или кислота, чтобы достигнуть уровня pH, при котором гидроксиды металлов начинают выпадать в осадок с образованием слоистого двойного гидроксида. Этот процесс занимает от одного до несколько часов. Образовавшийся мелкодисперсный осадок выдерживают 2-4 часа в водяной бане при температуре около 100°C, чтобы завершить процесс кристаллизации и получить наиболее однородные по размеру кристаллиты. Синтезированные таким образом слоистые двойные гидроксиды содержат в межслоевом пространстве анионы из исходных солей металлов. Для большинства применений СДГ должны быть «заряжены» функциональными анионами: биологически активными веществами, ингибиторами коррозии и т.п. Эта процедура выполняется посредством анионного обмена в соответствующих водных растворах. Для полного замещения нитратов или хлоридов в межслоевом пространстве СДГ требуется от нескольких часов до нескольких недель, в зависимости от типа замещающего аниона.

Одним из способов ускорения этапов и возможного сокращения числа этапов получения функциональных СДГ путем соосаждения может быть применение ультразвука. Предыдущие исследования [5] влияния ультразвука на кобальтсодержащие СДГ показали, что ультразвук высокой мощности позволяет сократить продолжительность процесса кристаллизации $Co_2Al\text{-}NO_3$, а на стадии анионного обмена нитрата на карбонат - сократить продолжительность обменной реакции. Так же с помощью ультразвуковых колебаний могут быть улучшены функциональные свойства различных материалов [6-8].

Предполагается, что ультразвук и магнитное поле может стимулировать начало анионно-обменной реакции (АОР) в нужном месте в нужное время или наоборот подавить АОР. Возможность такого управления значительно повысит ценность прикладных применений СДГ. Использование ультразвука или магнитного поля может перевести процессы очистки/фильтрации с пассивных статических к динамически управляемых. В случае переноса лекарственных веществ действие магнитного поля или ультразвука поможет целенаправленно локализовать доставку лекарств в нужное место.

Таким образом, целью работы было исследование влияния ультразвука и магнитного на скорость анионно-обменных реакций железо- и кобальтсодержащих СДГ с различным соотношением двух и трёхвалентных металлов, а также использование ультразвука для ускорения и упрощения процессов при получении СДГ.

В качестве объекта исследования были использованы СДГ на основе систем кобальт-алюминий и магний-железо с соотношением в них двух и трехвалентных металлов 2:1 и 3:1.

1. Синтез слоистых двойных гидроксидов и системы ультразвукового воздействия и обработки образцов

Для исследований, в нашем случае, СДГ получали методом соосаждения [9]. СДГ $Co(2)Al\text{-}NO_3$ синтезировали, используя в качестве источников катионов нитрат кобальта(II) и хлорид алюминия, а также гидроксид натрия в качестве осаждающего реагента. Образование гидроксидов кобальта(II) и алюминия протекает в соответствии с уравнениями реакций:

$$Co(NO_3)_2 + 2NaOH = Co(OH)_2 + 2NaNO_3;$$
$$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3 + 3NaCl.$$

В раствор, содержащий 0,5М $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 0,25М $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ покапельно добавляли в 1,5М раствор $NaNO_3$ при непрерывном размешивании. В течение процедуры соосаждения, которую проводили при комнатной температуре, величину pH смеси контролировали и поддерживали на уровне 8 путем добавления 2М раствора NaOH. Полученную суспензию выдерживали на водяной бане в течение 4 часов, а затем промывали дистиллированной водой. Процедура промывки была повторена три раза, чтобы удалить остаточные $NaNO_3$ и NaCl. СДГ в виде порошка был получен высушиванием чистого продукта при 60°C в течение 24 часов.

СДГ Mg(2)Fe-CO_3 получали, используя в качестве источников катионов нитрат магния (II) и нитрат железа (III), а также гидроксид натрия в качестве осаждающего реагента. Образование гидроксидов магния(II) и железа протекает в соответствии с уравнениями реакций:

$$Mg(NO_3)_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2NaNO_3;$$
$$Fe(NO_3)_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaNO_3.$$

В раствор, содержащий 0,88М $Mg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ и 0,44М $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ покапельно добавляли раствор 0,44М Na_2CO_3 и 4,5М NaOH при непрерывном размешивании. Полученную суспензию выдерживали на водяной бане в течение 24 часов, а затем промывали дистиллированной водой. Процедура промывки была повторена три раза, чтобы удалить остаточный $NaNO_3$. СДГ в виде порошка был получен высушиванием чистого продукта при 60 °C в течение 24 часов.

Для соотношения двух и трехвалентных металлов 3:1 готовили растворы с другим количеством исходных компонентов. СДГ Co(3)Al-NO_3 синтезировали в растворе, содержащем 0,82М $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 0,28М $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Покапельно добавляли в 2,2М раствор $NaNO_3$ при непрерывном размешивании. В течение процедуры соосаждения, которую проводили при комнатной температуре, величину pH смеси контролировали и поддерживали на уровне 8 путем добавления 2,5М раствора NaOH. Для СДГ Mg(3)Fe-CO_3 в раствор, содержащий 1,75М $Mg(NO_3)2 \cdot 9H_2O$ и 0,6М $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ покапельно добавляли раствор 0,5М Na_2CO_3 и 5,1М NaOH при непрерывном размешивании.

Рентгеноструктурные исследования на дифрактометре ДРОН-2 в излучение FeKα при температура 20 °C показали (Рисунки 1, 2), что структура синтезированных веществ соответствует структуре СДГ. На рентгенограммах присутствуют типичные для данных систем рефлексы. Смещение пика 110 для кобальто-алюминиевых говорит, что соотношение двух и трехвалентных металлов в бруситоподобных слоях различное.

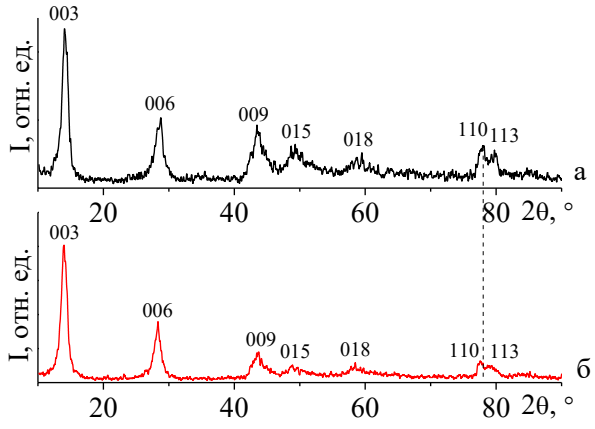


Рисунок 1 – Дифрактограммы СДГ Co(2)Al-NO_3(а) и Co(3)Al-NO_3(б), синтезированных по стандартной методике соосаждения

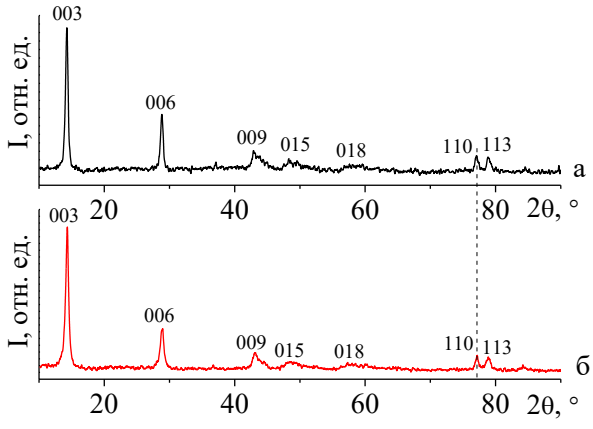


Рисунок 2 – Дифрактограммы СДГ Mg(2)Fe-CO_3(а) и Mg(3)Fe-CO_3(б), синтезированных по стандартной методике соосаждения

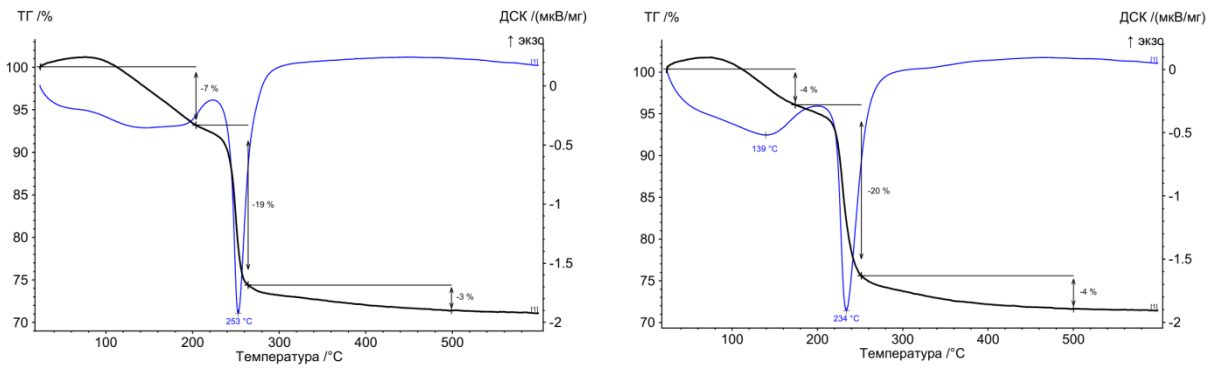
Параметры решетки, для полученных СДГ, рассчитаны по 2-м позициям дифракционных отражений (00l) и (110) (Таблица 1). В кобальто-алюминиевых слоистых гидроксидах, увеличение соотношения двух и трехвалентных металлов приводит к увеличению межплоскостного расстояния d003 и параметра с. Данный результат является следствием уменьшения положительного заряда гидроксидных слоёв и силы взаимодействия между слоями и межслоевыми анионами. Одновременно наблюдается увеличение параметра а в результате уменьшения доли катионов алюминия, обладающего меньшим ионным радиусом.

Таблица 1 - Параметры решетки образцов СДГ Co(2)Al-NO_3, Co(3)Al-NO_3, Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3, синтезированных методом соосаждения

Образец	d_{003}, Å	d_{006}, Å	d_{110}, Å	**a**, Å	**c**, Å	L_c, Å	L_a, Å
Co(2)Al-NO_3	7,86	3,89	1,53	3,08	23,63	1,26	3,86
Co(3)Al-NO_3	7,93	3,96	1,54	3,09	23,80	1,62	4,58
Mg(2)Fe-CO_3	7,81	3,89	1,554	3,11	23,40	3,42	6,87
Mg(3)Fe-CO_3	7,76	3,88	1,553	3,10	23,26	2,81	9,86

Для железо-магниевых слоистых гидроксидов с разным соотношением MII/MIII не происходит смещение пика 110 (Рисунок 2), а межплоскостные расстояния почти не изменяются (Таблица 1), что может быть связано с включением других фаз при синтезе, которые, скорее всего, будут аморфными и останутся незамеченными рентгеновским излучением [1].

Согласно комплексному термогравиметрическому анализу, проведенному на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) (скорость нагрева 10 К/мин в среде аргона), разложение Co(2)Al-NO_3 СДГ протекает в две стадии (Рисунок 3, а). Первая стадия в диапазоне температур 25-200 °С, где очевидно происходит удаление физически адсорбированной воды из межслоевого пространства и с поверхности кристаллитов с общей потерей массы 7 %. Вторая стадия - термическое разложение в диапазоне температур 150-300 °С с одним эндотермическими пиком при 253 °С. На этой стадии удаляются компенсирующие ионы из межслоевого пространства и частично разлагается Co-Al гидроксидная матрица до оксидов, причем нагрев до температуры 300 °С вызывает потерю приблизительно 95% от всей массы образцом. Разложение Co(3)Al-NO_3 СДГ так же идет в две стадии (Рисунок 3, б). На первой стадии происходит удаление физически адсорбированной воды из межслоевого пространства и с поверхности кристаллитов с общей потерей массы 4 %. На второй стадии - термическое разложение с эндотермическим пиком при 234 °С.

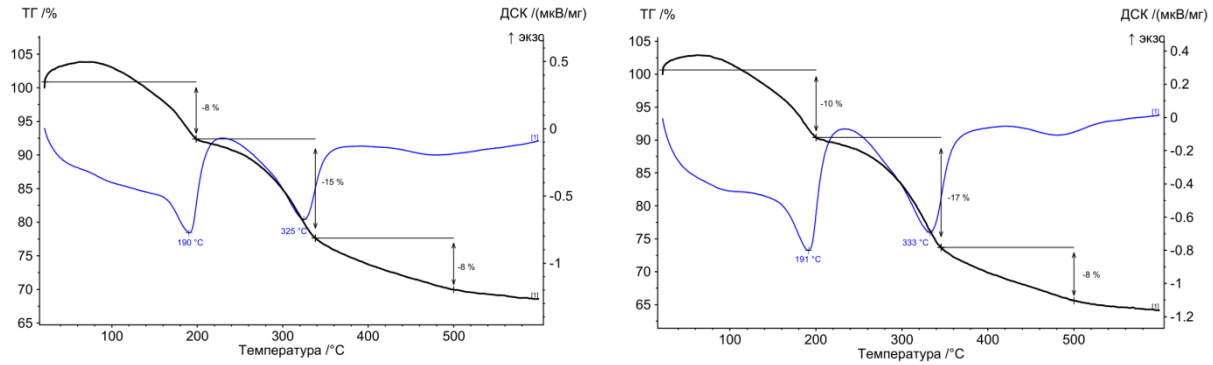


а **б**

Рисунок 3 – Кривые ТГ и ДСК Co(2)Al-NO_3 (а) и Co(3)Al-NO_3 (б) СДГ

Термическое разложение исходного СДГ Mg(2)Fe-CO_3 можно также разделить на две стадии (Рисунок 4, а). Первая стадия в диапазоне 25-150 °С, где происходит удаление физически адсорбированной воды из межслоевого пространства и с поверхности кристаллитов с общей потерей массы 4 %. Вторая стадия - термическое разложение в диапазоне температур 150-500 °С с тремя эндотермическими пиками:

двумя интенсивными при 190 и 325 °С и одним меньшей интенсивности при 480 °С. На этой стадии удаляются компенсирующие ионы из межслоевого пространства и частично разлагается Mg-Fe гидроксидная матрица до оксидов. Нагрев до температуры 500 °С вызывает потерю приблизительно 95 % от всей массы образцом. Термическое разложение СДГ Mg(3)Fe-CO_3 проходит в две стадии (Рисунок 4, б). Первая стадия в диапазоне 25-150 °С - удаление физически адсорбированной воды из межслоевого пространства и с поверхности кристаллитов с общей потерей массы 7 %. Вторая стадия - термическое разложение в диапазоне температур 150-500 °С с тремя эндотермическими пиками: двумя интенсивными при 191 и 333 °С и одним меньшей интенсивности при 500 °С.

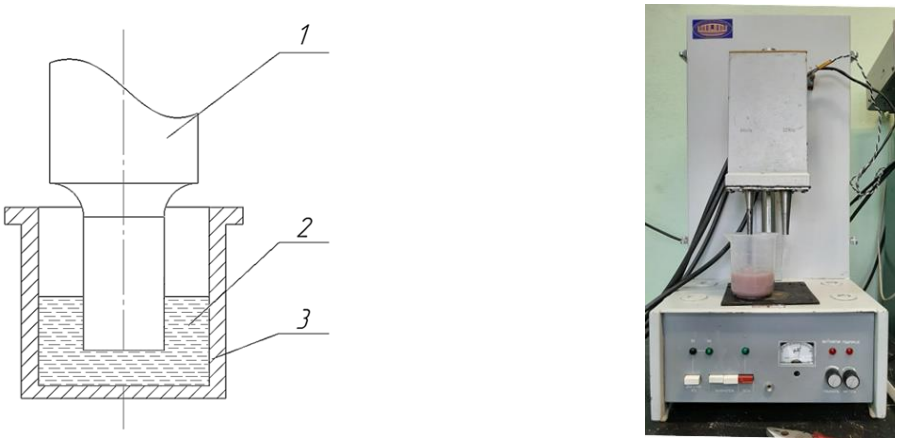


а б

Рисунок 4 – Кривые ТГ и ДСК Mg(2)Fe-CO_3 (а) и Mg(3)Fe-CO_3 (б) СДГ

Ультразвуковую обработку (УЗО) водных растворов СДГ проводили погружным волноводом при нормальных условиях окружающей среды. В процессе такой обработки в растворе всегда поддерживали режим ультразвуковой кавитации.

УЗО осуществляли на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т путем погружением волновода 1 в рабочую емкость 3 с водным раствором СДГ 2 (Рисунок 5), с резонансной частотой акустической системы 22 кГц при амплитуде колебаний 10 мкм с постепенным увеличением времени.

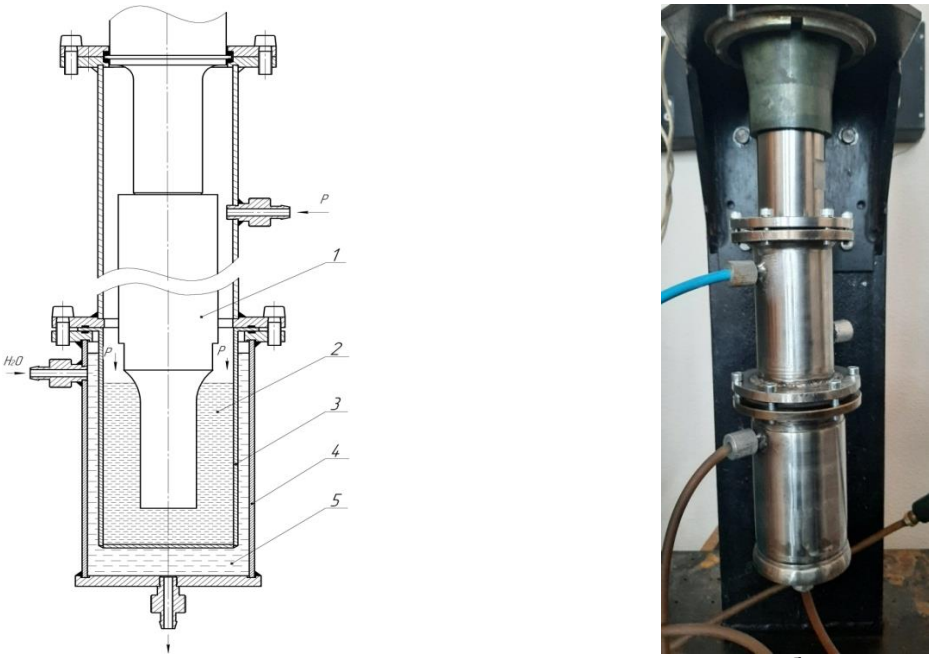


а б

Рисунок 5 – Схема ультразвуковой обработки водного раствора СДГ (*а*) и внешний вид (*б*) ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т:
1 – волновод; 2 – образец (водный раствор СДГ); 3 – рабочая емкость

Для УЗО водных растворов СДГ также использовали специальный ультразвуковой узел (Рисунок 6), в котором в качестве источника ультразвуковых колебаний выступает генератор УЗГ-2-4М мощностью 3 кВт и частотой 18 кГц. В конструкцию установки, кроме генератора, вошли: ультразвуковой магнитострикционный преобразователь ПМС-15-А-18, бустер-волновод 1 и оснастка. Рабочий объем стакана 3 для образца 2, в котором проходит УЗО, составляет 200 $см^3$.

Во время проведения озвучивания исследуемый материал 2 охлаждается за счет постоянной подачи проточный воды 5 в резервуар между стенкой стакана с образцом 3 и внешней колбой 4.



а б

Рисунок 6 – Схема (*а*) и внешний вид (*б*) ультразвукового узла установки для обработки СДГ с охлаждением: 1 – бустер-волновод; 2– образец (водный раствор СДГ); 3 – стакан; 4 – внешняя колба; 5 – проточная вода

2. Исследование особенностей ультразвукового влияния на анионно-обменные реакции слоистых двойных гидроксидов

Для того, чтобы получить слоистый гидроксид, содержащий в межслоевом пространстве определенный тип аниона (или анионного комплекса), после синтеза (соосаждения с последующей кристаллизацией) проводится анионный обмен в растворе, содержащем соответствующие анионы (комплексы). Обменная реакция может занимать от нескольких часов до нескольких дней [10,11].

Анионно-обменные реакции для слоистых гидроксидов Co(2)Al-NO_3 и Co(3)Al-NO_3 проводили в растворе 0,3M Na_2CO_3 при комнатной температуре с ультразвуковым воздействием на частоте 18 кГц в течение 5, 10, 15, 20 и 30 мин. Замещение нитрата NO_{3-} на карбонат CO_3^{2-} в СДГ можно контролировали по смещению дифракционный пиков типа (00l). Разница в высоте интерслоя для СДГ Co(2)Al-NO_3 и Co(2)Al-CO_3 составляет 0,3 Å. При полном замещении нитрата на карбонат, дифракционный пик (003) сдвинется примерно на 0,5° в сторону больших углов 2θ.

Рентгеноструктурные исследования (Рисунок 7) СДГ до и после анионного обмена нитрата на карбонат в межслоевом показывают, что полное замещение для Co(2)Al-NO_3 происходит только после 30 мин ультразвукового воздействия на частоте 18 кГц, тогда как для Co(3)Al-NO_3 – после 10 мин. Значения параметров решетки для Co(2)Al-CO_3 и Co(3)Al-CO_3, доступные в литературе [12], ниже, чем у полученных в нашем исследовании. При этом, увеличение времени УЗО для Co(3)Al-CO_3 способствует уменьшению полуширина рефлексов рентгеновского рассеяния β003. Дифракционные отражения на рентгенограммах становятся более четкими и симметричными, а частицы вещества выравниваются по размеру.

Для слоистых гидроксидов Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3 при таких же режимах проводили регидратацию в растворе 5,1M $NaNO_3$. Это связано с тем, что карбонат является более предпочтительным анионом для интеркаляции. Данные СДГ предварительно были прокалены в течение 30 мин при температуре 600 ºС, при которой, согласно комплексному термогравиметрическому анализу, происходит полное разложение карбоната и частичное разложение гидроксидов до оксидов. Замещение

карбоната CO_3^{2-} на хлорид Cl^- в СДГ можно также контролировать по смещению дифракционный пиков типа (00l). Разница в высоте интерслоя для СДГ Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(2)Fe-Cl составляет 0,9 Å. При полном замещении карбоната на хлорид, дифракционный пик (003) сдвинется примерно на 1,5° в сторону меньших углов 2θ.

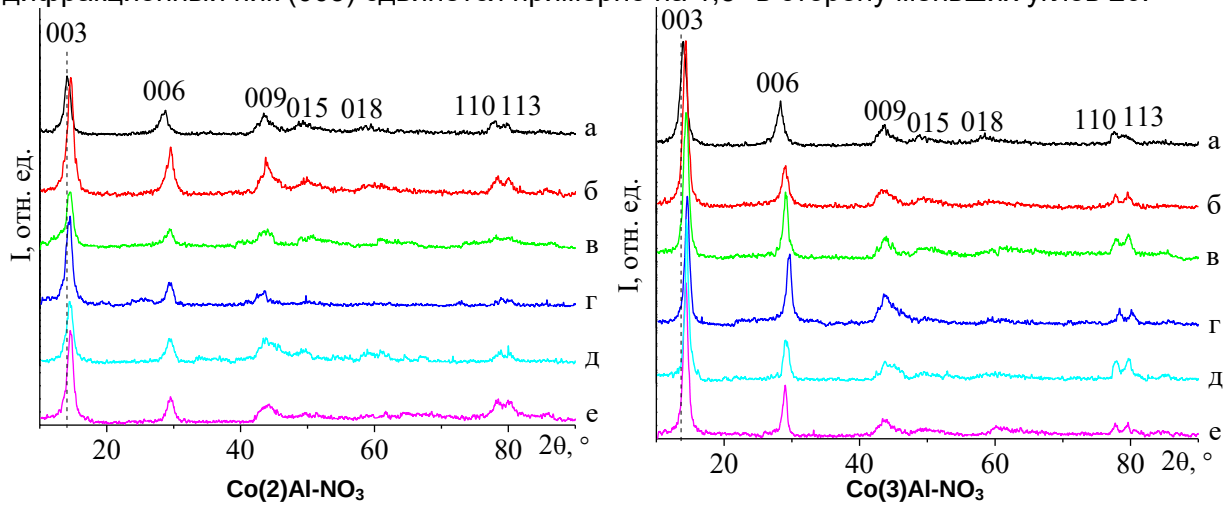


Рисунок 7 - Дифрактограммы СДГ, синтезированного по стандартной методике (а), после реакции анионного обмена NO_3^- → CO_3^{2-} без приложения УЗО (б) и с УЗО в течение 5, 10, 20 и 30 мин (в, г, д и е, соответственно)

Согласно рентгеноструктурным исследованиям (Рисунок 8), полученные прокаливанием гидроксиды Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3 в течение 30 мин при температуре 600 ºС полностью разлагаются до оксидов. На рентгенограммах отсутствуют рефлексы, характерных для структуры гидротальцитов и одновременно наблюдается появление полос, характеризующих фазы смешанного оксида. После их регидратации в растворе солей $NaNO_3$ видно, что чем больше время ультразвукового воздействия, тем в большей степени происходит восстановление структуры СДГ. Так, у образцов, “реконструированных” под ультразвуковым воздействием на частоте 18 кГц в течение 30 мин, четко видны все сигналы базальных плоскостей, характерных для данных систем. Разница в высоте интерслоя для СДГ Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3 до и после регидратации в растворе солей $NaNO_3$ составляет ~0,3 Å, что говорит о том, что продукты реакции полностью соответствуют СДГ Mg(2)Fe-NO_3 и Mg(3)Fe-NO_3. Ультразвуковое воздействие не только способствовало ускорению реконструкции гидроксидов с 2-ух суток до 30 мин, но способствовала уменьшению полуширины рефлексов рентгеновского рассеяния β003. Дифракционные отражения при этом на рентгенограммах становятся более четкими и симметричными, а частицы вещества выравниваются.

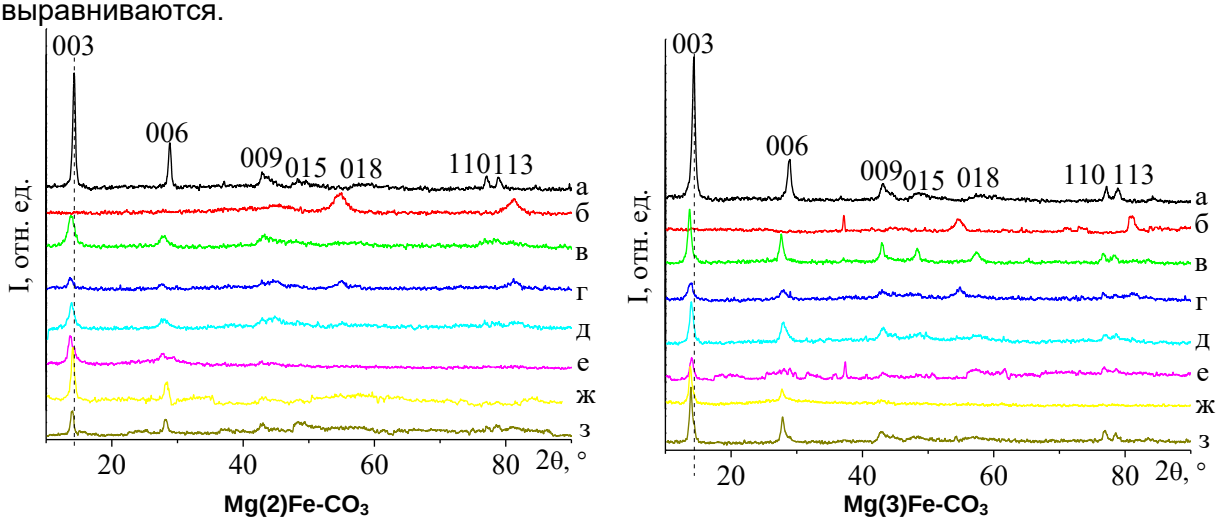


Рисунок 8 - Дифрактограммы СДГ, синтезированного по стандартной методике (а), полученные прокаливанием при 600 ºС в течение 30 мин (б); реконструированных в растворе $NaNO_3$ в течение 2-ух суток без УЗО (в) и с УЗО в течение 5, 10, 15, 20 и 30 мин (г, д, е, ж и з, соответственно)

Установлено, что приложение ультразвука на стадии анионного обмена $NO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$ позволяет сократить продолжительность анионно-обменной реакции с 7 дней до 30 мин для СДГ Co(2)Al-NO_3 и до 10 мин для СДГ Co(3)Al-NO_3. Это связано с тем, что анионный обмен в слоистых соединениях представляет собой главным образом диффузионный процесс. Очевидно, что ультразвук значительно интенсифицирует диффузию в межслоевом пространстве благодаря локальному разогреву и механическому воздействию на слои СДГ. Для слоистых гидроксидов Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3 ультразвуковое воздействие способствует ускорению реконструкции гидроксидов с 2-ух суток до 30 мин [13,14].

3. Исследование влияния ультразвука на процесс синтеза слоистых двойных гидроксидов

Ранее проведенные исследования показали, что ультразвуковое воздействие непосредственно на смесь реактивов для реализации прямого синтеза Co(2)Al-NO_3 не приводит к образованию желаемой фазы, вне зависимости от времени ультразвуковой обработки [5]. В связи с этим ультразвуковая обработка проводилась в процессе соосаждения. В процессе синтеза кобальто-алюминиевых гидроксидов в раствор, содержащий $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, покапельно добавляли раствор $NaNO_3$ и NaOH под постоянным ультразвуковым воздействием в кавитационном режиме на частоте 22 кГц в течение 10 мин. В случаи синтеза железо-магниевых гидроксидов использовали соответствующие исходные компоненты, описанные в методиках выше. После проведения стадии соосаждения под ультразвуковым воздействием полученная суспензия была:

- промыта дистиллированной водой три раза и высушена при 60 °C в течение 24 часов, минуя стадию длительной выдержки на водяной бане;
- дополнительно обработана ультразвуком в течение 10 минут, с целью заменить, таким образом, стадию длительной выдержки на водяной бане. Далее промыта дистиллированной водой три раза и высушена при 60 °C в течение 24 часов;
- выдержана на водяной бане в течение 2 ч для кобальто-алюминиевых гидроксидов и 4 ч для железо-магниевых гидроксидов, с целью сократить время, необходимое для завершения кристаллизации СДГ. Далее промыта дистиллированной водой три раза и высушена при 60 °C в течение 24 часов;
- выдержана на водяной бане как по стандартной методике для каждого типа СДГ. Промыта дистиллированной водой три раза и высушена при 60 °C в течение 24 часов.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям (Рисунки 9, 10), во всех случаях: когда ультразвук был приложен в процессе совместного осаждения, исключая и не исключал стадию длительной выдержки на водяной бане и заменяя ее ультразвуковой обработкой, структура синтезированных веществ соответствует структуре СДГ. На рентгенограммах присутствуют типичные для данных систем рефлексы.

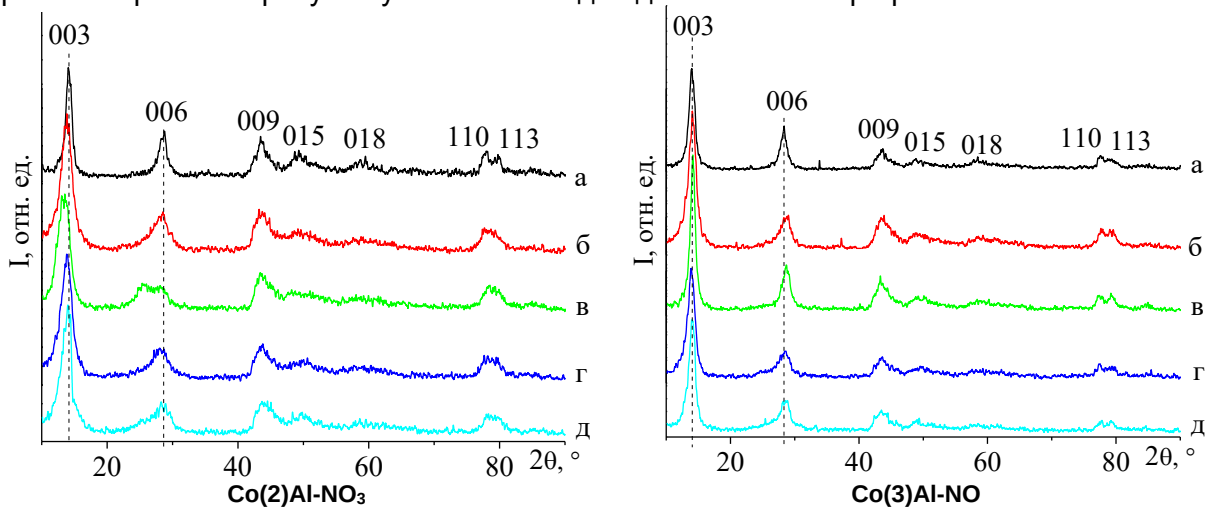


Рисунок 9 – Дифрактограммы СДГ, синтезированных по стандартной методике (а), под ультразвуковым воздействием в течение 10 мин без выдержки на водяной бане (б) и с дополнительной обработкой ультразвуком в течение 10 мин (в), с выдержкой на водяной бане в течение 2 ч (г) и 4 ч (д)

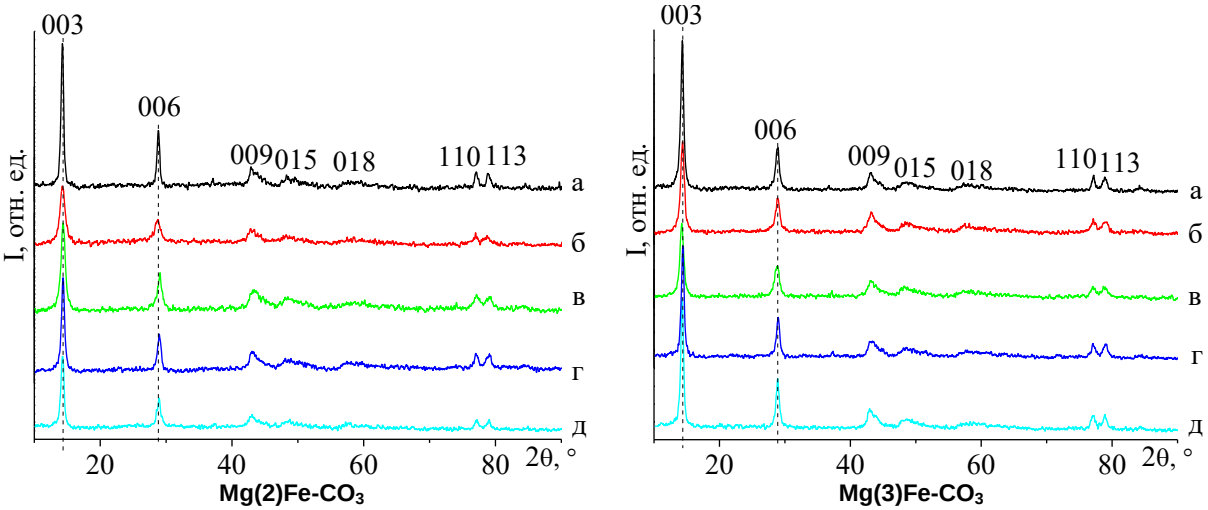


Рисунок 10 – Дифрактограммы СДГ, синтезированных по стандартной методике (а), под ультразвуковым воздействием в течение 10 мин без выдержки на водяной бане (б) и с дополнительной обработкой ультразвуком в течение 10 мин (в), с выдержкой на водяной бане в течение 4 ч (г) и 24 ч (д)

Параметры решетки (Таблица 2), для полученных СДГ Co(2)Al-NO_3, Co(3)Al-NO_3, Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3, были рассчитаны по 2-м позициям дифракционных отражений (00l) и (110). Установлено, что для кобальто-алюминиевых и железо-магниевых СДГ с соотношением в них двух и трехвалентных металлов 2:1 и 3:1 значения параметров решетки, приготовленных либо с использованием стандартной методики, либо с помощью обработки ультразвуком, схожи.

Таблица 2 - Данные рентгеноструктурного анализа образцов СДГ Co(2)Al-NO_3, Co(3)Al-NO_3, Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3, синтезированного по стандартной методике и под ультразвуковым воздействием в течение 10 мин

СДГ	Способ получения	d_{003}, Å	d_{006}, Å	d_{110}, Å	**a**, Å	**c**, Å	L_c, Å	L_a, Å
Co(2)Al-NO_3	а	7,86	3,89	1,53	3,08	23,63	1,26	3,86
	б	8,05	3,93	1,55	3,09	24,26	0,73	1,46
	в	8,22	4,36	1,53	3,07	24,83	0,35	1,52
	г	8,06	4,00	1,54	3,05	24,04	0,82	1,44
	д	7,95	3,96	1,53	3,07	23,61	0,65	1,54
Co(3)Al-NO_3	а	7,93	3,96	1,54	3,09	23,80	1,62	4,58
	б	7,92	3,87	1,55	3,09	23,62	1,04	4,19
	в	7,81	3,90	1,55	3,10	23,43	1,21	3,50
	г	7,80	3,88	1,55	3,09	22,29	0,90	4,30
	д	7,98	3,93	1,54	3,08	23,73	0,84	4,66
Mg(2)Fe-CO_3	а	7,81	3,89	1,55	3,11	23,40	3,42	6,87
	б	7,72	3,88	1,56	3,11	23,27	1,69	5,65
	в	7,76	3,85	1,56	3,11	23,14	1,82	4,03
	г	7,72	3,86	1,56	3,11	23,17	2,54	6,15
	д	7,80	3,87	1,55	3,11	23,23	2,55	5,05
Mg(3)Fe-CO_3	а	7,76	3,88	1,55	3,10	23,26	2,81	9,86
	б	7,72	3,88	1,55	3,11	23,25	2,18	5,17
	в	7,69	3,88	1,55	3,10	23,36	2,56	5,52
	г	7,69	3,88	1,56	3,11	23,21	3,01	6,81
	д	7,72	3,87	1,56	3,11	23,30	2,82	6,02

Параметр решётки **a**, значение которого определяется катионным составом бруситоподобных слоёв, для СДГ остаётся практически постоянным, что говорит о сохранении исходного соотношения катионов в слоях СДГ. Однако, в случаи синтеза СДГ Co(2)Al-NO_3 с приложение ультразвука, дифракционное отражение (110)

расширено и перекрывается соседним (113) отражением, так что его положение трудно определить, чтобы точно рассчитать параметр **a**.

Параметр решётки **c** рассчитывается, исходя из значений межплоскостного расстояния d003 (либо d006) и зависит от размера анионов для СДГ одинакового состава [10]. Таким образом, чем больше комплексных анионов присутствует в межслоевом пространстве, тем больше межплоскостное расстояние и, соответственно, выше значение параметра решётки c. Из данных таблицы 2 следует, что в образцах СДГ Co(3)Al-NO_3 и Mg(2)Fe-CO_3, содержащих межслоевые анионы одинаковой природы, приложение ультразвука в процессе совместного осаждения приводит к уменьшению межплоскостного расстояния d003, параметра c и расстояния между бруситоподобными слоями h, определяемого как разность между значением d003 и толщиной бруситоподобного слоя 4,8 Å. Данный результат является следствием увеличеня положительного заряда гидроксидных слоёв и силы взаимодействия между слоями и межслоевыми анионами.

Для СДГ Co(2)Al-NO_3, в случае, когда процесс синтеза с приложением ультразвука исключал или сокращал до 2 ч стадию длительной выдержки на водяной бане, наоборот - наблюдается увеличение параметра решётки c, что приводит к увеличению расстоянию между бруситоподобными слоями h.

Для СДГ Mg(3)Fe-CO_3 приложение ультразвука в процессе совместного осаждения не виляет на величину параметра решётки c и, соответственно, не изменяется расстояние между бруситоподобными слоями h.

Во всех случаях ультразвуковая обработка способствовала увеличению полуширина рефлексов рентгеновского рассеяния β006 и β110, что способствовало уменьшению высоты и ширины кристаллитов Lc и La.

Термическое разложение СДГ на основе Co-Al и Mg-Fe с соотношением в них двух и трехвалентных металлов 2:1 и 3:1 не зависимо от способа получения идет в две стадии: удаление физически адсорбированной воды из межслоевого пространства и с поверхности кристаллитов и термическое разложение гидроксидной матрицы до оксидов. Отличаются только температуры эндотермических пиков и % потери массы на каждой стадии.

Наиболее схожи с образами, синтезированными по стандартной методике, образцы Co(2)Al-NO_3 и Co(3)Al-NO_3 полученные под ультразвуковым воздействием в течение 10 мин с выдержкой на водяной бане в течение 4 ч и образцы Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3, полученные под ультразвуковым воздействием в течение 10 мин с выдержкой на водяной бане в течение 4 ч и 24 ч (Рисунки 9, 10).

Таким образом, установлена возможность замены продолжительной по времени стадии соосаждения 1,5-2 часа по стандартной методике, осаждением при ультразвуковом воздействии в кавитационном режиме в течение 10 минут. Синтез кобальто-алюминиевых и железо-магниевых гидроксидов, в не зависимости от соотношения двух и трех валентных металлов, только с помощью ультразвука не предоставляется возможным, так как даже замена стадии длительной выдержки на водяной бане ультразвуковой обработкой не приводит к желаемому результату. Отражения на рентгенограммах асимметричные, а в случаи синтеза СДГ Co(2)Al-NO_3 с приложение ультразвука, дифракционное отражение (110) расширено и перекрывается соседним (113) отражением. Поэтому для кобальт-алюминиевых гидроксидов синтез с приложением ультразвука не должен исключать стадию 4 ч выдержки на водяной бане. Тогда как для железо-магниевых гидроксидов, согласно рентгеноструктурным исследованиям, возможно сократить выдержку на водяной бане до 4 ч, что существенно ускоряет процесс синтеза [15-17].

4. Исследование влияния ультразвука на процесс кристаллизации слоистых двойных гидроксидов

Выдержка суспензии на водяной бане после стандартной процедуры соосаждения является важным этапом формирования СДГ. На этой стадии завершается процесс кристаллизации и размеры кристаллитов выравниваются по размеру [1]. На данном этапе исследования проводили с целью заменить стадию

выдержки 4-х часовую для кобальто-алюминиевых и 24-х часовую для железо-магниевых СДГ ультразвуковой обработкой.

Суспензия СДГ Co(2)Al-NO_3, полученная после стандартной процедуры соосаждения, была подвергнута ультразвуковой обработке в кавитационном режиме на частоте 22 и 44 кГц в течение 0,5, 1, 2, 5, 15 и 30 минут. Далее суспензии фильтровали, центрифугировали и промывали дистиллированной водой. Промывку проводили три раза. Осадок высушивали в сухожаровом шкафу при температуре 60 °С [9, 15, 17].

Данные рентгенодифракционного анализа, полученные в результате ультразвуковой обработки, согласуются с данными для СДГ Co(2)Al-NO_3, синтезированного по стандартной методике (Рисунки 11, 12). На рентгенограммах присутствуют типичные для данных систем рефлексы. Сходство дифрактограмм особенно очевидно для образцов, полученных из суспензии, обработанной в течение 2 и более минут.

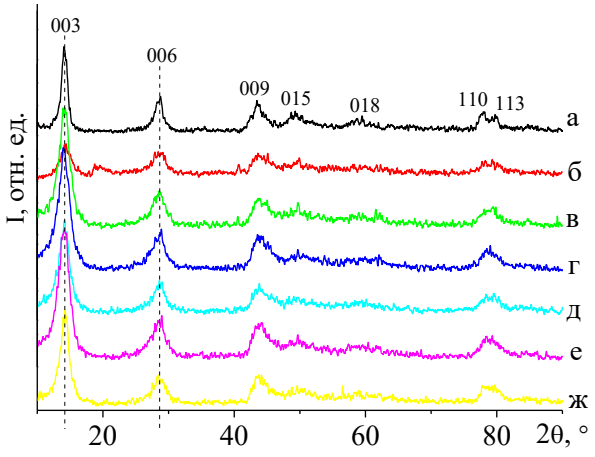


Рисунок 11 – Дифрактограммы СДГ Co(2)Al-NO_3, синтезированных по стандартной методике соосаждения (а) и с кристаллизацией с помощью УЗО на частоте 22 кГц в течение 0,5, 1, 2, 5, 15 и 30 мин (б, в, г, д, е и ж, соответственно)

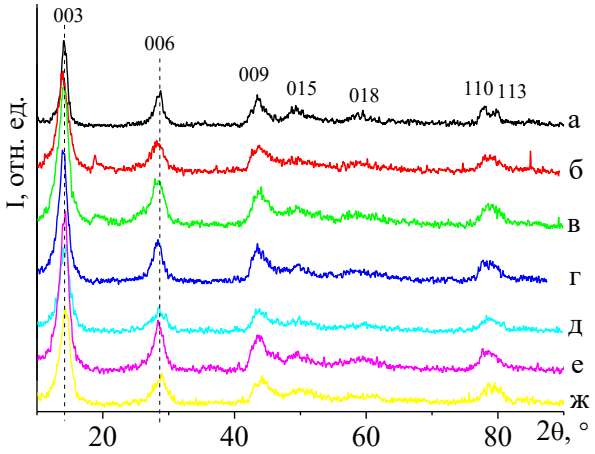


Рисунок 12 – Дифрактограммы СДГ Co(2)Al-NO_3, синтезированных по стандартной методике соосаждения (а) и с кристаллизацией с помощью УЗО на частоте 44 кГц в течение 0,5, 1, 2, 5, 15 и 30 мин (б, в, г, д, е и ж, соответственно)

Значения параметров решетки СДГ Co(2)Al-NO_3, приготовленных либо с использованием стандартной методики, либо с помощью обработки ультразвуком, схожи (Таблица 3). Незначительные изменения параметра решётки **a** вызваны, либо некоторым отклонением от требуемого соотношения катионов Co/Al = 2, либо перекрытием дифракционного отражения (110) соседним (113) отражением.

Таблица 3 - Данные рентгеноструктурного анализа образцов СДГ Co(2)Al-NO_3, синтезированного по стандартной методике и с кристаллизацией с помощью УЗО

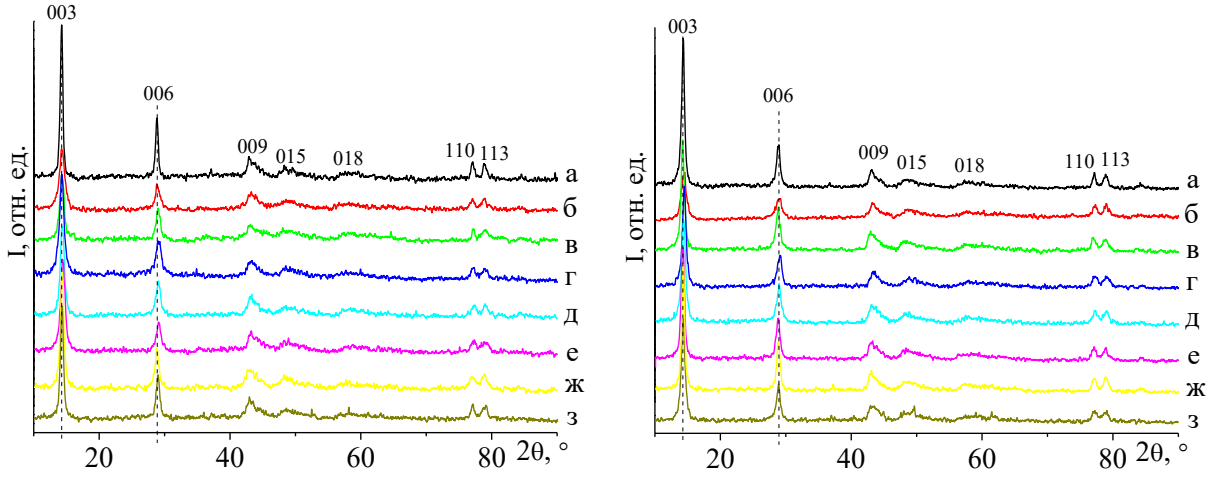
Способ получения СДГ Co(2)Al-NO_3			**a**, Å	**c**, Å	L_c, Å	L_a, Å
Стандартная методика соосаждения			3,08	23,63	1,26	3,86
Кристаллизация с помощью ультразвуковой обработки	22кГц	0,5 мин	3,07	23,45	0,77	1,55
		1 мин	3,07	23,64	0,59	2,50
		2 мин	3,04	23,32	0,90	1,74
		5 мин	3,06	23,88	1,08	1,37
		15 мин	3,03	23,25	1,01	1,49
		30 мин	3,05	23,31	0,79	1,49
	44кГц	0,5 мин	3,06	24,07	0,77	1,91
		1 мин	3,07	23,88	0,82	2,21
		2 мин	3,09	23,67	0,99	1,43
		5 мин	3,07	23,57	0,97	1,52
		15 мин	3,09	23,70	0,99	1,67
		30 мин	3,06	23,17	0,60	1,26

Отклонения параметра решётки **c** свидетельствует об изменении расстояния между бруситоподобными слоями h, в результате изменений положительного заряда гидроксидных слоёв и силы взаимодействия между слоями и межслоевыми анионами.

Во всех случаях ультразвуковая обработка способствовала увеличению полуширина рефлексов рентгеновского рассеяния β_{006} и β_{110}, что способствовало уменьшению высоты и ширины кристаллитов L_c и L_a.

Для слоистых гидроксидов Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3 суспензия, полученная после стандартной процедуры соосаждения, была подвергнута ультразвуковой обработке на частоте 18 кГц в течение 1, 5, 10, 15, 30, 45 и 60 мин. Далее суспензии фильтровали, центрифугировали и промывали дистиллированной водой. Промывку проводили три раза. Осадок высушивали в сухожаровом шкафу при температуре 60 °C.

Данные рентгенодифракционного анализа, полученные в результате ультразвуковой обработки, согласуются с данными для СДГ Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3, синтезированных по стандартной методике (Рисунок 13). На рентгенограммах присутствуют типичные для данных систем рефлексы. Сходство дифрактограмм особенно очевидно для образцов, полученных из суспензии, обработанной в течение 10 и более минут.



Mg(2)Fe-CO_3 **Mg(3)Fe-CO_3**

Рисунок 13 – Дифрактограммы СДГ, синтезированных по стандартной методике соосаждения (а) и с кристаллизацией с помощью УЗО на частоте 18 кГц в течение 1, 5, 10, 15, 30, 45 и 60 мин (б, в, г, д, е, ж и з, соответственно)

Значения параметров решетки СДГ Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3, приготовленных с использованием стандартной методики, или с ультразвуком, схожи (Таблицы 4 и 5). Параметр решётки **a** остаётся практически постоянным, что говорит о сохранении исходного соотношения катионов в слоях СДГ. Отклонения параметра решётки **c**, как и в случаи с кобальт-алюминиевыми гидроксидами, свидетельствует об изменении расстояния между бруситоподобными слоями h, в результате изменений положительного заряда гидроксидных слоёв и силы взаимодействия между слоями и межслоевыми анионами. Во всех случаях ультразвуковая обработка способствовала увеличению полуширина рефлексов рентгеновского рассеяния β_{006} и β_{110}, что способствовало уменьшению высоты и ширины кристаллитов L_c и L_a.

Таким образом, УЗО суспензий СДГ Co(2)Al-NO_3, Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3 на стадии кристаллизации позволяет существенно снизить продолжительность процесса их синтеза. Сокращение времени на кристаллизацию кристаллитов можно отнести на счет акустической кавитации, вызванной ультразвуком высокой мощности. Как известно, акустическая кавитация – это образование, рост и схлопывание пузырьков в жидкости, находящейся в ультразвуковом поле. Схлопывание пузырьков (адиабатическое сжатие) создает локальные ударные волны и локальный разогрев среды. Результаты, полученные в данном эксперименте с приложением ультразвука для ускорения кристаллизации СДГ, хорошо согласуются с данными, опубликованными

в других работах по приготовлению наноматериалов с использованием ультразвуковых волн. Исходя из рентгеноструктурных исследований, кристаллизацию с помощью ультразвуковой обработки для Co(2)Al-NO_3 предпочтительно проводить на частоте 22 кГц в течение 5 мин, а для образцов Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3 - на частоте 18 кГц в течение 45 мин. При данных режимах дифракционные отражения на рентгенограммах становятся более четкими и симметричными, а частицы вещества выравниваются по размеру [17].

Таблица 4 – Данные рентгеноструктурного анализа образцов СДГ Mg(2)Fe-CO_3, синтезированного по стандартной методике и с кристаллизацией с помощью УЗО

Способ получения СДГ Mg(2)Fe-CO_3			**a**, Å	**c**, Å	L_c, Å	L_a, Å
Соосаждение, с последующей кристаллизацией на водяной бане			3,11	23,40	3,42	6,87
Кристаллизация с помощью ультразвуковой обработки	18 кГц	1 мин	3,11	23,32	2,01	4,79
		5 мин	3,10	23,13	0,94	4,54
		10 мин	3,10	23,13	1,67	4,98
		15 мин	3,10	23,12	1,96	5,18
		30 мин	3,05	23,11	2,05	2,16
		45 мин	3,11	23,24	2,59	3,11
		60 мин	3,11	23,18	2,65	8,91

Таблица 5 – Данные рентгеноструктурного анализа образцов СДГ Mg(3)Fe-CO_3, синтезированного по стандартной методике и с кристаллизацией с помощью УЗО

Способ получения СДГ Mg(3)Fe-CO_3			**a**, Å	**c**, Å	L_c, Å	L_a, Å
Соосаждение, с последующей кристаллизацией на водяной бане			3,10	23,26	2,81	9,86
Кристаллизация с помощью ультразвуковой обработки	18 кГц	1 мин	3,10	23,21	1,91	5,32
		5 мин	3,11	23,34	2,21	5,32
		10 мин	3,10	23,07	1,98	4,52
		15 мин	3,10	23,15	2,42	8,23
		30 мин	3,10	23,06	2,50	5,67
		45 мин	3,10	23,29	2,49	5,41
		60 мин	3,10	23,27	2,60	5,02

5. Исследование влияния магнитного поля на анионно-обменные реакции слоистых двойных гидроксидов

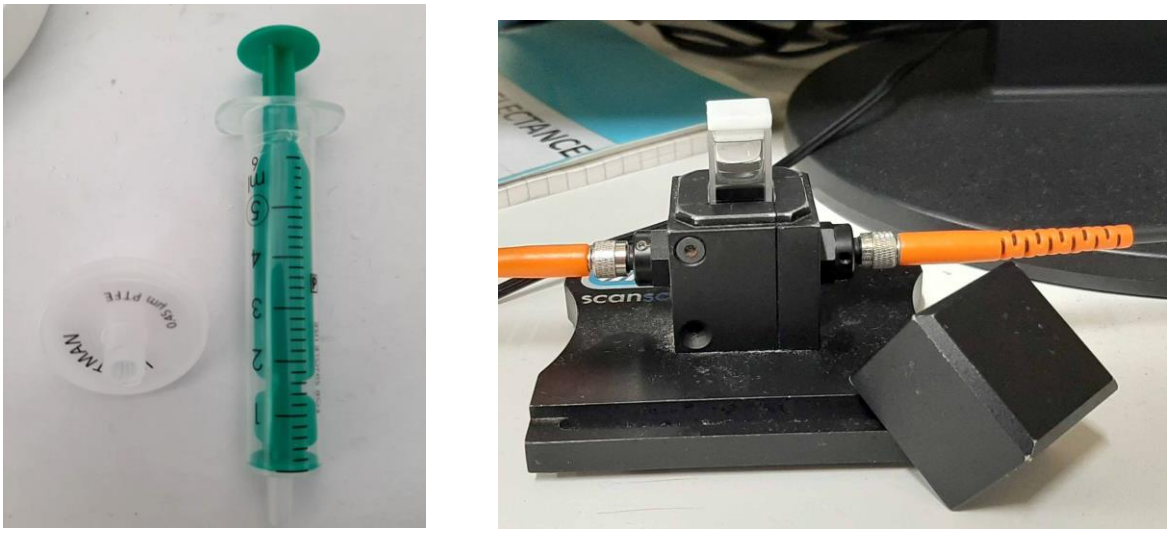
Для изучения влияние магнитного поля на скорость анионного обмена нитрата на карбонат для СДГ Co(2)Al-NO_3 использовали дипольный электромагнит производства GMW модели 3470 (Рисунок 14, а). Анионно-обменные реакции осуществляли в растворе 0,1М Na_2CO_3, как в нулевом магнитном поле, так и в поле с индукцией до 0,5 Тл. Раствор 0,1М Na_2CO_3 в пластиковой пробирке помещали между полюсами магнита (Рисунок 14, б). Затем добавляли 0,3 г суспензии СДГ Co(2)Al-NO_3 и тщательно перемешивали с помощью механической мешалки.



а б

Рисунок 14 – Установка для приложения магнитного поля в процессе анионного обмена: электромагнит (а) и раствор Na_2CO_3 с добавлением суспензии Co(2)Al-NO_3 в пластиковой пробирке между полюсами магнита

С помощью УФ-видимого спектрофотометра Scan Sci (Рисунок 15, б), оснащенного кварцевой кюветой с длиной оптического пути 1 см, контролировалась полнота анионно-обменной реакции. Процедура заключалась в следующем. Через некоторое время после добавления суспензии из пробирки с помощью шприца извлекали около 2 мл суспензии и выдавливали ее через фильтр с размером пор 0,45 мкм (Рисунок 15, а) в измерительную кювету (Рисунок 15, б). Процедура занимала около 2 секунд. Периоды времени обмена анионов в случае нулевого магнитного поля составляли 30, 60, 150, 180, 270, 300, 600 секунд, а также 24, 48 и 120 часов. При воздействии магнитного поля во время реакции обмена измерения проводились через 30, 60, 150, 180, 270, 300, 900, 1800 и 3600 секунд после начала процесса. Кривые поглощения обменного раствора, зарегистрированные в диапазоне 180-300 нм, сравнивали с пиками CO_3^{2-} (225,65 нм) и NO_2^- (234,58 нм), измеренными в эталонных растворах Na_2CO_3 и $NaNO_3$ соответственно. По положению пика и максимальной относительной поглощающей способности оценивали кинетику обмена. При обмене нитратов на карбонаты в растворе, содержащем CO_3^{2-}, увеличивается количество NO_2^-. Следовательно, по мере анионного обмена положение пика поглощения будет регулярно смещаться.



а б

Рисунок 14 – Шприц и фильтр с размером ячеек 0,45 мкм, используемые для фильтрации (а) и измерительная кювета спектрофотометра с кюветой, содержащей отфильтрованный раствор (б)

Установлено (Рисунок 15), что процесс анионного обмена с применением магнитного поля или без него начинается сразу, и уже через 60 секунд можно обнаружить присутствие нитратов в растворе. Наблюдаемые изменения в спектрах в случае применения магнитного поля уже через 3 минуты становятся более выраженными, чем через 120 часов, когда магнитное поле было выключено. В нулевом магнитном поле (Рисунок 15, б) после быстрого увеличения содержания нитратов в течение первых 60 секунд пиковое значение и положение пика оставались примерно на том же уровне в течение примерно 5 минут. Дальнейшие изменения этих характеристик спектров были незначительными, что свидетельствует о медленном процессе анионного обмена, который не завершился даже через 120 часов. Это вполне ожидаемо, поскольку полный обмен нитрата на карбонат для СДГ $Co(2)Al\text{-}NO_3$ при комнатной температуре занимает около недели [5]. При воздействии магнитного поля (Рисунок 15, а) концентрация нитратов в обменном растворе постепенно увеличивалась в течение 1 часа. По истечении этого времени обмен еще не был завершен, однако скорость обмена была значительно выше, чем после 120 часов обмена в условиях отсутствия магнитного поля.

Анионный обмен в магнитном поле в течение 1 ч приводит к значительному сдвигу пика с 225 до 232 нм (Рисунок 16). Учитывая, что чистый нитратсодержащий раствор дает пик при 234,58 нм, это предполагает увеличение количества NO_3^- в

обменном растворе примерно на 80 %. В случае нулевого магнитного поля изменение положения пика даже после 120-часового процесса составляло около 1 нм, что указывает на увеличение количества NO_3^- примерно на 38 %, что даже меньше, чем после 60-секундного обмена в магнитном поле.

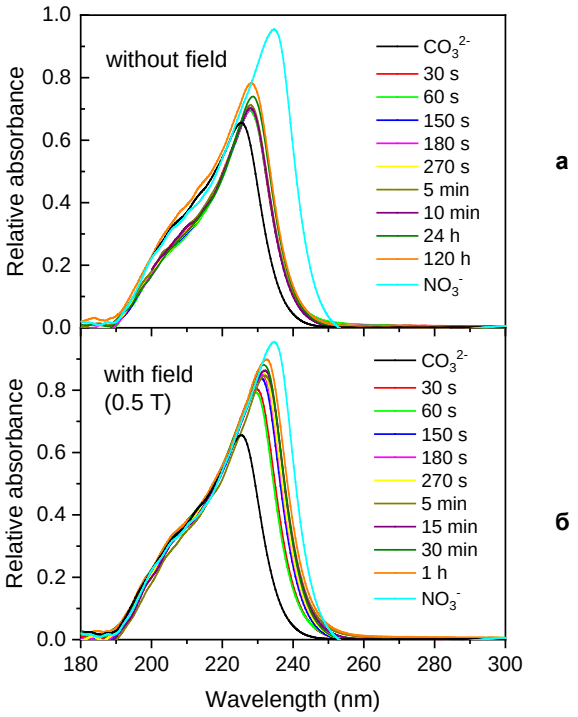


Рисунок 15 – Фрагмент спектров поглощения раствора от времени обмена в нулевом магнитном поле (а), в магнитном поле с индукцией 0,5 Тл (б). Также показаны эталонные пики CO_3^{2-} и NO_2^-, измеренные в растворах Na_2CO_3 и $NaNO_3$

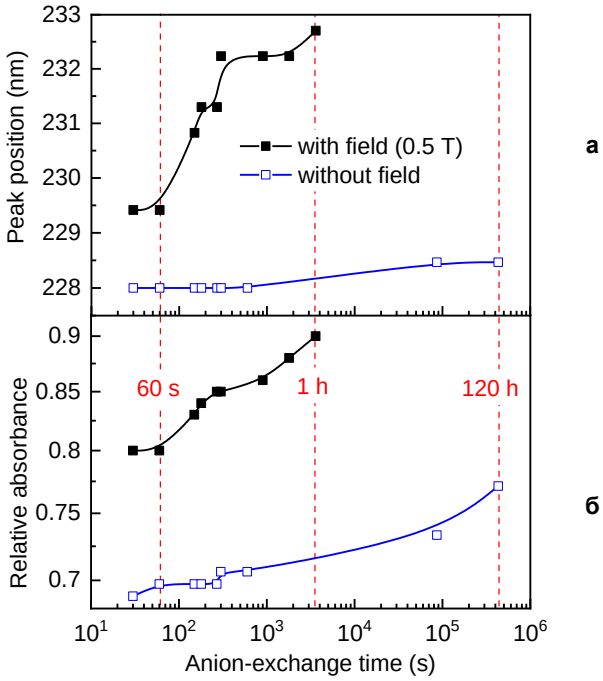


Рисунок 16 – Временные изменения положения пика поглощения (а) и максимального значения относительного поглощения (б), измеренные в растворе в нулевом магнитном поле и в магнитном поле с индукцией 0,5 Тл

Таким образом, применение магнитного поля с индукцией до 0,5 Тл на этапе реакции анионного обмена $NO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$ для СДГ Co(2)Al-NO_3 приводит к значительному ускорению этого процесса [14, 18-20].

Заключение

Методом соосаждения синтезированы кобальт-алюминиевый и железо-магниевый слоистый гидроксид с соотношением Co/Al=2 и Mg/Fe=2. Установлено, что ультразвуковая обработка на этапе реакции анионного обмена $NO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$ в СДГ Co(2)Al-NO_3 и $CO_3^{2-} \rightarrow Cl^-$ в СДГ Mg(2)Fe-CO_3 во всех случаях значительно интенсифицирует анионный обмен в слоистых соединениях за счет ускорения диффузии в межслоевом пространстве. Однако, в СДГ Mg(2)Fe-CO_3 при УЗО на стадии анионного обмена $CO_3^{2-} \rightarrow Cl^-$ даже в течение 30 мин полного замещения не происходит. Это связано с тем, что карбонат является более предпочтительным анионом для интеркаляции.

Синтезированы СДГ на основе систем кобальт-алюминий и магний-железо с соотношением в них двух и трехвалентных металлов 2:1 и 3:1. Установлено, что приложение ультразвука на стадии анионного обмена $NO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$ позволяет сократить продолжительность анионно-обменной реакции с 7 дней до 30 мин для СДГ Co(2)Al-NO_3 и до 10 мин для СДГ Co(3)Al-NO_3. Для слоистых гидроксидов Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3 ультразвуковое воздействие в процессе регидратации в растворе $NaNO_3$ способствует ускорению реконструкции гидроксидов с 2-ух суток до 30 мин.

Установлена возможность замены продолжительной по времени стадии соосаждения 1,5-2 часа по стандартной методике, осаждением при ультразвуковом воздействии в кавитационном режиме в течение 10 минут. Синтез кобальто-

алюминиевых и железо-магниевых гидроксидов, в не зависимости от соотношения двух и трех валентных металлов, только с помощью ультразвука не предоставляется возможным, так как даже замена стадии длительной выдержки на водяной бане ультразвуковой обработкой не приводит к желаемому результату. Поэтому для кобальт-алюминиевых гидроксидов синтеза с приложением ультразвука не должен исключать стадию 4 ч выдержки на водяной бане. Тогда как для железо-магниевых гидроксидов, согласно рентгеноструктурным исследованиям, возможно сократить выдержку на водяной бане до 4 ч, что ускоряет процесс синтеза.

Показано, что ультразвуковая обработка суспензий СДГ Co(2)Al-NO_3, Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3 на стадии кристаллизации позволяет существенно снизить продолжительность процесса их синтеза. Исходя из рентгеноструктурных исследований, кристаллизацию с помощью ультразвуковой обработки для Co(2)Al-NO_3 предпочтительно проводить на частоте 22 кГц в течение 5 мин, а для образцов Mg(2)Fe-CO_3 и Mg(3)Fe-CO_3 - на частоте 18 кГц в течение 45 мин. При данных режимах дифракционные отражения на рентгенограммах становятся более четкими и симметричными, а частицы вещества выравниваются по размеру.

Установлено, что применение магнитного поля с индукцией до 0,5 Тл на этапе реакции анионного обмена $NO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$ для СДГ Co(2)Al-NO_3 приводит к значительному ускорению этого процесса. Согласно кривым поглощения, анионный обмен в магнитном поле в течение 1 ч приводит к увеличению количества NO_3^- в обменном растворе примерно на 80 %, тогда как случае нулевого магнитного поля - примерно на 38 %, что даже меньше, чем после 60-секундного обмена в магнитном поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evans, D.G. Structural aspects of layered double hydroxides / D.G. Evans, R.C.T. Slade // Struct. Bond. – 2006. – V. 119. – P. 1-87.

2. Nalawade, P. Layered double hydroxides: A review / P. Nalawade, B. Aware, V.J. Kadam, R.S. Hirlekar // J. Sci. Ind. Res. – 2009. – V. 68. – P. 267-272.

3. Poznyak, S.K. Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications / S.K. Poznyak, J. Tedim, L.M. Rodrigues, A.N. Salak, M.L. Zheludkevich, L.F.P. Dick, M.G.S. Ferreira // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2009. – V. 1. – P. 2353-2362.

4. Goh, K.H. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review / K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong // Water Research. – 2008. – V. 42. – P. 1343-1368.

5. Salak, A.N. High-Power Ultrasonic Synthesis and Magnetic-Field-Assisted Arrangement of Nanosized Crystallites of Cobalt-Containing Layered Double Hydroxides / A.N. Salak, D.E.L. Vieira, I.M. Lukienko, Y.O. Shapovalov, A.V. Fedorchenko, E.L. Fertman, Y.G. Pashkevich, R.Y. Babkin, A.D. Shilin, V.V. Rubanik, M.G. S. Ferreira, J.M. Vieira // ChemEngineering. – 2019. – V. 3, I.3. – P. 62-73.

6. Belovickis, J. Ultrasonic spectroscopy of copolymer based P(VDF-TrFE) composites with fillers on lead zirconate titanate basis / J. Belovickis, [et al.] // Polymer Testing. – 2016. – V.53. – P. 211-216.

7. Sokol, D. P11-ultrasound-assisted formation of multifunctional layered double hydroxides / D. Sokol, [et al.] //Book of abstracts of the 2-th International conference on ultrasonic-based applications: from analysis to synthesis –Ultrasonics-2016, Caparica-Almada, Portugal, 6-8 June 2016. – Portugal, 2016. - P. 258-259.

8. Salak, A.N. Temperature-induced reversible and irreversible transitions between metastable perovskite phases in the BiFe1−yScyO3 solid solutions / A.N. Salak, [et al.] // Crystal. – 2018. – V.8, I.2. – P. 91.

9. Критченков, А.С. Синтез, идентификация и анионообменные свойства слоистого двойного гидроксида кобальта-алюминия / А.С. Критченков [и др.] // Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы: материалы Междунар. науч. конф., Витебск, 25-28 мая 2021 г. / УО«ВГТУ»; редкол.: чл.-корр. В.В. Рубаник [и др.]. - Витебск, 2021. – С.108-110.

10. Rives, V. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review / V. Rives, M. del Arco, C. Martín // Applied Clay Science. – 2014. – V. 88–89. - P. 239-269.

11. Wang, L. Variation of anions in layered double hydroxides: Effects on dispersion and fire properties / L. Wang, S. Su, D. Chen, C. A. Wilkie // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – V. 94. – P. 770–781.

12. Johnsen, R.E. Structural and microstructural changes during anion exchange of CoAl layered double hydroxides: An in situ X-ray powder diffraction study / R.E. Johnsen, F. Krumeich, P. Norby // J. Appl. Cryst. – 2010. – V. 43. – P. 434-447.

13. Петрова-Буркина, О.А. Влияние ультразвука на синтез и анионно-обменные свойства железо- и кобальтсодержащих слоистых двойных гидроксидов / О.А. Петрова-Буркина [и др.] // Актуальные проблемы прочности: LXIV Междунар. науч. конф., Екатеринбург, Россия, 4-8 апреля 2022 г.: тез. док. / УГГУ, отв. редактор Д.В. Зайцев. – Екатеринбург, 2022. – С. 172.

14. Salak, A.N. Magnetic and ultrasonic influence on anion-exchange reactions in cobalt-containing layered double hydroxides / Salak A.N., Vieira D.E.L., Пашкевич Ю.Г., [и др.] // Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тезисов XI Международной конференции (26 – 30 октября 2020 года, Черноголовка) / под ред. Б.Б. Страумала. – Черноголовка, 2020. - С. 169.

15. Ермалович, К.О. Влияние ультразвука на синтез слоистых двойных гидроксидов Mg(2)Fe-CO_3 / К.О. Ермалович [и др.] // Актуальные проблемы прочности: материалы Междунар. науч. конф., Витебск, 23-27 мая 2022 г. / УО«ВГТУ»; редкол.: чл.-корр. В.В. Рубаник [и др.]. - Витебск, 2022. – С. 391-393.

16. Петрова-Буркина, О.А. Синтез слоистых двойных гидроксидов Co(2)Al-NO_3 с приложением ультразвука / О.А. Петрова-Буркина [и др.] // Актуальные проблемы прочности: материалы Междунар. науч. конф., Витебск, 23-27 мая 2022 г. / УО«ВГТУ»; редкол.: чл.-корр. В.В. Рубаник [и др.]. - Витебск, 2022. – С. 388-390.

17. Рубаник, В.В. Влияния ультразвукового воздействия на синтез и кристаллизацию кобальтосодержащих слоистых двойных гидроксидов / В.В. Рубаник [и др.] // Перспективные материалы и технологии: материалы Междунар. симпозиума, Минск, 23-27 августа 2021 г. / БелГИСС; редкол.: чл.-корр. В.В. Рубаник [и др.]. – Минск, 2021. - С.437-438.

18. Fedorchenko, A.V. A spin-glass behavior of cobalt (II)-containing layered double hydroxides / A.V. Fedorchenko [et al.] // Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020: International Advanced Study Conference devoted to 60th anniversary of B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 8-14 June 2020: abstracts / editor: N. Gamayunova. – Kharkiv, 2020. – P. 63.

19. Fedorchenko, A.V. Low temperature heat capacity of Co-containing layered double hydroxides: magnetic Schottky-like anomaly / A.V. Fedorchenko [et al.] // NANO-2020: International research and practice conference, Ukraine, Lviv, 26-29 August 2020: abstracts. - Lviv, 2020. - P. 364.

20. Vieira, D.E.L. Effect of magnetic field on anion-exchange in cobalt-aluminium layered double hydroxides/ D.E.L. Vieira [и др.] // Перспективные материалы и технологии: материалы Междунар. симпозиума, Минск, 23-27 августа 2021 г. / БелГИСС; редкол.: чл.-корр. В.В. Рубаник [и др.]. – Минск, 2021. - С.422-424.

REFERENCES

1. Evans, D.G. Structural aspects of layered double hydroxides / D.G. Evans, R.C.T. Slade // Struct. Bond. – 2006. – V. 119. – P. 1-87.

2. Nalawade, P. Layered double hydroxides: A review / P. Nalawade, B. Aware, V.J. Kadam, R.S. Hirlekar // J. Sci. Ind. Res. – 2009. – V. 68. – P. 267-272.

3. Poznyak, S.K. Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications / S.K. Poznyak, J. Tedim, L.M. Rodrigues, A.N. Salak, M.L. Zheludkevich, L.F.P. Dick, M.G.S. Ferreira // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2009. – V. 1. – P. 2353-2362.

4. Goh, K.H. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review / K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong // Water Research. – 2008. – V. 42. – P. 1343-1368.

5. Salak, A.N. High-Power Ultrasonic Synthesis and Magnetic-Field-Assisted Arrangement of Nanosized Crystallites of Cobalt-Containing Layered Double Hydroxides / A.N. Salak, D.E.L. Vieira, I.M. Lukienko, Y.O. Shapovalov, A.V. Fedorchenko, E.L. Fertman, Y.G. Pashkevich, R.Y. Babkin, A.D. Shilin, V.V. Rubanik, M.G. S. Ferreira, J.M. Vieira // ChemEngineering. – 2019. – V. 3, I.3. – P. 62-73.

6. Belovickis, J. Ultrasonic spectroscopy of copolymer based P(VDF-TrFE) composites with fillers on lead zirconate titanate basis / J. Belovickis, [et al.] // Polymer Testing. – 2016. – V.53. – P. 211-216.

7. Sokol, D. P11-ultrasound-assisted formation of multifunctional layered double hydroxides / D. Sokol, [et al.] //Book of abstracts of the 2-th International conference on ultrasonic-based applications: from analysis to synthesis –Ultrasonics-2016, Caparica-Almada, Portugal, 6-8 June 2016. – Portugal, 2016. - P. 258-259.

8. Salak, A.N. Temperature-induced reversible and irreversible transitions between metastable perovskite phases in the BiFe1−yScyO3 solid solutions / A.N. Salak, [et al.] // Crystal. – 2018. – V.8, I.2. – P. 91.

9. Kritchenkov, A.S. Sintez, identifikaciya i anionoobmennye svojstva sloistogo dvojnogo gidroksida kobal'ta-alyuminiya / A.S. Kritchenkov [i dr.] // Tekhnicheskaya akustika: razrabotki, problemy, perspektivy: materialy Mezhdunar. nauch. konf., Vitebsk, 25-28 maya 2021 g. / UO«VGTU»; redkol.: chl.-korr. V.V. Rubanik [i dr.]. - Vitebsk, 2021. – S.108-110 (in Russian).

10. Rives, V. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review / V. Rives, M. del Arco, C. Martín // Applied Clay Science. – 2014. – V. 88–89. - P. 239-269.

11. Wang, L. Variation of anions in layered double hydroxides: Effects on dispersion and fire properties / L. Wang, S. Su, D. Chen, C. A. Wilkie // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – V. 94. – P. 770–781.

12. Johnsen, R.E. Structural and microstructural changes during anion exchange of CoAl layered double hydroxides: An in situ X-ray powder diffraction study / R.E. Johnsen, F. Krumeich, P. Norby // J. Appl. Cryst. – 2010. – V. 43. – P. 434-447.

13. Petrova-Burkina, O.A. Vliyanie ul'trazvuka na sintez i anionno-obmennye svojstva zhelezo- i kobal'tsoderzhashchih sloistyh dvojnyh gidroksidov / O.A. Petrova-Burkina [i dr.] // Aktual'nye problemy prochnosti: LHIV Mezhdunar. nauch. konf., Ekaterinburg, Rossiya, 4-8 aprelya 2022 g.: tez. dok. / UGGU, otv. redaktor D.V. Zajcev. – Ekaterinburg, 2022. – S. 172 (in Russian).

14. Salak, A.N. Magnetic and ultrasonic influence on anion-exchange reactions in cobalt-containing layered double hydroxides / Salak A.N., Vieira D.E.L., Pashkevich YU.G., [i dr.] // Fazovye prevrashcheniya i prochnost' kristallov: sb. tezisov HI Mezhdunarodnoj konferencii (26 – 30 oktyabrya 2020 goda, CHernogolovka) / pod red. B.B. Straumala. – CHernogolovka, 2020. - S. 169 (in Russian).

15. Ermalovich, K.O. Vliyanie ul'trazvuka na sintez sloistyh dvojnyh gidroksidov Mg(2)Fe-CO3 / K.O. Ermalovich [i dr.] // Aktual'nye problemy prochnosti: materialy Mezhdunar. nauch. konf., Vitebsk, 23-27 maya 2022 g. / UO«VGTU»; redkol.: chl.-korr. V.V. Rubanik [i dr.]. - Vitebsk, 2022. – S. 391-393 (in Russian).

16. Petrova-Burkina, O.A. Sintez sloistyh dvojnyh gidroksidov Co(2)Al-NO3 s prilozheniem ul'trazvuka / O.A. Petrova-Burkina [i dr.] // Aktual'nye problemy prochnosti: materialy Mezhdunar. nauch. konf., Vitebsk, 23-27 maya 2022 g. / UO«VGTU»; redkol.: chl.-korr. V.V. Rubanik [i dr.]. - Vitebsk, 2022. – C. 388-390 (in Russian).

17. Rubanik, V.V. Vliyaniya ul'trazvukovogo vozdejstviya na sintez i kristallizaciyu kobal'tosoderzhashchih sloistyh dvojnyh gidroksidov / V.V. Rubanik [i dr.] // Perspektivnye materialy i tekhnologii: materialy Mezhdunar. simpoziuma, Minsk, 23-27 avgusta 2021 g. / BelGISS; redkol.: chl.-korr. V.V. Rubanik [i dr.]. – Minsk, 2021. - S.437-438 (in Russian).

18. Fedorchenko, A.V. A spin-glass behavior of cobalt (II)-containing layered double hydroxides / A.V. Fedorchenko [et al.] // Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020: International Advanced Study Conference devoted to 60th anniversary of B.Verkin

Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 8-14 June 2020: abstracts / editor: N. Gamayunova. – Kharkiv, 2020. – P. 63.

19. Fedorchenko, A.V. Low temperature heat capacity of Co-containing layered double hydroxides: magnetic Schottky-like anomaly / A.V. Fedorchenko [et al.] // NANO-2020: International research and practice conference, Ukraine, Lviv, 26-29 August 2020: abstracts. - Lviv, 2020. - P. 364.

20. Vieira, D.E.L. Effect of magnetic field on anion-exchange in cobalt-aluminium layered double hydroxides/ D.E.L. Vieira [i dr.] // Perspektivnye materialy i tekhnologii: materialy Mezhdunar. simpoziuma, Minsk, 23-27 avgusta 2021 g. / BelGISS; redkol.: chl.-korr. V.V. Rubanik [i dr.]. – Minsk, 2021. - S.422-424 (in Russian).

Глава поступила в редакцию 17.04.2026

Глава 37 ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Клубович В.В.[3], Кулак М.М.[1*], Рубаник В.В.[1]
[1]Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
[3]Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь
*e-mail:*mmk_vit@mail.ru*

Памяти
МИХАИЛА МИХАЙЛОВИЧА МЫШЛЯЕВА посвящается

В главе на примере алюминий-литиевого сплава 1420 после равноканального углового прессования изучено влияние ультразвука (20 кГц, до 5 мкм) на сверхпластичность при 320–395 °С. Представлены требования к ультразвуковым колебательным системам для обработки металлов давлением. Показано, что наложение ультразвука снижает напряжение деформирования, повышает относительное удлинение (до 900 %) и коэффициент скоростной чувствительности (m ≈ 0,46), не меняя основных механизмов деформации. Установлено, что ультразвуковое воздействие способствует активации дислокаций, перестройке дислокационной структуры, уменьшению размера зёрен и их более равноосной форме, а также смещает переход от упрочнения к разупрочнению в область больших деформаций. Полученные результаты обосновывают эффективность применения ультразвука для улучшения технологической пластичности и управления структурно-фазовым состоянием сверхпластичных материалов.

Ключевые слова: сверхпластичность, ультразвуковые колебания, алюминий-литиевый сплав, равноканальное угловое прессование, микроструктура, деформация, напряжение течения, дислокации, энергия активации, зернограничное скольжение, структурная сверхпластичность, параметр скоростной чувствительности.

EFFECT OF ULTRASONIC VIBRATIONS ON THE CHARACTERISTICS OF SUPERPLASTIC DEFORMATION OF ALUMINUM-LITHIUM ALLOY UNIAXIAL TENSION

Klubovich V.V.[1], Kulak M.M.[2*], Rubanik V.V.[2]
[1]Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Belarus
**e-mail:mmk_vit@mail.ru*

Dedicated to the memory of Mikhail Mikhailovich Myshlyaev

This chapter investigates the influence of ultrasound (20 kHz, up to 5 μm) on superplasticity in the 1420 aluminum-lithium alloy after equal-channel angular pressing, across a temperature range of 320–395°C. The requirements for ultrasonic vibration systems used in metal forming are presented. It is shown that applying ultrasound reduces deformation stress, increases relative elongation (up to 900 %), and increases the strain-rate sensitivity coefficient (m ≈ 0.46) without altering the fundamental deformation mechanisms. It is determined that ultrasonic exposure promotes dislocation activation, dislocation structure reorganization, grain size reduction, and a more equiaxed grain shape, as well as shifts the transition from hardening to softening toward higher deformations. The findings confirm that ultrasound is effective in enhancing process plasticity and regulating both the structural and phase state of superplastic materials.

Keywords: superplasticity, ultrasonic vibrations, aluminum-lithium alloy, equalchannel angular pressing, microstructure, deformation, flow stress, dislocations, activation energy, grain boundary sliding, structural superplasticity, rate sensitivity parameter.

Введение

Наноструктурные металлы и сплавы в последние годы все в большей степени вызывают повышенный интерес в силу их необычных физических свойств. Так, их характеризуют высокая прочность, возможность проявления сверхпластичности при сравнительно низких температурах, измененные (в сравнении с обычными поликристаллами) магнитные, электрические, оптические и демпфирующие свойства и фундаментальные характеристики: температуры Кюри и Дебая, модули упругости и др. В отношении структуры они отличаются очень высоким содержанием дефектов кристаллического строения, в частности, границ зерен и/или межфазных границ. В то же время имеющиеся в литературе данные для таких материалов слишком разрознены по объектам и часто противоречивы. И в настоящее время, несмотря на отдельные успехи, нет единого представления об их строении и о природе особенностей в их свойствах. Во многих случаях неясна роль дефектов, межзеренных и межфазных границ в формировании их свойств. Мало исследовано влияние на структурно-фазовое состояние и свойства материалов температурно-силовых, деформационно-скоростных и, особенно, ультразвуковых воздействий. Нет критериев для управления их свойствами. Узок круг этих материалов, имеющих практическое значение. Заметим, что часто в исследованиях наноструктурные материалы получали, используя различные специальные методы порошковой металлургии. Существенным их недостатком являются наличие пористости (до 10 %) и заметное содержание вредных примесей, что плохо сказывается на их свойствах. Применение интенсивной пластической деформации, посредством которой возможно формировать структурное состояние, гарантирует получение массивных образцов – объектов исследования, свободных от этих недостатков, и изучение эффектов, обусловленных собственно наноструктурным состоянием.

Одним из важнейших свойств металлических материалов является пластичность − способность под действием внешних механических напряжений изменять форму без разрушения. Это свойство широко используют в технологии, в частности на нем основаны методы обработки металлов давлением.

Длительное время в металловедении существовало мнение, что пластичность определяется фазовым и химическим составом сплавов и ею не удается управлять в широких пределах. Обычно однофазные сплавы оказывались более пластичными, чем многофазные. На этих представлениях базируется разделение металлов на пластичные и малопластичные и, соответственно, классификация сплавов по виду диаграмм состояния на деформируемые и литейные.

А.А. Бочвар обнаружил и впервые исследовал резкое увеличение пластичности в двухфазных цинк-алюминиевых сплавах [1]. Он понял, что речь идет о существовании нового явления, названного им сверхпластичностью. Наличие этих аномалий на сплавах других систем было подтверждено в работах А. А. Преснякова с сотрудниками.

В результате проведенных исследований, выполненных в последние годы, представления о природе пластичности металлов и сплавов претерпели коренное изменение. Оказалось, что пластичность металлических поликристаллических материалов можно увеличить в десятки и даже сотни раз путем их перевода в сверхпластичное состояние. Существующее разделение сплавов на пластичные и малопластичные условно; оно характеризует лишь свойства сплавов при традиционных условиях испытания. В сверхпластичном состоянии литейные сплавы, например чугуны, могут быть не менее, а даже более пластичными, чем деформируемые сплавы − стали [2].

К сверхпластичности, если под этим термином понимать способность металлических материалов к аномально высокому удлинению, можно отнести широкий круг явлений [3-7]. Однако наиболее характерными являются две группы: структурная

сверхпластичность, наблюдаемая в ультрамелкозернистых материалах, а также сверхпластичность, обусловленная воздействием на металлические материалы внешней среды, при развитии фазовых превращений в процессе деформации, радиации, термоциклирования. Наибольший интерес представляет первая группа явлений, поскольку она позволяет рассматривать сверхпластичность как универсальное состояние металлических материалов, наблюдающееся при определенной микроструктуре, температуре и скорости деформации. Основные характерные признаки сверхпластического течения: резкое увеличение ресурсов пластичности − относительное удлинение достигает сотен и тысяч процентов; заметное снижение усилий деформации и практически отсутствие деформационного упрочнения в процессе пластического течения, резкая зависимость напряжения течения от скорости деформации.

Нетрудно представить, что эти особенности сверхпластичного состояния благоприятны для формообразования изделий. Однако для использования этого явления в технологии необходимо решить ряд вопросов. Как получить состояние сверхпластичности в конкретных промышленных сплавах? Как повлияет обработка в сверхпластичном состоянии на служебные характеристики промышленных сплавов, не ухудшит ли она их? Каковы оптимальные температурно-скоростные условия обработки сплавов в сверхпластичном состоянии?

Есть два пути получения в сплавах ультрамелкозернистой микроструктуры, необходимой для перевода в сверхпластичное состояние: разработка и использование сплавов, в которых необходимая структура легко достигается путем регулирования их химического и фазового состава, и изыскание предварительной обработки, обеспечивающей получение мелкого зерна в сплавах практически любого состава. Между этими подходами нет противоречия, скорее они дополняют друг друга. Однако второй путь более реален, поскольку подбор материалов для конкретных изделий производится, как правило, с учетом требований к эксплуатационным характеристикам материала, а не их технологичности, хотя последний фактор также учитывается. Отсюда ясно, что надо разрабатывать легко реализуемые в промышленности способы получения полуфабрикатов из обычных сплавов, способных к сверхпластическому течению.

Систематические исследования большой группы промышленных сплавов позволили установить, что, используя особенности предварительной горячей и холодной деформации, фазовые и структурные превращения при нагреве и охлаждении сплавов, можно предложить легко реализуемые способы получения ультрамелкозернистой микроструктуры во многих промышленных сплавах.

Выполненные исследования показали, что обработка промышленных сплавов в сверхпластичном состоянии в большинстве случаев не ухудшает, а улучшает комплекс механических свойств промышленных сплавов. Так, у ряда сплавов после обработки в сверхпластичном состоянии наблюдается увеличение прочностных свойств и пластичности при комнатной температуре. После обработки в сверхпластичном состоянии резко снижается анизотропия механических свойств, что особенно существенно для металлов и сплавов с гексагональной решеткой, заметно повышается ударная вязкость и усталостная прочность.

Обработка в сверхпластичном состоянии позволяет радикально улучшить свойства ряда сплавов и может быть рекомендована как специальная деформационно-термическая обработка. Так, обработка сплавов Mg-Li в сверхпластичном состоянии не только повышает комплекс механических свойств, но и позволяет стабилизировать их во времени. Отсутствие стабильности свойств — основной недостаток сплавов этой системы.

Повышение механических свойств промышленных сплавов после обработки в сверхпластичном состоянии обусловлено изменениями структуры. Сверхпластичное состояние позволяет избежать многих недостатков обычных видов деформации, например, при штамповке изделий, особенно сложной конфигурации, степень деформации на различных участках заготовки различна и определяется ее конфигурацией. Неоднородность деформации приводит к неоднородности

микроструктуры и, как следствие, к неоднородности механических свойств материала, которые не устраняются, а в ряде случаев даже усиливаются при последующей термической обработке.

В условиях сверхпластического течения микроструктура материала слабо зависит от степени деформации, а также активизируются диффузионные процессы, что способствует получению состояния с высокой структурной и химической однородностью. Кроме того, отсутствие накопления дислокаций при сверхпластическом течении, наличие ультрамелкозернистой микроструктуры способствуют увеличению пластичности и ударной вязкости при комнатной и более низких температурах. То есть условия сверхпластического течения целесообразно использовать не только для увеличения ресурса пластичности промышленных сплавов, но и для контролируемого изменения их структуры и эксплуатационных свойств.

Важной задачей современного физического материаловедения является получение материалов и изделий с заданным уровнем физико-механических свойств. Нередко необходимые результаты достигаются путем различных физических воздействий на кристаллическую решетку базовой композиции. Одним из таких способов является воздействие на материал высокоэнергетической ультразвуковой обработкой.

Известны три основных способа использования ультразвука для воздействия на структуру и свойства обрабатываемых материалов:

− объемная ультразвуковая обработка, при которой во всем объеме материала возбуждают упругие напряжения и деформации ультразвуковой частоты;

− поверхностная ультразвуковая обработка, которая реализуется с применением “рабочих тел” – сферических тел из высокопрочных материалов;

− обработка через жидкую фазу с использованием эффекта ультразвуковой кавитации.

Применение каждого из них определяется конкретными характеристиками обрабатываемого материала, типом исходной структуры и геометрической формой облучаемых образцов.

При этом изменение свойств при наложении ультразвуковых колебаний есть результат нелинейного поведения дислокаций и точечных дефектов под действием мощных акустических и статических напряжений. Несмотря на относительно длительное изучение и успешное применение ультразвука, механизмы, вызывающие перестройку структуры и изменение макроскопических свойств, до конца не выяснены и являются спорными.

Требования к акустической системе обусловлены необходимостью создания в системе заданного колебательного режима при передаче энергии от преобразователя в очаг деформации. Эти требования, обеспечивающие эффективную работу волноводно-излучающей системы в различных технологических процессах, обстоятельно изложены в работах И.И. Теумина [8]. Применительно к колебательным системам для обработки металлов давлением, они могут быть сформулированы следующим образом:

− максимальный отбор акустической энергии от преобразователя колебаний;

− минимальные потери энергии в звеньях самой колебательной системы;

− минимальные потери энергии в пассивных элементах конструкции штампа для выполнения технологических операций;

− наибольшая концентрация акустической энергии непосредственно в очаге деформации;

− устойчивость резонансного режима колебательной системы при изменении в широких пределах действующей на нее статической нагрузки;

− равномерность излучения по всей площади очага деформации;

− стабильность работы колебательной системы во времени при длительной эксплуатации;

− конструктивная и технологическая простота звеньев и всей колебательной системы в целом.

Максимальный отбор акустической энергии от преобразователя возможен в том случае, когда колебательная система работает в резонансном режиме. Для этого собственная частота элементов и всей колебательной системы должна совпадать с частотой возбуждаемых колебаний. Нарушение резонансного режима системы в процессе работы происходит вследствие изменения активного сопротивления нагрузки в результате изменения конфигурации и размеров заготовки, а также изменения длины, и, следовательно, собственной частоты всей колебательной системы. Последнее обстоятельство вызвано тем, что пластическая деформация при ковке и штамповке осуществляется в результате внедрения инструмента в обрабатываемый металл, а также взаимного перемещения инструментов в направлении действующего усилия. В результате длина колебательной системы изменяется.

Воздействие ультразвуковых колебаний на вещество обусловлено рядом нелинейных эффектов, возникающих в веществе при подведении к нему ультразвуковых колебаний [9]:

− Генерирование и передача тепла. При распространении ультразвуковых колебаний в среде происходит их поглощение и выделение ультразвуковой энергии в виде тепла. Дополнительное тепловыделение оказывает влияние на различные процессы, происходящие в веществе.

− Кавитация. Большая часть процессов в жидкостях сопровождается явлением ультразвуковой кавитации и возникновением акустических течений. Кавитация приводит к эрозии материалов, а в сочетании с другими эффектами обусловливает реализацию процессов диспергирования, гомогенизации, эмульгирования, интенсифицирует диффузию и ускоряет другие физико-химические процессы.

− Акустические течения. Это стационарные вихревые микро- и макропотоки жидкости, возникающие в ультразвуковом поле. При колебаниях воздушного пузырька вблизи поверхности твердого тела создаются характерные микропотоки, воздействующие на технологические процессы в жидкости.

− Химические эффекты. Ультразвуковая энергия влияет на химические реакции, ускоряя их (оксидирование, полимеризация, деполимеризация, электрохимические и другие процессы).

− Механические эффекты. Высокий уровень знакопеременных напряжений, создаваемых ультразвуковыми колебаниями в твердых телах, приводит к явлениям акустического упрочнения или разупрочнения, увеличению подвижности дислокаций, генерации и активации процессов взаимодействия дефектов структуры, что в конечном итоге приводит к изменению механических свойств, перераспределению структуры и фазового состава обрабатываемого материала [10].

Особенности воздействия ультразвуковой энергии и получаемых в жидкости и твердой среде эффектов зависят от комплекса названных явлений, связанных с особыми свойствами ультразвуковых колебаний.

Ультразвуковая колебательная система (УЗКС), предназначенная для проведения процессов с наложением ультразвуковых колебаний, должна удовлетворять целому ряду акустических и технологических требований. Максимальный отбор акустической энергии от преобразователя возможен в том случае, когда УЗКС работает в резонансном режиме. Для этого собственная частота элементов и всей УЗКС должна совпадать с частотой возбуждаемых колебаний. Нарушение резонансного режима системы в процессе работы происходит вследствие изменения активного сопротивления нагрузки в результате изменения конфигурации и размеров обрабатываемого материала, а также изменения длины, а следовательно, и собственной частоты всей УЗКС [8].

Знание основных закономерностей распространения ультразвуковых колебаний в обрабатываемой среде, а также учет физико-химических эффектов, возникающих в ультразвуковом поле, позволяют целенаправленно использовать энергию ультразвуковых колебаний.

Экспериментальная методика

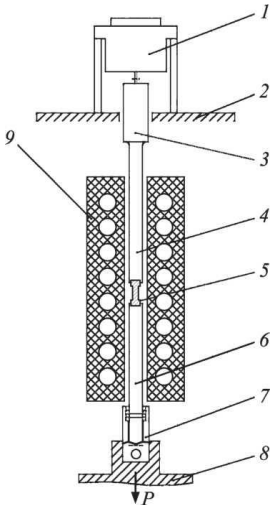
Опыты по исследованию влияния ультразвуковых колебаний на состав, структуру

и фазовое состояние, механические свойства выполнены на алюминий-литиевом сплаве 1420 (Al-5.5%Mg-2.2%Li-0.12%Zr). Заготовки для образцов были вырезаны из горячекатанной плиты с рекристаллизованной структурой с зернами размером около 20 мкм. Заготовки, нагретые до Т − 470° С, были закалены в воде и затем подвергнуты многократному равноканальному угловому прессованию (РКУП) [11,12] на воздухе при 370° С. В результате получены прутки диаметром 20 и длиной 70-80 мм. Структурное состояние металла после такой обработки можно охарактеризовать зернами со средним размером порядка 3 мкм (изредка встречались более крупные зерна − до 10-15 мкм) и развитой субструктурой: субзернами, дислокационными ячейками и сплетениями, отдельными дислокациями, а также выделениями фазы Al2LiMg и частицами фазы $\delta'(Al_3Li)$.

Из прутков после РКУП изготавливали плоские образцы в виде двойной лопатки для механических испытаний. Образцы имели толщину 0.85 мм и длину рабочей части 5 мм. Фронтальные и боковые поверхности образцов были тщательно отполированы. Слои материала с привнесенными при изготовлении образцов изменениями в структуре были удалены. Различия, как по толщине, так и по ширине вдоль оси рабочей части образцов не превышали 0.01 мм. Ось симметрии образца, расположенная вдоль его длинной стороны, была задана параллельно оси прутков.

Деформирование образцов осуществляли на испытательной машине Instron в условиях одноосного растяжения с постоянной скоростью вдоль их оси при заданной температуре. Ошибка измерений прилагаемой к образцу нагрузки и удлинения образца были не хуже 0.25 и 1 % соответственно. В ходе испытания температура поддерживалась постоянной с погрешностью 2.5 °С.

Исходя из планируемых исследований, для проведения пластического деформирования в условиях одноосного растяжения материалов в режиме сверхпластичности была изготовлена замкнутая ультразвуковая волноводная система с пьезокерамическим преобразователем с собственной частотой 20 кГц. Акустическая система состояла из собственно преобразователя, бустера (усилителя) и двух волноводов, к которым крепили образец. Акустическую систему с закрепленным образцом помещали в печь, где поддерживали постоянную в течение опыта температуру в диапазоне 320-395°С (рис. 1). В качестве генератора использовали генератор звуковой низкочастотный ГЗ-112 с усилителем мощности (50 Вт) (на рис. 1 не приведен). После выравнивания температуры в печи и волноводах подводили ультразвуковые колебания к образцу, включали испытательную машину и осуществляли растяжение образца. Так как вес нижней тяги не был компенсирован, то это привело к тому, что начальная точка была смещена на вес тяги, равный 8 Н, и ресурс пластичности испытываемых образцов не был выбран до предела. Поэтому диаграммы растяжения и участок разупрочнения были короче, чем приведенные в [13]. Амплитуда ультразвуковых колебаний составляла 5 мкм.



1 – датчик усилия, 2 – верхняя траверса испытательной машины, 3 – ультразвуковой преобразователь, 4 – верхний волновод, 5 – образец, 6 – нижний волновод-отражатель, 7 – нижний разгрузочный стакан, 8 – нижняя траверса, 9 – печь

Рисунок 1 – Схема подведения ультразвуковых колебаний к образцу

Основными характеристиками, использованными при анализе деформации, были истинное напряжение σ_t, истинная деформация ε_t и скорость истинной деформации $\dot{\varepsilon}_t$. Их определяли по формулам

$$\sigma_t = P(l_0 + \Delta l)/S_0 l_0 \quad (1)$$

$$\varepsilon_t = \ln(1 + \Delta l/l_0), \quad (2)$$

$$\dot{\varepsilon}_t = V/(l_0 + \Delta l). \quad (3)$$

Здесь **P** – нагрузка (**H**), $\mathbf{S_0}$ и $\boldsymbol{l_0}$ - начальные площадь поперечного сечения (мм^2) и длина рабочей части образца (мм), $\boldsymbol{\Delta l}$ - его удлинение (мм), **V** - скорость растяжения образца (перемещения подвижного захвата испытательной машины) (мм/мин).

Исследования структуры исходных образцов показали, что зерна имели равноосную форму и в них наблюдались субзерна, отдельные дислокации, и дислокационные ячейки и сплетения. По границам субзерен наблюдали расположение дислокаций в виде дислокационных сеток с однорядными стенками. Встречались разорванные и оборванные границы субзерен. В структуре наблюдали движение дислокаций и миграция границ субзерен. Характерным являлось наличие многочисленных выделений фазы Al_2LiMg различных размеров и конфигураций и мелких частиц фазы δ' (Al_3Li). Первые наблюдали в зернах и субзернах, на их границах и дислокациях. В последнем случае выделения были мелкие. Получены статистические данные о размерах зерен, разориентации зерен и субзерен и ориентации элементов структуры. В таблице 1 приведены экспериментальные данные по соотношению малоугловых и высокоугловых границ разориентации элементов структуры в поперечном и продольном сечениях РКУ прессованных прутков.

Таблица – 1 Соотношение между малоугловыми и высокоугловыми границами

Сечения	Доля МУ-границ	Доля ВУ-границ
Поперечное Продольное	0,20 0,13	0,80 0,87
	Доля МУ-границ	
	$\theta < 5°$	$\theta < 5°$
Поперечное Продольное	0,80 0,79	0,20 0,21

Из приведенных данных видно, что для обоих сечений значения характеристик структурных элементов близки, что свидетельствует об однородности структурного состояния в объеме материала.

На рис. 2 – 5 представлены распределение ориентации элементов структуры, гистограммы распределений зерен по размерам, их границ и границ субзерен по углам разориентации, отвечающие нормальному и параллельному сечениям прутка, и соответствующие их средние значения.

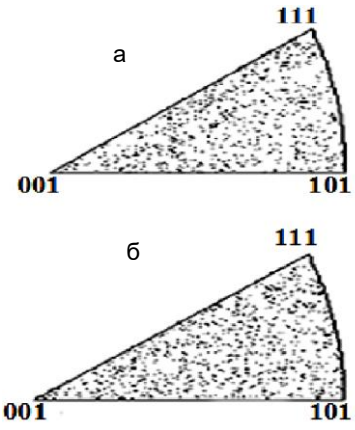


Рисунок 2 – Распределение осей разориентации зерен

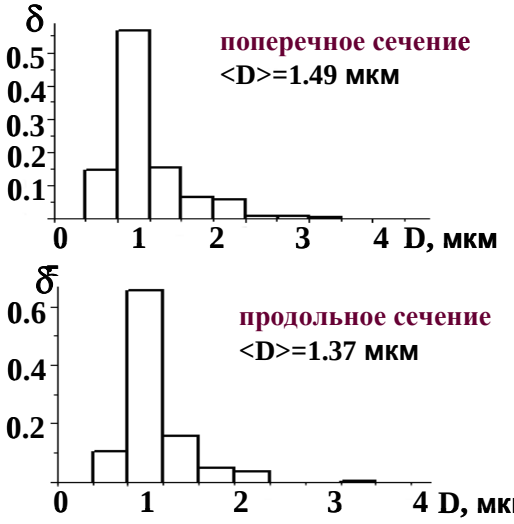


Рисунок 3 – Распределение зерен по размерам

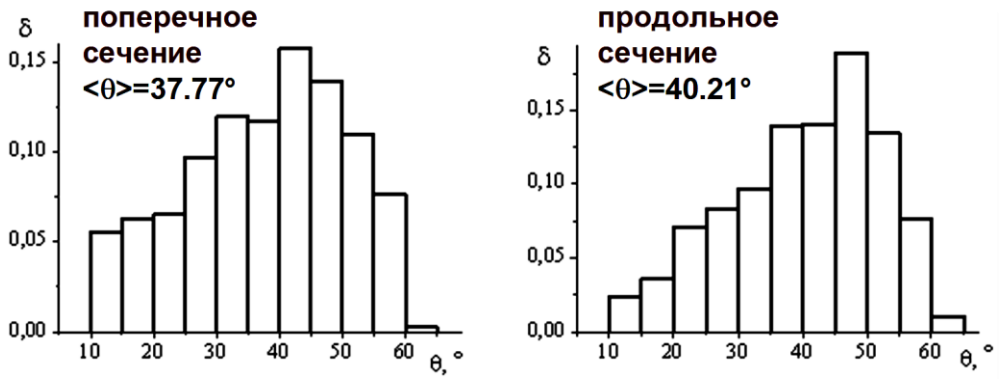


Рисунок 4 – Распределение границ зерен по углам разориентации

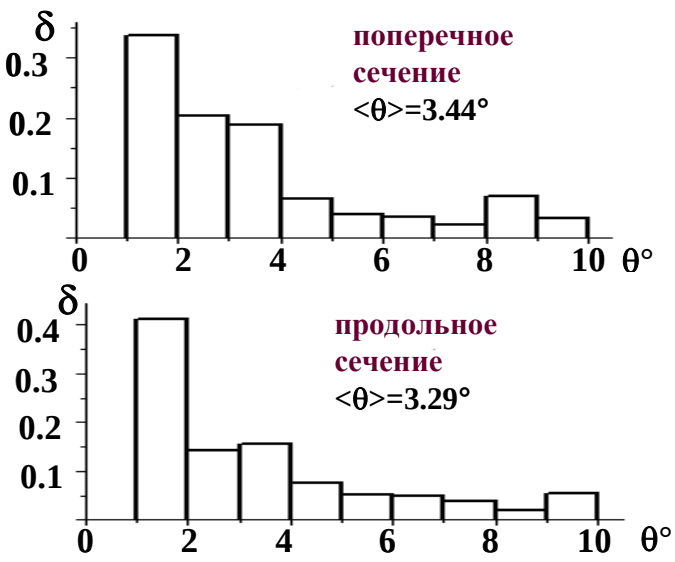


Рисунок 5 – Распределение границ субзерен по углам разориентации

Из приведенных на рис. 2 – 5 данных видно, что для обоих сечений соответствующие распределения и гистограммы подобны, а средние значения характеристик структурных элементов близки.

В совокупности, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют об однородности структурного состояния в объеме материала.

Первому состоянию отвечала зеренная структура. Зерна имели размеры от 0.5 мкм до ~5 мкм. В зернах наблюдали субзерна, которые содержали дислокации и их сплетения. Второму состоянию также отвечали зерна и субзерна, но гораздо меньшего

размера (от 250 нм до 2 мкм). Размеры субзерна составили от 80 нм до 700 нм. Границы субзерен, как правило, имели сложную структуру. Наблюдались многочисленные выделения фазы Al_2LiMg и фазы δ' (Al_3Li).

Диаграммы растяжений образцов без ультразвука и при ультразвуковом воздействии (рис. 6-7) показывают, что в зависимости от амплитуды ультразвуковых колебаний (ξ) существенно меняются характеристики процесса деформирования.

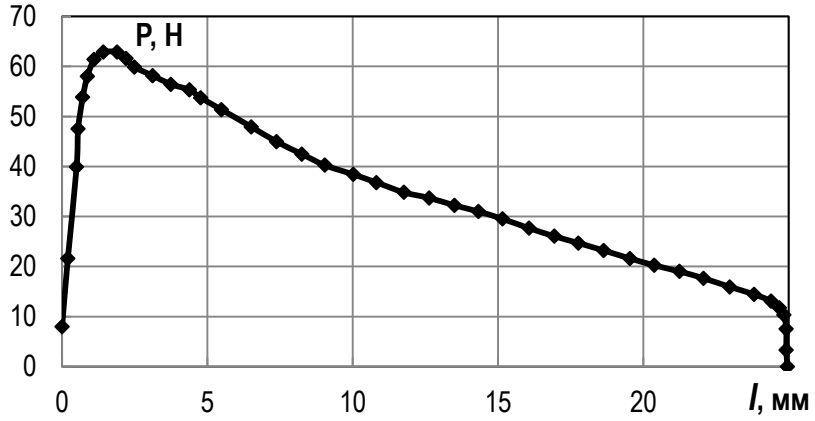
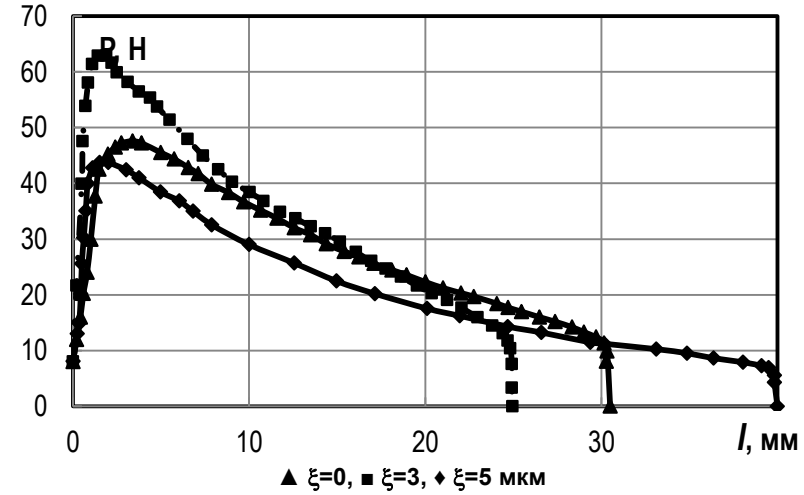


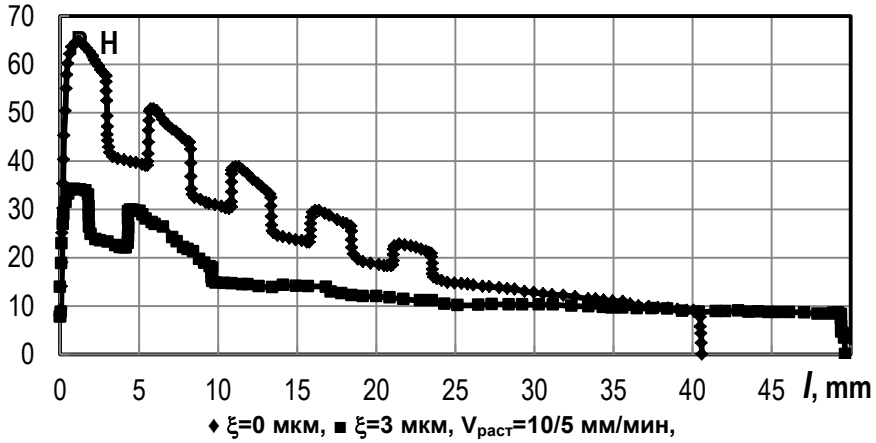
Рисунок 6 – Диаграмма растяжения образца при T=395° C, $V_{раст}$=5 мм/мин, ξ=0 мкм



▲ ξ=0, ■ ξ=3, ♦ ξ=5 мкм

Рисунок 7 – Объединенная диаграмма растяжения образцов при T=395° C, $V_{раст}$=5 мм/мин, ξ=0, 3, 5 мкм

На рис. 8 приведены графики растяжения образцов, когда скорость нагружения менялась ступенчато с 5 на 10 мм/мин и обратно.



♦ ξ=0 мкм, ■ ξ=3 мкм, $V_{раст}$=10/5 мм/мин,

Рисунок 8 – Диаграмма растяжения образцов при T=395° C

Из этого графика видно, что усилия деформирования зависят от скорости

деформации.

В таблице 2 приведены данные изменения удлинения, максимального усилия и степени деформации в зависимости от амплитуды ультразвуковых колебаний.

Таблица 2 – Влияние амплитуды ультразвуковых колебаний на характеристики процесса деформирования ($V_{раст}$=5 мм/мин)

Амплитуда УЗК, мкм	Удлинение, мм	Максимальное усилие, Н	Деформация, %
0	35	62,8	600
3	40,5	47,6	710
5	50	43,7	900

Таким образом, можно утверждать, что при наложении ультразвуковых колебаний на металл в процессе его растяжения характер пластической деформации изменяется: отмечается более пологий ход диаграммы “напряжение – деформация”, снижается действующее напряжение и уменьшается предел текучести, т.е. металл становится более пластичным.

Методами рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии исследована микроструктура поверхности разлома образцов после растяжения их с ультразвуком. Установлено, что наложение ультразвука при растяжении приводит к образованию ячеистой структуры. С ростом амплитуды ультразвука незначительно возрастала общая плотность дислокаций, но при этом происходила качественная перестройка дислокационной структуры, выражающаяся в разрушении ячеистой структуры и появлении на месте отдельных ячеек областей с высокой плотностью дислокаций. Можно отметить, что в зоне разрушения вытянутость зерен меньшая, микротвердость ниже, чем при обычном растяжении.

При больших амплитудах ультразвуковых колебаний наряду со значительным снижением внешнего напряжения деформирования происходит уменьшение удлинения образцов. Это может быть связано с локализацией деформации в небольшой области действия максимальных ультразвуковых механических напряжений, то есть узловых точках. Наблюдаемое уменьшение напряжений при наложении ультразвуковых колебаний в процессе пластической деформации можно объяснить активацией задержанных дислокаций, вследствие чего процесс их скольжения облегчается. Процесс активации задержанных дислокаций имеет место только до тех пор, пока осуществляется приток внешней энергии, что объясняет рост напряжений при отключении ультразвуковых колебаний. В связи с активацией задержанных дислокаций и образованием новых, плотность дислокаций в ходе деформации с наложением ультразвуковых колебаний увеличивается. Наибольшее скопление дислокаций в таких образцах наблюдается у границ зерен и других дефектов.

Анализ линий скольжения показал, что при деформации без ультразвука развитие полос скольжения начинается в отдельных, наиболее благоприятно ориентированных зернах, и постепенно охватывает новые зерна. Направление полос скольжения в этом случае, в основном, совпадает во всех зернах, и полосы скольжения часто переходят через границы, продолжаясь эстафетно в соседних зернах. При растяжении с наложением ультразвуковых колебаний полосы скольжения зарождаются сразу в большинстве зерен. С ростом степени деформации они становятся более рельефными. Перехода полос скольжения через границы зерен, как правило, не наблюдается. Иногда они заканчиваются, не доходя до границ зерен. В результате активации дислокаций процесс скольжения происходит одновременно во всех зернах более равномерно. Границы зерен являются для большинства активированных дислокаций препятствиями, для преодоления которых им необходимо сообщить более высокую энергию. Это достигается путем увеличения интенсивности ультразвуковых колебаний или повышением скорости растяжения.

При наложении ультразвуковых колебаний на металл в процессе его деформации удлинение возрастает до 900%, снижается действующая нагрузка (43,7 Н) и уменьшается предел текучести. Наблюдаемый эффект начинал проявляться при некотором пороговом значении интенсивности ультразвуковых колебаний. При

этом характер сверхпластичного течения не менялся − сохранялись указанные выше две стадии и соответствующая им энергия активации. Но параметр m возрастал и становился равным m ≈ 0,6, что свидетельствует о снижении склонности материала к локализации деформации и, как следствие, к повышению степени деформации до разрушения. Это связано, в основном, с ростом подвижности носителей деформации под воздействием ультразвуковых колебаний.

Исследование эволюции структуры образцов в процессе их сверхпластичного течения показало, что на стадии “упрочнения” происходила непрерывная реорганизация структуры в каждом локальном объеме образца при активном дислокационном скольжении в зернах. В результате форма зерен изменялась (рис. 9). Они становились вытянутыми. В ходе дальнейшего сверхпластичного течения вытянутость зерен уменьшалась, и постепенно зерна становились практически глобулярными. Такая структура характерна для стадии «разупрочнения» и отвечает сверхпластичному течению посредством зернограничного скольжения. Наложение ультразвуковых колебаний на образцы в процессе их сверхпластичного течения не изменяло характера эволюции структуры в них, но приводило к уменьшению размера зерен. При этом зерна приобретали более равноосную форму.

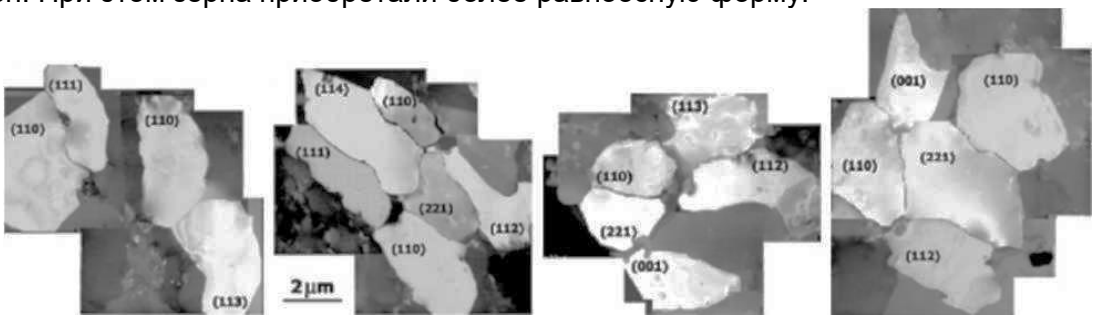


Рисунок *9* – Темнопольные изображения зеренной структуры. Для некоторых зерен указаны индексы осей зон. Деформация: 110% (а), 300% (б), 600% ξ=0 мкм, (в); 900 % ξ=3 мкм (г)

В качестве примера на рис. 10, а приведены диаграмма растяжения образца при ультразвуковом воздействии и без них. Можно отметить уменьшение максимальной нагрузки и более плавный ее спад при дальнейшей деформации для кривой с ультразвуковым воздействием.

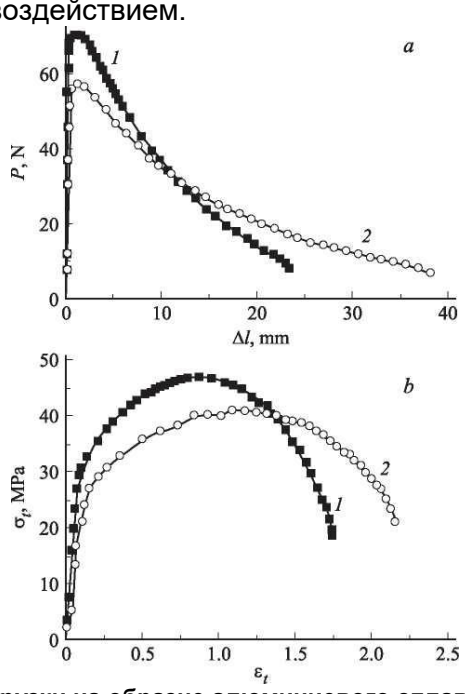


Рисунок 10 – Зависимости нагрузки на образце алюминиевого сплава от удлинения *(а)* и истинных напряжений от истинных деформаций *(б)* при растяжении *(1)* и с наложением ультразвуковых колебаний (2). Температура 370°С. Скорость перемещения захвата испытательной машины 5 мм/мин

На рис. 11 показаны кривые деформации в истинных координатах, полученные при растяжении с наложением ультразвуковых колебаний со скачкообразными изменениями скорости перемещения захвата испытательной машины.

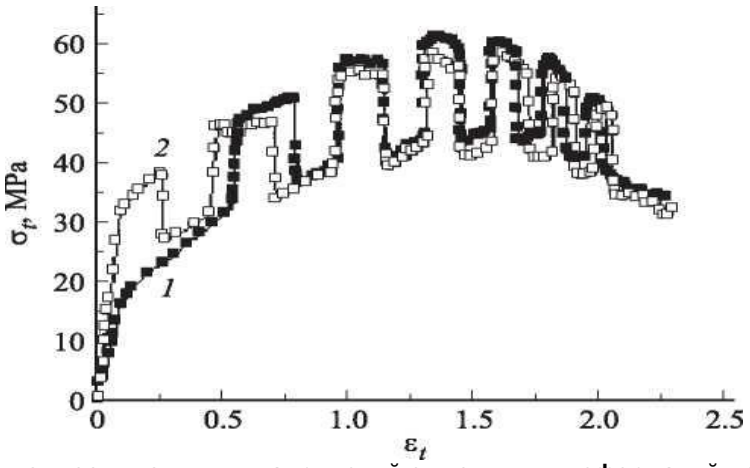


Рисунок 11 – Зависимость истинных напряжений от истинных деформаций при растяжении с наложением ультразвуковых колебаний со скачкообразными изменениями скорости перемещения захвата испытательной машины от 5 до 10 мм/мин и обратно с первым скачком в сторону увеличения скорости *(1)* и уменьшения *(2)* для алюминиевого сплава. Температура 370°С

Различие между кривыми 1 и 2 заключается в направлении изменения скорости в первом скачке. Как видно из рис. 11, если провести огибающие по участкам кривых, соответствующим одинаковым скоростям деформации, то для обоих образцов они практически совпадают и для скорости V = 5 мм/мин близки к приведенным на рис. 10, б. Это говорит о том, что структура образцов в процессе испытания в области сверхпластичности определяется величиной деформации и не зависит от пути ее достижения. Из рис. 11 также следует, что переход от участка упрочнения на кривой деформации к участку разупрочнения, зависит от скорости деформации − при большей скорости, переход начинается раньше по деформации. Так, например, при 370°С упрочнение при V = 10 мм/мин заканчивается при $\varepsilon \sim 1.3$, а при **V** = 5 мм/мин − при $\varepsilon \sim 2.0$. Для образцов, испытанных при 395°С, деформация перехода составляет 1.2 и 1.8 соответственно. Сравнение рис. 10, б и 11 показывает, что скачкообразное “раскачивание” структуры также увеличивает стадию упрочнения и, как следствие этого, приводит к небольшому увеличению максимальных напряжений. Рис. 12 демонстрирует влияние ультразвука на кривые деформации со скачком ее скорости. Как и аналогичные плавные кривые с постоянной скоростью удлинения (рис. 10, б), скачкообразные кривые располагаются ниже для растяжения с ультразвуком.

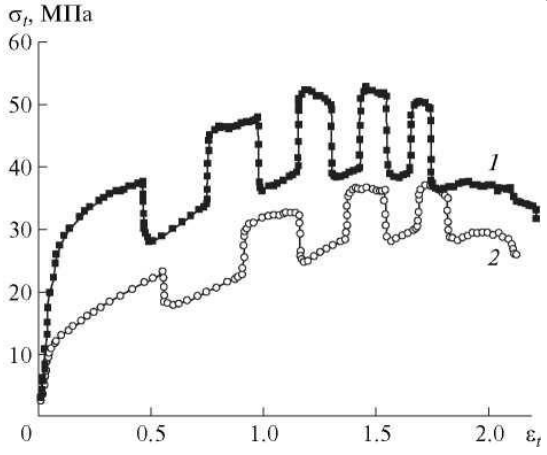


Рисунок 12 – Зависимость истинных напряжений от истинных деформаций при растяжении со скачкообразными изменениями скорости перемещения захвата испытательной машины от 5 до 10 мм/мин и обратно *(1)* и то же с наложением ультразвуковых колебаний *(2)* для алюминиевого сплава. Температура 395° С

Смещение области перехода от упрочнения к разупрочнению (рис. 12) можно проследить по форме коротких отрезков кривых между скачками скорости захвата испытательной машины. Так, на кривой для растяжения без ультразвука (1) отсутствие упрочнения можно заметить после εt ~ 1.2 для большой скорости растяжения и εt ~ 1.7 для малой скорости, а для кривой с ультразвуком (2) - после 1.5 и 2.0 соответственно. Точное определение значений деформации перехода по кривым со скачками скорости может осложняться релаксационными процессами сразу после скачка, что особенно заметно при больших деформациях и скачках в сторону уменьшения скорости.

Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что связь скорости деформации $\dot{\varepsilon}_t$ с напряжением σ и абсолютной температурой **T** выражается соотношением

$$\dot{\varepsilon}_t = A(\sigma/\sigma_0)^n T^{-1} \exp(-U/kT), \quad (4)$$

где $n \approx 2$, **U** - энергия активации, **k** - постоянная Больцмана, **A** - постоянная, σ_0 - параметр, введенный из соображений размерности; σ_0 = 1 MPa, если σ выражено в MPa. В [13-15] показано, что формула (4) соблюдается и в случае сверхпластической деформации для истинных напряжений σ_t и скорости истинных деформаций $\dot{\varepsilon}_t$. Используя (4), можно из опытов со скачками скорости деформации получить величину **n** и обратную ей величину - параметр скоростной чувствительности напряжений **m** в разных точках кривой деформации:

$$n = m^{-1} = [\ln(\sigma_{t2}/\sigma_{t1})/\ln(V_2/V_1)]^{-1} \quad (5)$$

Здесь индексы 1 и 2 означают начало и конец скачка, а $\dot{\varepsilon}_{t2}/\dot{\varepsilon}_{t1}1 = V_2/V_1$, что для условий нашего эксперимента равно 2 или 0.5.

Результаты 50 измерений параметра **n** при разных деформациях, температурах, при растяжении с ультразвуком и без него показали, что **n** слабо зависит от условий эксперимента. Так, для растяжения с ультразвуком среднее значение m и n и их среднеквадратичные отклонения составляли **m** = 0.46 ± 0.05 и **n** = 2.20 ± 0.25, то же для растяжения без ультразвука - **m** = 0.45 ± 0.02 и **n** = 2.24 ± 0.12, а среднее по всем испытаниям – **m** = 0.46 ± 0.04 и **n** = 2.21 ± 0.23. Последнее значение n было использовано при оценке энергии активации процесса сверхпластической деформации.

Для расчета энергии активации на участке разупрочнения были выбраны точки касания кривых $\dot{\varepsilon}_t$**T(σ)** и прямых (в двойных логарифмических координатах) **F**σ^n**(σ)**, где **F** - постоянная, а **n** = 2.21 (рисунок 13, а, б). Из формулы (4) следует, что поскольку в точках касания $\dot{\varepsilon}_t T = (\sigma/\sigma_0)^n$, то $F = A \exp(-U/kT)$. Построив зависимости F(1/T) в полулогарифмических координатах, можно по полученным прямым определить энергию активации процесса деформации **U** и предэкспоненту **A** (рис. 14, а). Построенные по методу наименьших квадратов прямые дают близкие значения **lnA** и **U/k** для деформации с ультразвуковыми колебаниями (11.0 ± 3.6 и 11.7 ± 2.3) и без них (11.9 ± 3.0 и 12.3 ± 1.9), что дает для энергии **U** при растяжении (0.96 ± 0.15) eV и при растяжении с ультразвуком (1.02 ± 0.13) eV, а для коэффициента **A** соответственно $10^{5.3\pm0.1}$ и $10^{5.3\pm0.1}$ Ks^{-1}. Полученные значения энергии активации близки между собой, а также к приведенным в [13] и к энергии самодиффузии по границам зерен [16,17]. Следовательно, можно сделать вывод о том, что ультразвуковые колебания не изменили механизма деформации на участке разупрочнения.

Для оценки энергии активации на участке упрочнения был использован аналогичный метод, но характеристики деформации **($\dot{\varepsilon}_t$, σ)** при каждой температуре соответствовали половине напряжений, использованных в приведенной выше оценке для участка разупрочнения. Зависимости **F(1/T)** для растяжения с ультразвуком и без него приведены на рис. 14, б. Расчет **lnA** и **U/к** для деформации с ультразвуковыми колебаниями (21.1 ± 2.5 и 16.2 ± 1.6) и без них (17.6 ± 1.9 и 14.2 ± 1.2), что дает для энергии **U** при растяжении (1.41 ± 0.14) eV и при растяжении с ультразвуком (1.23 ± 0.10) eV, а для коэффициента **A** соответственно $10^{9.3\pm1.1}$ и $10^{7.7\pm0.8}$ Ks^{-1}. Энергия

активации процесса деформации на участке упрочнения отличается от энергии на участке разупрочнения и приближается к энергии самодиффузии в алюминии [16], что отмечалось в [13] для растяжения без ультразвука.

Для области упрочнения можно заметить некоторое изменение коэффициентов **U** и **A** при воздействии ультразвука. Несмотря на то, что это различие находится в пределах точности приведенных выше оценок **U** и **A**, оно оказывает влияние на скорость деформации, если сравнение проводить при одинаковых напряжениях. Вычисления скорости деформации, проведенные по формуле (4), показывают, что различие в коэффициенте **A** может полностью компенсировать наблюдаемую разницу в кривых деформации при растяжении с ультразвуком и без него. Отсюда следует, что ультразвуковые колебания изменяют характеристики движения дислокаций (возможно, скорость или плотность дислокаций), не затрагивая природу барьеров для их движения.

Область разупрочнения наступает при очень больших деформациях, влияние ультразвука в ней значительно слабее, что следует из близости параметров **A** и **U** в формуле (4) для растяжения с ультразвуком и без него. Возможно, это связано с тем, что зернограничная деформация не столь чувствительна к ультразвуковым колебаниям, как внутризеренная.

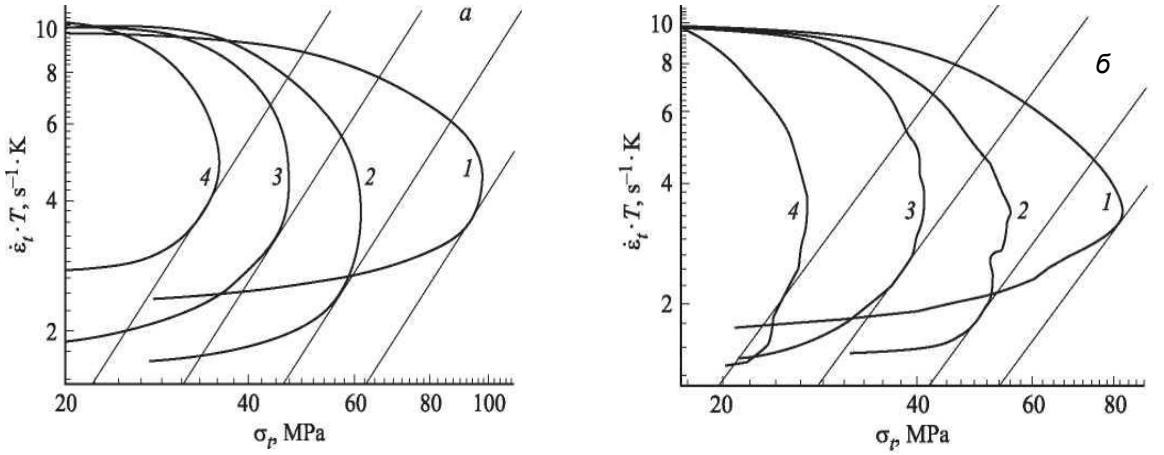


Рисунок 13 – Зависимости величины $\dot{\varepsilon}_t$T от истинных напряжений σ_t, и касательные к ним с n = 2.21 для растяжения (а) и растяжения с ультразвуком (б). Температура, °С: 320 (1), 355 (2), 370 (3) и 395 (4) [18-19]

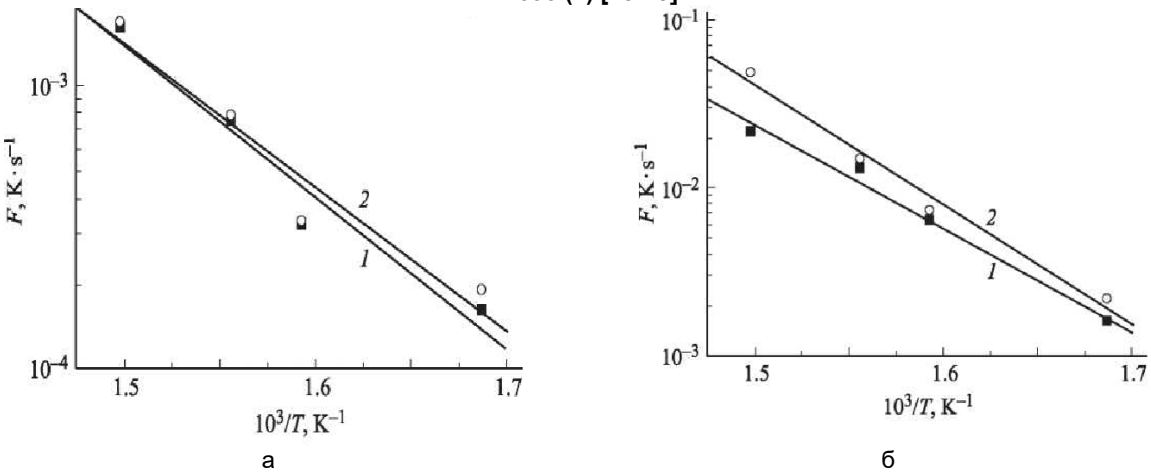


Рисунок 14 – Зависимость величины $F = A\exp(-U/kT)$ от обратной температуры в области разупрочнения (а) и упрочнения *(б)* для растяжения (1) и растяжения с ультразвуком (2)

Построенная в координатах “нагрузка – удлинение” диаграмма растяжения (рис. 10) имеет характерный для проявления сверхпластичности вид: короткая стадия упрочнения, отсутствие области с постоянными напряжениями и длинная стадия разупрочнения. Вид диаграммы не изменится, если вместо нагрузки рассматривать

напряжения $\boldsymbol{\sigma = P/S_0}$, а вместо удлинения – деформацию $\boldsymbol{\varepsilon = \Delta l/l_0}$. Однако если перейти от $\boldsymbol{\sigma}$ и $\boldsymbol{\varepsilon}$ к истинным напряжениям и деформациям, то окажется, что стадия упрочнения занимает значительно большую часть диаграммы растяжения (рис. 10, б). Действие ультразвука проявляется в уменьшении сопротивления деформированию и росту общей деформации, а также к увеличению на 10–30 % области упрочнения, что приводит к смещению диаграммы растяжения в сторону больших деформаций. Анализ активационных характеристик деформации проводился с использованием общепринятой для сверхпластичности формулы $\dot{\varepsilon}_t = A(\sigma_t/\sigma_0)^n T^{-1} \times \exp(-U/kT)$, где $\boldsymbol{\dot{\varepsilon}_t}$ – скорость истинных деформации, $\boldsymbol{\sigma_t}$ – истинные напряжения, $\boldsymbol{U}$ − энергия активации $\boldsymbol{k}$ − постоянная Больцмана, $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{n}$ − постоянные, $\boldsymbol{\sigma_0}$ – параметр, введенный из соображений размерности; σ_0=1 MPa, если $\boldsymbol{\sigma}$ выражено в MPa. Для расчета параметра $\boldsymbol{n}$ было проведено 50 экспериментов со скачками скорости деформации при разных температурах и величине деформации, при растяжении с ультразвуком и без него. Результаты показали, что $\boldsymbol{n}$ слабо зависит от условий эксперимента и равно 2.21 ± 0.23. Последнее значение n было использовано нами при оценке энергии активации процесса сверхпластической деформации. Для энергии активации на участке упрочнения было получено при растяжении без ультразвука (1.41 ± 0.14) eV и при растяжении с ультразвуком (1.23 ± 0.10) eV. Энергии активации процесса деформации на участке упрочнения близки к энергии самодиффузии в алюминии, что отмечалось в [13–15] для простого растяжения.

На участке разупрочнения энергия $\boldsymbol{U}$ отличается от энергии на участке упрочнения и при растяжении оказалась равной (0.96±0.15) eV, а при растяжении с ультразвуком (1.02±0.13) eV. Полученные значения энергии активации деформации при растяжении с ультразвуком и без него на этом участке близки между собой и к энергии самодиффузии по границам зерен, что отмечалось в [13–15] для растяжения этого сплава в условиях сверхпластичности.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что добавление УЗК не изменило механизма деформации, как на участке упрочнения, так и на участке разупрочнения. Отсюда следует, что ультразвуковые колебания изменяют характеристики движения дислокаций (возможно, скорость или плотность дислокаций), не затрагивая природу барьеров для их движения. Однако УЗК существенно уменьшают действующие напряжения и смещают область перехода от стадии упрочнения к стадии разупрочнения в сторону больших деформаций, увеличивая тем самым общую деформацию образца. Это означает, что ультразвуковые колебания облегчают внутризеренную деформацию, которую контролируют диффузионные процессы в материале, и позволяют достигнуть больших деформаций на этой стадии, чем при простом растяжении.

Структуру образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-100CX и дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira с ускоряющим напряжением 20 kV посредством автоматического анализа картин дифракции с использованием программы HKL Flamenco [20]. Приготовление поверхности образцов для ДОРЭ исследования: ручная полировка окисью коллоидного кремния SiO_2 и травление кислотой HF. Для ПЭМ исследования использовали стандартную методику. Результаты ДОРЭ исследования представлены в таблице 3 и на рис. 15, 16. На рис. 15 и 16 левые колонки соответствуют данным без УЗК воздействия, правые колонки отвечают данным с УЗК воздействием. Рис. 15 иллюстрирует структуры образцов в исходном состоянии при 370°C перед их деформированием в области сверхпластичности при этой же температуре. Как видно, исходные состояния образцов аналогичны. Их характеризует зеренная структура, зерна практически равноосны.

Таблица 3 − Вид деформирования и средние значения характеристик структуры

Вид деформирования	Разориентация зерен и субзерен, градусы	Разориентация зерен, градусы	Разориентация субзерен, градусы	Диаметр зерен и субзерен, мкм	Диаметр зерен, мкм
Деформация без УЗК	36.6	40,0	5,8	3,7	4,1
Деформация с УЗК	39,4	41,1	5,7	4,1	4,3

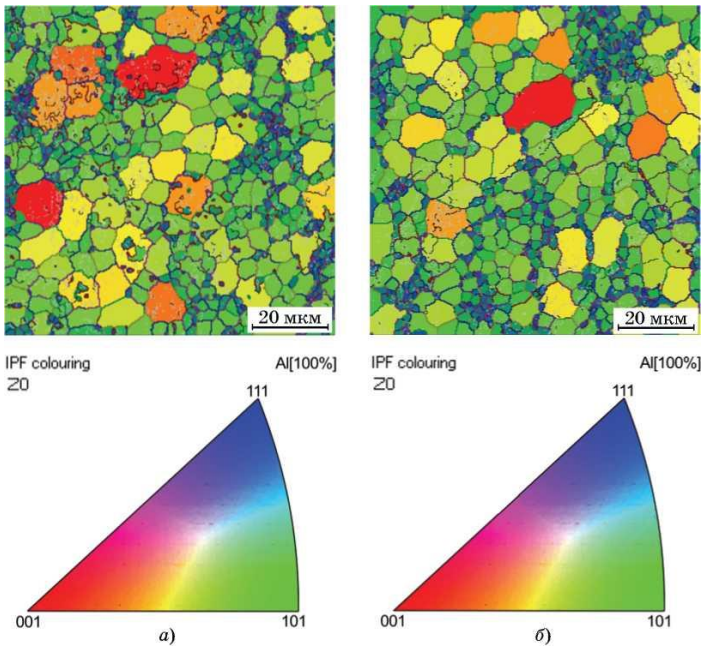
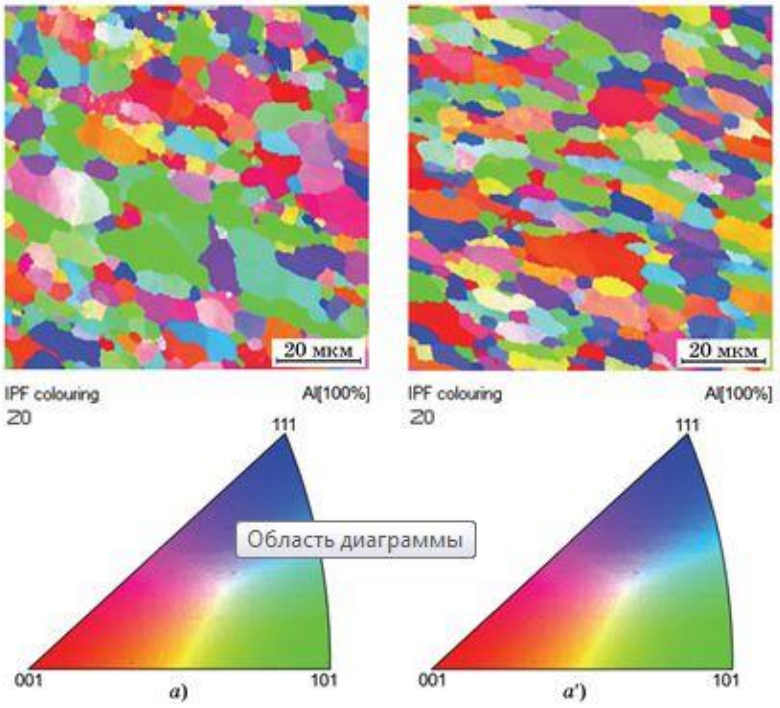


Рисунок 15 – Структуры образцов в исходном состоянии и кристаллографические треугольники: **а, *б* — данные без воздействия УЗК и с воздействием УЗК соответственно**



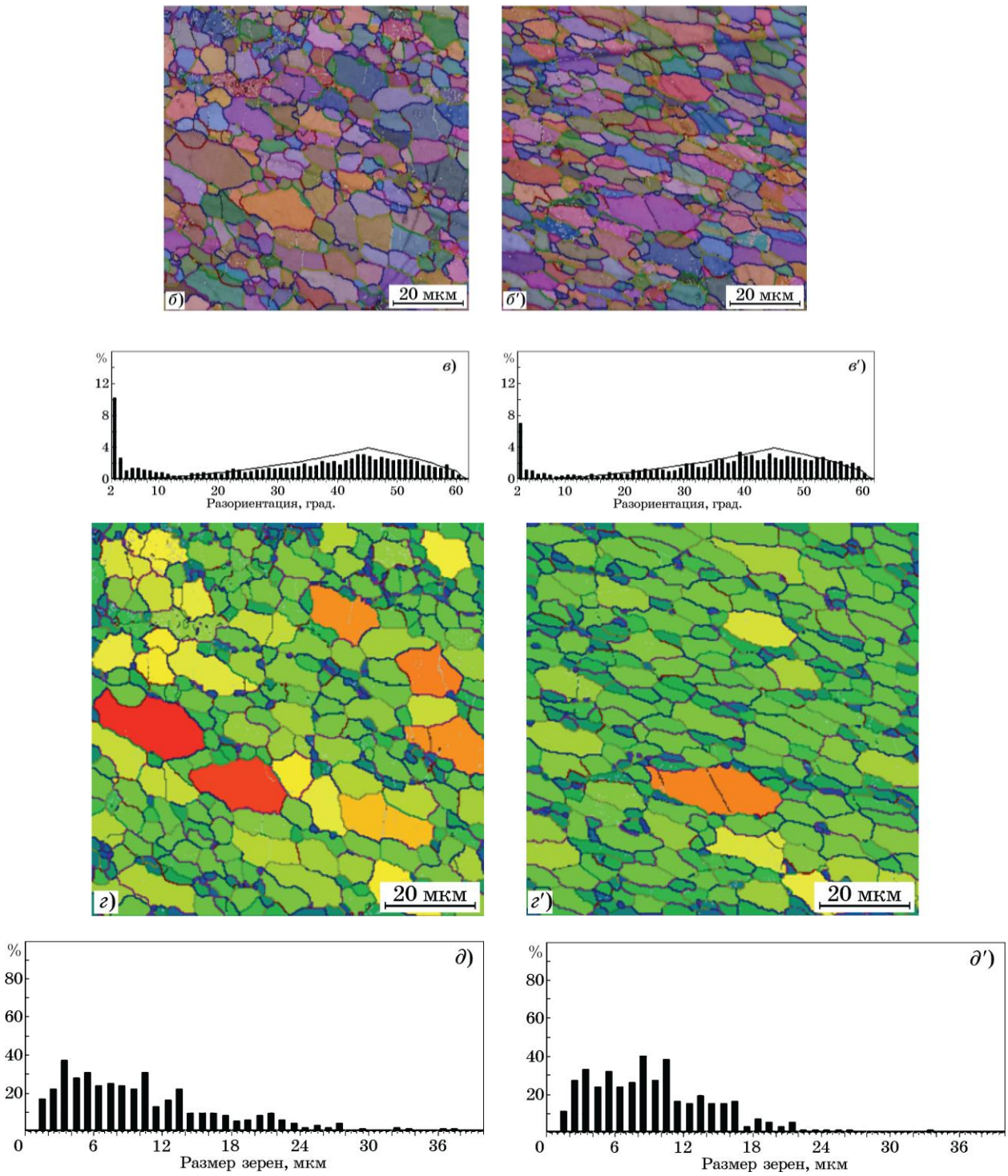


Рисунок 16 – Графические данные о структурном состоянии образцов, деформированных без воздействия УЗК (а–д) и с УЗК (а'–д'), в том числе: карты ориентации кристаллов (а, а'), карты границ зерен и субзерен (б, *б'*), гистограммы зерен и субзерен по разориентации (в, *в'*), карты размеров зерен (г, *г'*), гистограммы зерен по размерам (д, *д'*)

Заключение

Показано, что наложение ультразвуковых колебаний на металл в процессе его одноосного растяжения вызывает изменение характера пластической деформации: отмечается более пологий ход диаграммы напряжение – деформация, снижается действующее напряжение и уменьшается предел текучести, т.е. металл становится более пластичным. Так при деформировании металла в обычных условиях удлинение (l) составляло 35 мм, максимальное усилие (P) 62,8 Н и степень деформации (θ) была равна 600 %, а при наложении ультразвуковых колебаний амплитудой 3 мкм,

l = 40,5 мм, P= 47,6 Н, θ = 710 %; при 5 мкм, 50 мм, 43,7 Н, 900 %.

Изменение физико-механических свойств металла связано в основном с ростом подвижности носителей деформации под воздействием ультразвука, причем уменьшение напряжения пропорционально амплитуде колебаний.

Наложение ультразвука в процессе одноосного растяжения приводит к образованию ячеистой структуры. С ростом амплитуды ультразвука возрастает общая плотность дислокаций, происходит качественная перестройка дислокационной структуры, выражающаяся в разрушении ячеистой структуры и появлении на месте отдельных ячеек областей с высокой плотностью дислокаций. В зоне разрушения вытянутость зерен меньшая, а микротвердость ниже, чем при обычном растяжении.

Наблюдаемое уменьшение напряжений при наложении ультразвуковых колебаний в процессе пластической деформации можно объяснить активацией задержанных дислокаций, вследствие чего процесс их скольжения облегчается. Процесс активации задержанных дислокаций имеет место только до тех пор, пока осуществляется приток внешней энергии, что объясняет рост напряжений при отключении ультразвуковых колебаний. В связи с активацией задержанных дислокаций и образованием новых, плотность дислокаций в ходе деформации с наложением ультразвуковых колебаний увеличивается. Наибольшее скопление дислокаций в таких образцах наблюдается у границ зерен и других дефектов.

При деформации без ультразвука развитие полос скольжения начинается в отдельных, наиболее благоприятно ориентированных зернах, и постепенно охватывает новые зерна. Направление полос скольжения в этом случае, в основном, совпадает во всех зернах, и полосы скольжения часто переходят через границы, продолжаясь эстафетно в соседних зернах. При растяжении с наложением ультразвуковых колебаний полосы скольжения зарождаются сразу в большинстве зерен. С ростом степени деформации они становятся более рельефными. Перехода полос скольжения через границы зерен, как правило, не наблюдается. Иногда они заканчиваются, не доходя до границ зерен. Активация дислокаций наблюдается во всех зернах и процесс скольжения происходит одновременно и более равномерно. Границы зерен являются для большинства активированных дислокаций препятствиями, для преодоления которых им необходимо сообщить более высокую энергию. Это достигается путем увеличения интенсивности ультразвуковых колебаний. Наложение ультразвуковых колебаний на образцы, находящиеся в сверхпластическом состоянии, не меняет характер эволюции структуры в них, но приводит к уменьшению размера зерен, причем зерна приобретают более равноосную форму.

Ультразвуковые колебания при одноосном растяжении не приводят к смене механизмов деформации как на стадии упрочнения, так и разупрочнения. Однако ультразвуковые колебания существенно уменьшают действующие напряжения и смещают область перехода от стадии упрочнения к стадии разупрочнения в сторону больших деформаций, увеличивая тем самым общую деформацию образца. Это означает, что ультразвуковые колебания облегчают внутризеренную деформацию, которую контролируют диффузионные процессы в материале, и позволяют достигнуть заметно больших деформаций на этой стадии, чем при простом растяжении.

Таким образом, ультразвуковые колебания облегчают внутризеренную деформацию, которую контролируют диффузионные процессы в материале, и позволяют достигнуть заметно больших деформаций на этой стадии, чем при растяжении без ультразвукового воздействия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бочвар, А.А. Известия АН ССР, ОТН, 1946, № 5, с. 743-752.

2. Бочвар, А.А., Давыдов, В.А., Дружинин, Л.К. ДАН СССР, 1976, т. 230, № 2, с. 318-321.

3. Кайбышев, О.А. Пластичность и сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975, 280 с.

4. Грабовский, М.В. Структурная сверхпластичность металлов: пер. с польск. М.: Металлургия, 1975, 270 с.

5. Тихонов, А.С. Эффект сверхпластичности металлов и сплавов. М.: Наука, 1978, 141 с.

6. Гуляев, А.П. Сверхпластичность стали. М.: Металлургия, 1982.
7. Кайбышев, О.А. Сверхпластичность промышленных металлов М.: Металлургия, 1984, 264 с.
8. Теумин, И.И. Ультразвуковые волноводно-излучающие устройства / И.И. Теумин. – М., ГОСИНТИ, 1963. 492с.
9. Абрамов, О.В., Хорбенко, И.Г., Швегла, Ш. Ультразвуковая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1984. – 280 с.
10. Вагапов, И.К. Нелинейные эффекты в ультразвуковой обработке. – Мн.: Наука и техника, 1987.– 160 с.
11. V.M. Segal, V.L. Reznikov, A.E. Drobbyshevskiy, V.I. Kopylov. Rus. Metallurgy 1, 99 (1981).
12. V.M. Segal. Mater. Sci. Eng. A 197, 157 (1995).
13. М.М. Мышляев, М.А. Прокунин, В.В. Шпейзман. ФТТ 43, 5, 833 (2001).
14. М.М. Мышляев, В.В. Шпейзман, М.М. Камалов. ФТТ 43, 11, 2015 (2001).
15. В.В. Шпейзман, М.М. Мышляев, М.М. Камалов, М.М. Мышляева. ФТТ 45, 11, 2008 (2003).
16. Ж. Фридель. Дислокации. Мир, М. (1967) 643 с.
17. Дж.П. Старк. Диффузия в твердых телах. Энергия, М. (1980). 239 с.
18. Myshlyaev M.M., Shpeizman V.V., Klubovich V.V., Kulak M.M., Lyu G. Change in characteristics of superplastic deformation of the aluminum–lithium alloy under the effect of ultrasonic vibrations / Physics of the Solid State. 2015. Т. 57. № 10. С. 2039-2044.
19. Мышляев М.М., Шпейзман В.В., Клубович В.В., Кулак М.М., Лю Г. Влияние ультразвука на характеристики сверхпластической деформации / Доклады академии наук РАН. 2015. Т.465, №4 С. 1-3.
20. Myshlyaev M.M., Kulak M.M. Effect of ultrasonic vibrations on the structure and mechanical behavior of an aluminum–lithium alloy during superplastic deformation / Russian Metallurgy (Metally). 2022. Т. 2022. № 1. С. 13-18.

Глава поступила в редакцию 28.04.2026

Глава 38 ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ПРОЦЕССЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Рубаник В.В.[1] Карпачёва М.С.[1*], Рубаник В.В. мл.[1], Дородейко В.Г.[2]
[1]Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
[2]ЗАО Медицинское предприятие «Симург», Витебск, Беларусь
**e-mail: ita@vitebsk.by*

Представлен усовершенствованный метод равноканального углового прессования, ключевой особенностью которого является прямое возбуждение мощных ультразвуковых колебаний (УЗК) в матрице, которая выполняет функцию волновода УЗК. Такой подход, в отличие от передачи УЗК через пуансон, обеспечивает более эффективное воздействие на материал в зоне деформации и на силы трения. Это приводит к значительному снижению усилия прессования, Так для цинка, алюминиевого сплава А7 и биметаллического прутка Cu-Ag оно уменьшается в 1,5 и более раза, что существенно превосходит снижение при подводе УЗК к пуансону, которое составляет 15%. Помимо этого, наблюдается улучшение структуры материала и его физико-механических - свойств.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, равнокальное угловое прессование, ультразвуковые колебания, волновод, усилие прессования, зеренная структура, цинк, алюминий, биметаллический пруток Cu-Ag, межфазная связь.

ULTRASONIC-ASSISTED EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING

Rubanik V.V.[1], Karpachova M.S.[1]*, Rubanik V.V. jr.[1], Dorodeiko V.G.[2]
[1]Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Belarus
[2]CJSC "Medical enterprise Simurg", Vitebsk, Belarus
**e-mail: ita@vitebsk.by*

This chapter presents an improved method of equal-channel angular pressing (ECAP), the key feature of which is the direct excitation of high-power ultrasonic vibrations (USV) in the die, which serves as an ultrasonic waveguide. This approach, unlike transmitting the USV through the punch, provides a more effective impact on the material in the deformation zone and on friction forces. This results in a significant reduction in pressing force: for zinc, aluminum alloy A7, and a Cu–Ag bimetallic rod. It decreases by a factor a factor of 1.5 or more, substantially exceeding the 15% reduction achieved when USV is applied to the punch. Moreover, enhancements are observed in both the material's structural composition and its physical and mechanical characteristics.

Keywords: severe plastic deformation, equal-channel angular pressing, ultrasonic vibrations, waveguide, pressing force, grain structure, zinc, aluminum, Cu–Ag bimetallic rod, interphase bonding.

Введение. Равноканальное угловое прессование (РКУП) - один из способов обработки металла давлением (ОМД), где материал испытывает интенсивные пластические деформации (ИПД). В отличие от традиционных способов ОМД, например, прокатка или волочение, основной целью РКУП является накопление деформации в материале без изменения его формы. За счет реализации схемы простого сдвига во всем объеме заготовки происходит равномерное измельчение структуры. Путем многократного повторения процесса это измельчение может доходить вплоть до субмикронного уровня.

РКУП, как метод ИПД металлических материалов, с помощью которого стало возможно получать заготовки с мелкозернистой структурой за счет ОМД, был

предложен В.М. Сегалом с сотрудниками в 70-х годах прошлого столетия [1] и с начала 90-х годов Р.З. Валиевым и другими исследователями стал применяться для ИПД с целью получения субмикронных и наноразмерных металлических структур [2]. Основным достоинством таких структур является их исключительные механические характеристики, представляющие собой оптимальное сочетание высокой прочности и значительной пластичности. Мелкозернистая структура образцов с преимущественно большеугловыми разориентировками границ зерен зависит от многих параметров: числа проходов, маршрута, температуры деформации, угла пересечения каналов, радиуса закругления в месте пересечения каналов, скорости прессования образца, материала образца, вида смазки [2,3] .

Чтобы уменьшить деформационные усилия при ОМД, часто применяют ультразвуковые колебания. Для этого создаются специальные устройства и методы, позволяющие подводить ультразвук непосредственно к зоне деформации [4,5]. При этом ультразвуковое воздействие в процессе ОМД приводит как к изменению структуры, так и физико-механических свойств материалов. В зависимости от частоты, амплитуды УЗК, локальности его воздействия можно достичь как упрочнения металла, так и его разупрочнения, пластификации [4].

Влияние ультразвуковых колебаний на процесс равноканального углового прессования. Метод ИПД посредством РКУП заключается в продавливании образцов через пересекающиеся под определенным углом каналы матрицы постоянного поперечного сечения (Рисунок 1).

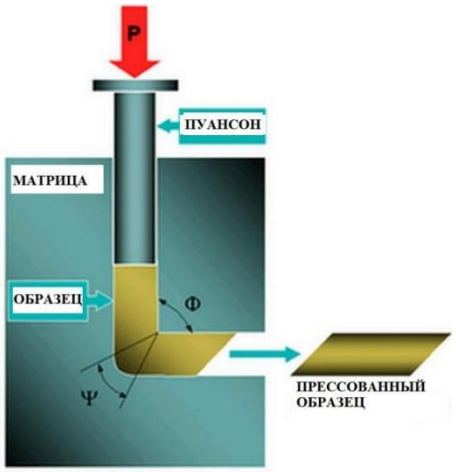


Рисунок 1 – Схема равноканального углового прессования

В результате образцы подвергаются сдвиговой деформации в зоне пересечения каналов, что приводит к изменению их структуры и физико-механических свойств [1,2].Т.е. при проведении процесса РКУП возможно накапливать сколь угодно большую деформацию сдвига без изменения размеров заготовки. В процессе прохождения через каналы суммарные сдвиговые характеристики в металлическом образце могут быть изменены за счет его вращения между отдельными проходами, т.е. структурообразование в процессе деформации напрямую зависит от маршрута РКУП . Несмотря на все свои преимущества, процесс РКУП имеет и недостатки. Ключевыми недостатками процесса РКУП являются значительная энергоемкость и сниженная эффективность, обусловленные интенсивным трением между обрабатываемым образцом и стенками матрицы. Это трение также является причиной ограниченного срока службы оснастки. В качестве метода снижения деформационных усилий в процессах ОМД предлагается использование ультразвуковых колебаний. Установлено, что ультразвуковое воздействие в ходе ОМД оказывает положительное влияние, как на структурные, так и физико-механические характеристики металлических материалов. Изменяя частоту, амплитуду УЗК и локализацию их воздействия, можно

достичь как эффекта упрочнения, так и разупрочнения металла [4].

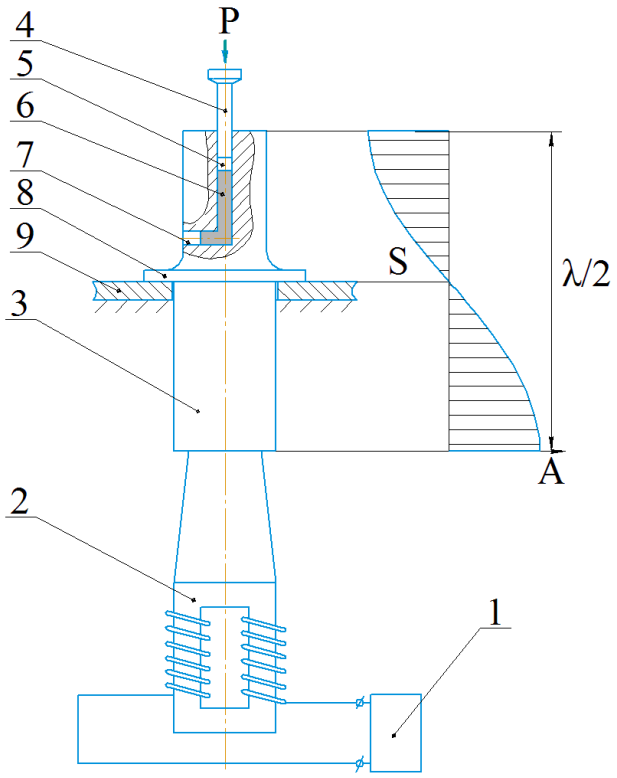
Применение ультразвука в ОМД получило широкое распространение после открытия акустопластического эффекта Ф. Блахой и Б. Ланженекером [6]. Этот эффект проявляется в значительном снижении сопротивления металла деформации под действием ультразвука, причем степень снижения зависит от мощности ультразвука и технологических параметров ОМД. Ключевым условием является превышение колебательной скорости ультразвукового инструмента над скоростью деформации металла. В настоящее время опубликовано достаточно много работ, посвященных экспериментальному и численному анализу применения УЗК в процессах ОМД. Применение УЗК изучали для всех видов ОМД: волочение, прокатка, штамповка и т.д. [4, 5]. Исследования Хунга и др., которое включало конечно-элементное моделирование и сам эксперимент, который представлял собой испытание на сжатие металлического кольца с применением ультразвука, показал, что УЗК позволяют эффективно снизить напряжение текучести материала и увеличить межфазное трение [7].

РКУП идеально подходит для ультразвуковой интенсификации, поскольку характеризуется низкими скоростями прессования, кроме РКУП взрывом и высокими силами трения. Ультразвук, снижая силы трения, способен снизить как силовые характеристики РКУП, так и свойства получаемых заготовок [5]. Тем не менее, несмотря на очевидную эффективность, УЗК долгое время не применялись в РКУП из-за технических трудностей их ввода в очаг деформации.

Согласно работам [8,9], применение УЗК, как продольных, так и поперечных, способно существенно уменьшить силу трения скольжения металлов. В исследованиях [10,11] с помощью численного моделирования показано, что ультразвуковое возбуждение пуансона в процессе РКУП приводит к снижению силы деформирования, причем этот эффект зависит от амплитуды колебаний и скорости движения пуансона. Экспериментальные результаты [10] подтвердили эти выводы, продемонстрировав снижение усилия прессования алюминиевого сплава до 10% при передаче УЗК через пуансон. Важно отметить, что частота и амплитуда УЗК оказывают значительное влияние на степень снижения усилия прессования [11-13]. Помимо снижения усилия прессования, применение УЗК при РКУП способствует улучшению механических свойств металлов, таких как предел текучести, предел прочности и твердость [12, 14]. В работе [15] процесс РКУП проводился с применением УЗК и без них на чистом алюминии. Была изучена микроструктура полученных образцов. Результаты исследования показали, что применение УЗК при РКУП приводит к более эффективному измельчению зерен. Лю и др. в своем исследовании отметили, что основным механизмом уменьшения размера зерен при применении УЗК при ОМД является перемещение дислокаций [16]. Важно подчеркнуть, что все установки, которые были спроектированы и использованы в исследованиях [8-15], отличаются своей исключительной оригинальностью. Тем не менее, предложенные способы ультразвукового воздействия на РКУП [9, 11, 14,15] отличаются низкой эффективностью. Это объясняется тем, что пуансон, являясь элементом акустической системы, не позволяет эффективно передавать значительную ультразвуковую энергию непосредственно в зону деформации. Для решения данной проблемы в Институте технической акустики НАН Беларуси был разработан пресс для равноканального углового прессования [17, 18] , в котором матрица одновременно служила частью акустической системы - волноводом продольных ультразвуковых колебаний. Такая конструкция матрицы-волновода позволила наиболее эффективно использовать энергию ультразвуковых колебаний, что в свою очередь, привело к снижению усилия деформирования от 1,5 до 5 раз в зависимости от амплитуды УЗК и существенно влиять на физико-механические свойства материала [19].

В данной работе приводятся результаты исследования показывающие, что применение УЗК в процессе РКУП существенно влияет не только на структурные изменения обрабатываемого образца, но и силовые характеристики процесса, а также и на качество межфазной связи композитов.

Материалы и методы исследований. В качестве образцов для РКУП были выбраны прутки чистого цинка: 99,9 в мас. %, алюминиевого сплава А7 стандартного химического состава (ГОСТ 11069-2001), а также биметаллический пруток Cu-Ag диаметром 5 мм и длиной 20 мм. Процесс РКУП осуществляли при температуре 20–22 С со скоростью перемещения пуансона 4÷10 мм/с на прессе для равноканального углового прессования [6] (Рис. 2а,б). Для применения УЗК при РКУП разработан и изготовлен волновод-матрица с пересекающимися под 90º каналами (Рис. 2в) из стали 45 ГОСТ 105088 с термообработкой: закалка и низкий отпуск. Закалку матрицы проводили при температуре 840 °С с выдержкой в 2 часа и охлаждением в масле. Низкий отпуск проводился в течение 20-ти минут при 200-250 °С и охлаждением на воздухе. В результате твердость матрицы составила 45-47 HRC. Источником ультразвуковых колебаний служил ультразвуковой генератор УЗГ2-4М мощностью 4,5 кВт с магнитострикционным преобразователем ПМС-15А-18. Амплитуда колебаний на торце волновода-матрицы составляла до 30 мкм, частота колебаний ~ 18 кГц. Структуру образцов исследовали на оптическом микроскопе MICRO-200 фирмы «Планар» , а также с помощью сканирующего электронного микроскопа марки LEO1455VP. Зеренная структура исследовалась методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) с помощью дифракционной приставки фазового анализа HKL EBSD Premium System Channel5 (Великобритания). Для определения ориентации зеренной структуры шлифы образцов приготавливали в продольном направлении. Микротвердость определяли по методу Виккерса при нагрузке 20г. на микротвердомере ПМТ-3М.



а



б





в

1 – ультразвуковой генератор, 2 – магнитострикционный преобразователь,
3 – волновод-матрица, 4 – пуансон, 5 – входной канал, 6 –образец, 7 – выходной канал, 8 – элемент крепления, 9 – станина;
А – амплитуда ультразвуковых колебаний, S – узловая плоскость волновода-матрицы

Рисунок 2 – Схема акустического узла (а), вид установки ультразвукового РКУП (б) и волновода-матрицы (в)

Процесс ультразвукового равноканального углового прессования осуществлялся следующим образом: заготовку 6 (рис. 2а) размещают во входном канале 5 волновода-матрицы 3. Включают ультразвуковой генератор 1, который формирует и подает электрические сигналы заданной частоты с регулируемой мощностью на ультразвуковой преобразователь 2. Ультразвуковой преобразователь 2 преобразует эти сигналы в продольные механические колебания той же частоты, которые передаются на присоединенный к нему волновод – матрицу 3. Настройками ультразвукового генератора 1 выбирают требуемую мощность излучения (амплитуду колебаний) и резонансную частоту, обеспечивающую возникновение стоячих волн в волноводе-матрице 3 с длиной волны $n\frac{\lambda}{2}$. При помощи пресса (рис. 2б) (направление давления пресса Р соосно перемещению заготовки 6 во входном канале 5) приводят в движение пуансон 4 и осуществляют перемещение заготовки 6 из входного канала 5 в выходной канал 7, расположенный по отношению к нему под заданным углом

деформации (в данном случае 90°). Элемент крепления 8 при этом обеспечивает неподвижность волновода-матрицы 3 на станине 9. Его расположение в узловой плоскости S механических смещений стоячей волны, возникающей в волноводе-матрице 3, исключает преждевременный износ устройства, т. к. амплитуда колебаний А в этой зоне равна нулю, и обеспечивает устойчивый резонансный режим работы акустической системы в процессе прессования. Расположение же входного канала 5 и выходного канала 7 непосредственно в волноводе-матрице 3 обеспечивает максимальное воздействие ультразвука на обрабатываемую заготовку 6. Это приводит к снижению сил трения поверхности заготовки 6 с поверхностями входного канала 5 и выходного канала 7, усилия деформации, прилагаемого к пуансону 4, и повышению степени измельчения кристаллической структуры материала заготовки 6.

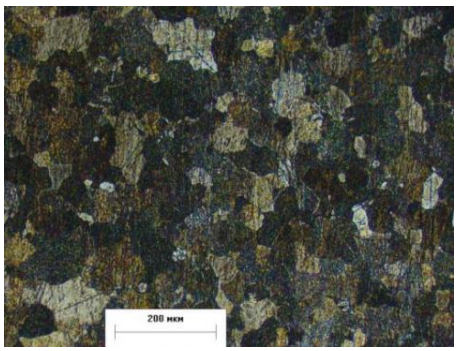
Образцы Zn и Al подвергали одному проходу РКУП с УЗК и без (табл.1)

Таблица 1 – Режимы РКУП Zn и Al

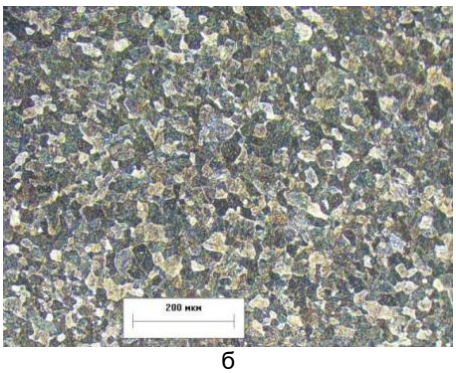
Режим	Образец	Количество проходов	Наличие УЗК
1	Zn	1	-
2	Zn	1	+
3	Al	1	-
4	Al	1	+

Результаты исследований и их обсуждение.

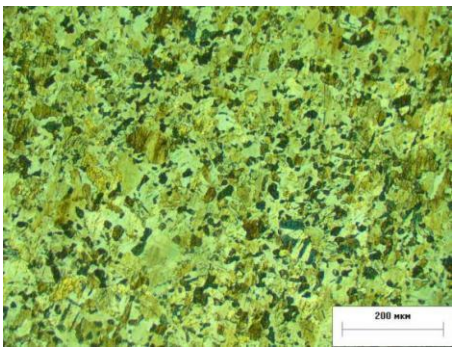
Результаты структурных исследований. Микроструктуру цинка и алюминиевого сплава А7 после РКУП с УЗК и без исследовали в центре продольного сечения образцов (рис. 3,4). Зеренная структура цинка и алюминиевого сплава А7 приведена на (рис. 5,6).



а



б

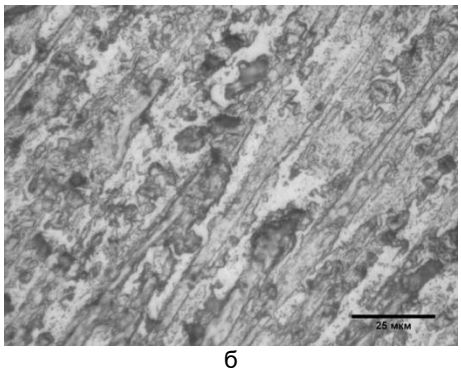


в

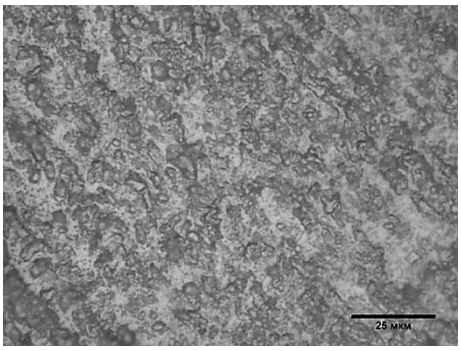
Рисунок 3 – Микроструктура цинка :
исходный (а), после 1 прохода РКУП (б), после 1 прохода РКУП с УЗК (в)



а

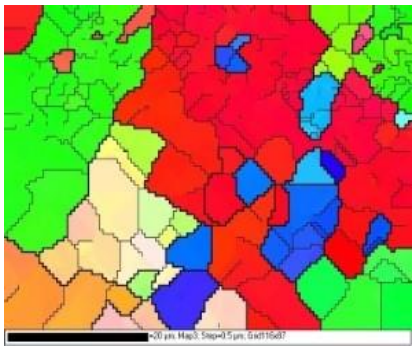


б

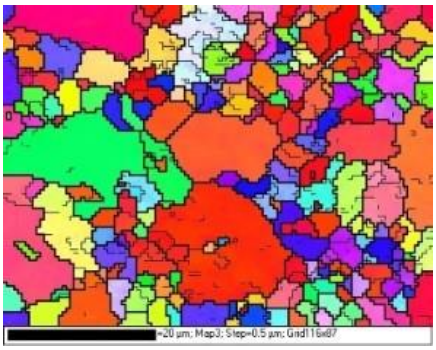


в

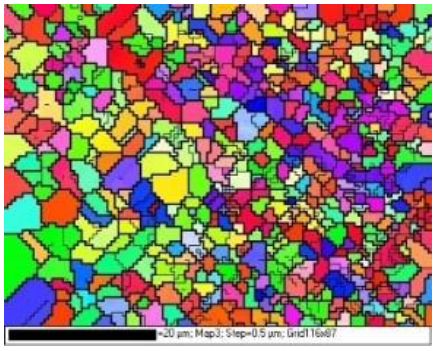
Рисунок 4 – Микроструктура алюминиеворго сплава А7:
исходный (а), после 1 прохода РКУП (б), после 1 прохода РКУП с УЗК (в)



а

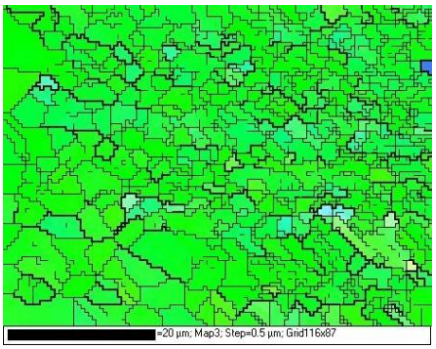


б

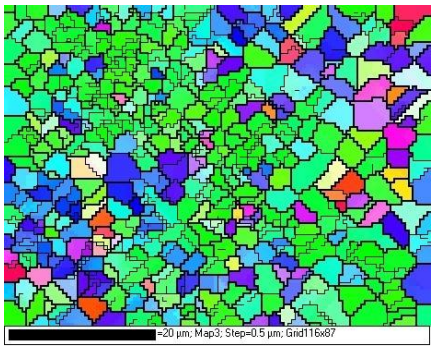


в

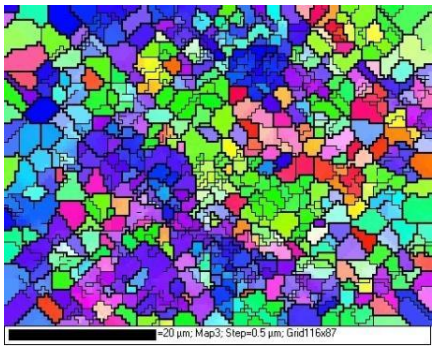
Рисунок 5 – Зеренная структура цинка:
а – исходный образец; б – 1 проход РКУП без УЗК; в – 1 проход РКУП с УЗК



а



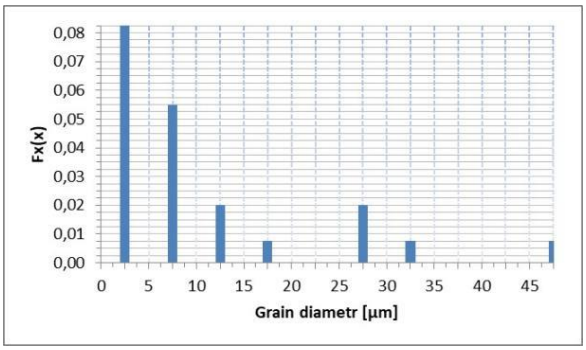
б



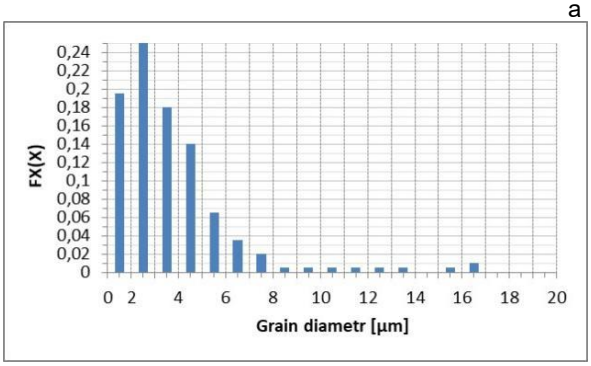
в

Рисунок 6 – Зеренная структура алюминиевого сплава А7:
а – исходный образец; б – 1 проход РКУП без УЗК; в – 1 проход РКУП с УЗК

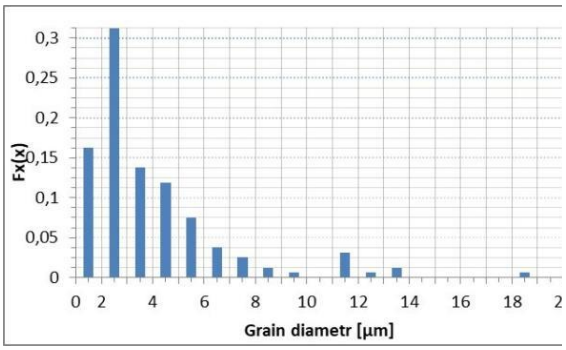
Анализ представленных изображений демонстрирует, что уже после одного прохода РКУП происходит существенное измельчение зерен по сравнению с исходным состоянием. При этом, применение УЗК при РКУП обеспечивает более выраженное измельчение зерен по сравнению с обыкновенным РКУП.



а

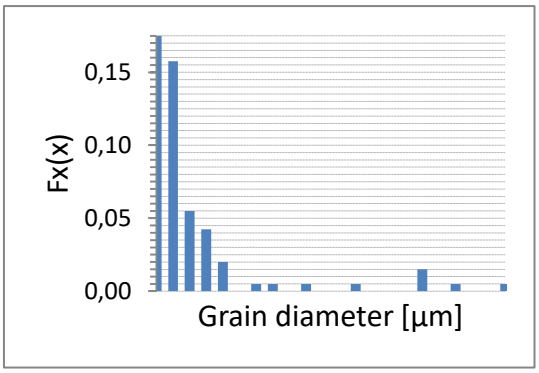


б

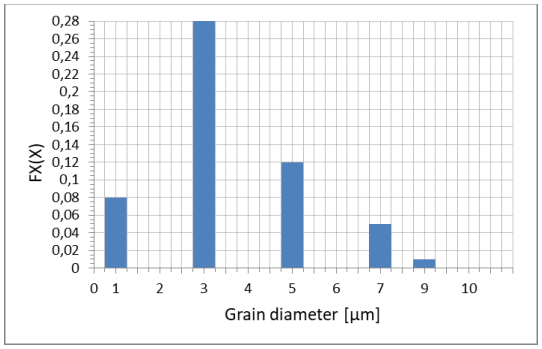


в

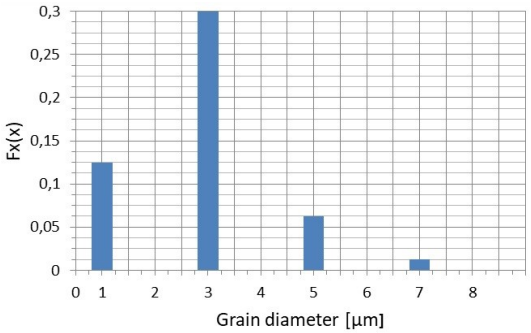
Рисунок 7 – Гистограммы распределения размера зерен цинка по размерным группам
а – исходный;
б – 1 проход РКУП без УЗК; в – 1 проход РКУП с УЗК



а



б



в

Рисунок 8 – Гистограммы распределения размера зерен алюминиевого сплава А7 по размерным группам
а – исходный;
б – 1 проход РКУП без УЗК; в – 1 проход РКУП с УЗК

Анализ зеренной структуры цинка (рис.7.) выявил следующее: исходный цинк имеет средний размер зерна приблизительно 10,6 мкм, при этом распределение по размерам (рис. 7а) указывает на выраженную структурную неоднородность. Деформация методом РКУП приводит к существенному уменьшению среднего размера зерна до 3,6 мкм (рис. 7б), сопровождаясь формированием мелкозернистой структуры на границах более крупных зерен (рис. 5б). Применение УЗК в процессе РКУП интенсифицирует измельчение, снижая средний размер зерна до 2,9 мкм (рис. 7в). В случае алюминиевого сплава А7 (рис.8), исходный средний размер зерна составлял около 16 мкм (рис. 8а). РКУП с наложением УЗК привело к изменению как размеров, так и формы зерен (рис. 6б). Анализ гистограмм распределения размеров зерен подтверждает их дробление в процессе РКУП). Средний размер зерна в образце алюминиевого сплава А7 после одного прохода РКУП без УЗК составил 6,0 мкм (рис. 8б), а с УЗК – 3,5 мкм (рис. 8в).

Результаты исследований силовых характеристик. С помощью компьютерного моделирования проведен анализ процесса РКУП чистого цинка и алюминиевого сплава А7 с наложением УЗК. Компьютерное моделирование показало, что применение УЗК при РКУП **может** приводить к снижению усилия прессования более чем в 1,5 раза [20]. Это обусловлено уменьшением сил трения скольжения за счет ультразвукового воздействия (рис. 9а,в).

Действительно, результаты экспериментальных исследований также демонстрируют, что применение УЗК в процессе РКУП цинка и алюминиевого сплава А7 позволяет снизить требуемое усилие прессования как минимум в 1,5 раза (см. рис. 9б, г).

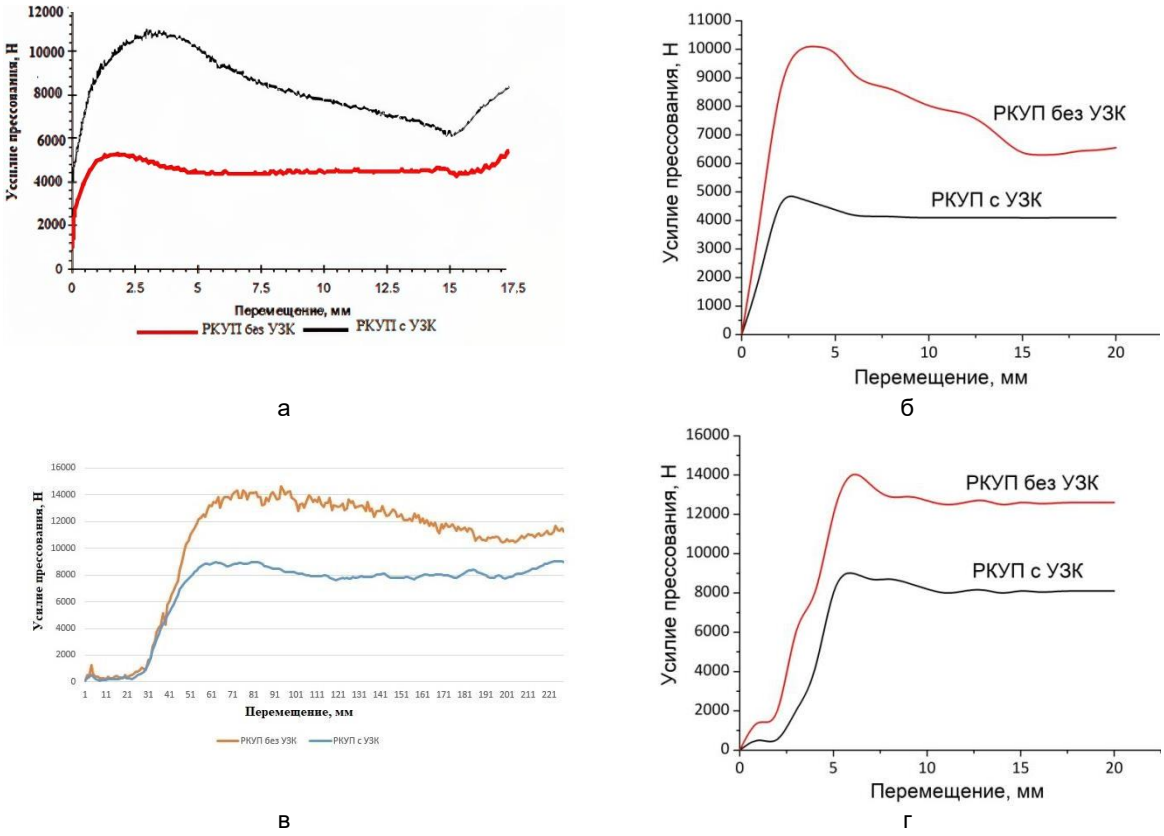


Рисунок 9 – Зависимость усилия прессования от перемещения пуансона: а – цинка (расчетная); б – цинка (экспериментальная); в – алюминиевого сплава (расчетная); г – алюминиевого сплава (экспериментальная)

Среднее значение микротвердости для образцов цинка, полученных РКУП с УЗК, составляло ~ 30,6 HV, для образцов без УЗК ~ 26,9 HV (рис. 10 а). Среднее значение микротвердости для образцов А7, полученных РКУП с УЗК составляло ~ 23,4 HV, для образцов без УЗК ~ 19,1 HV (рис. 10 б).

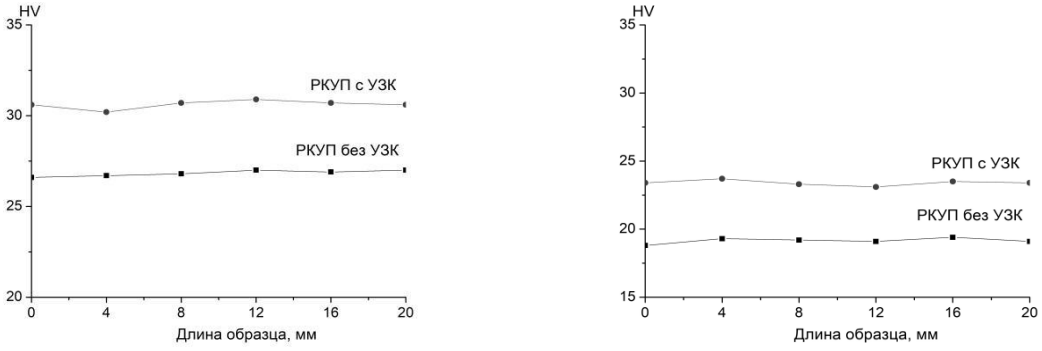


Рисунок 10– Значение микротвердости: а – цинка; б – алюминия после одного прохода РКУП с УЗК и без

Равноканальное угловое прессование с наложением ультразвуковых колебаний биметаллического прутка Cu-Ag

Технологию РКУП применяли для формирования биметаллического полуфабриката (рис 11а), которая используется для изготовления внутриматочных контрацептивов ЗАО «Медицинское предприятие Симург» (рис.11б). Предполагается, что РКУП позволит увеличить пластичность полуфабриката при последующем деформировании волочением и улучшит адгезию между Ag и Cu.



а б

Рисунок 11 – Вид поперечного сечения композиционной проволоки Cu-Ag (а) и внутриматочной спирали (б)

В качестве заготовки для РКУП был использован биметаллический пруток Cu-Ag. Для изготовления прутка применяли серебро в виде гранул высокой степени чистоты 99,999%. Отливку расплава серебра проводили в чугунной изложнице. Далее слиток серебра прокатывали, подвергали волочению до диаметра 3 мм. и помещали в медную трубку диаметром 6,0 мм с содержанием Cu не ниже 99,97%. Очистку внутренней поверхности медной трубки осуществляли с помощью азотной кислоты с последующей промывкой водой и сушкой. Образцы цинка, алюминия и биметалла имели длину 20 мм, диаметр 5 мм

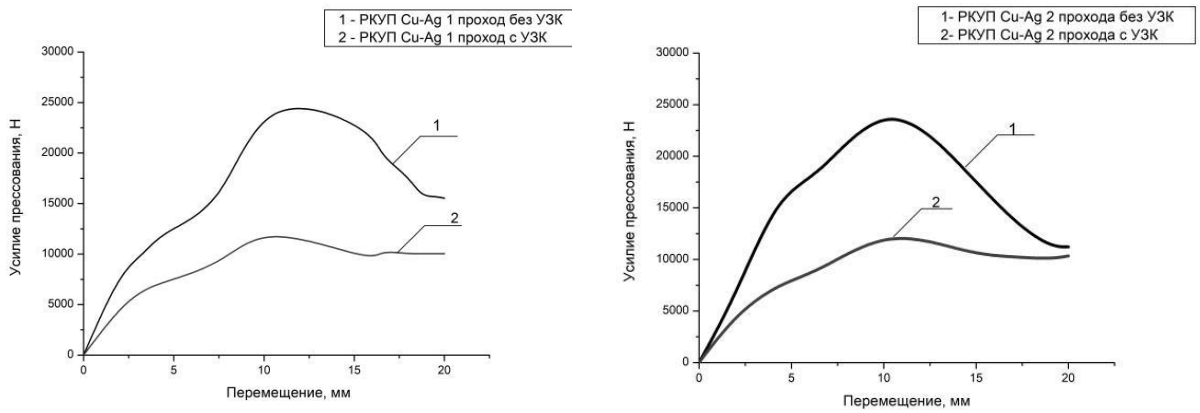
Для исследований были выбраны следующие режимы (табл.2.)

Таблица 2 – Режимы РКУП биметаллического прутка Cu-Ag

Режим	Образец	Количество проходов	Наличие УЗК
1	Cu-Ag	1	-
2	Cu-Ag	1	+
3	Cu-Ag	3	-
4	Cu-Ag	3	+
5	Cu-Ag	4	-
6	Cu-Ag	4	+
7	Cu-Ag	5	-
8	Cu-Ag	5	+

Результаты исследований силовых характеристик.

Установлено, что наложение УЗК при РКУП биметалла Cu-Ag приводит также к снижению усилия прессования в 1,5 и более (рисунок 12).



а б

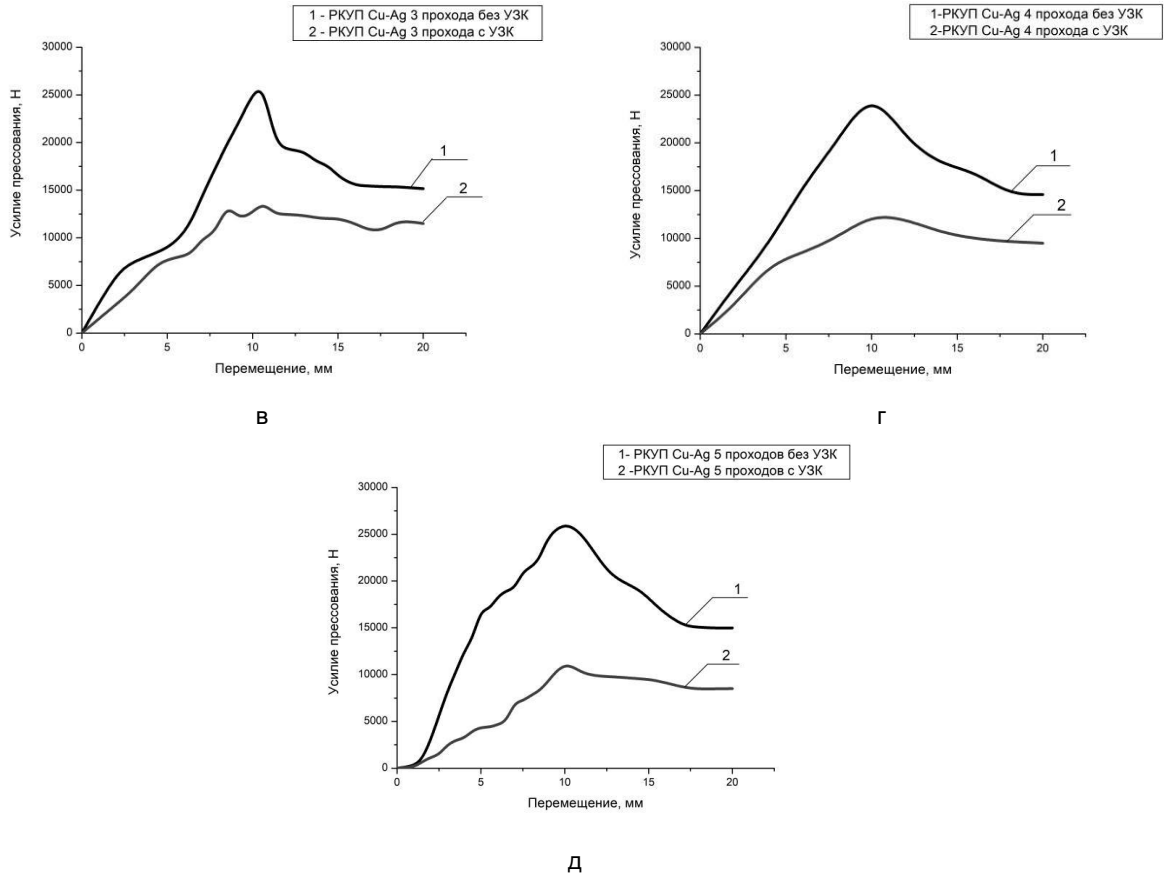


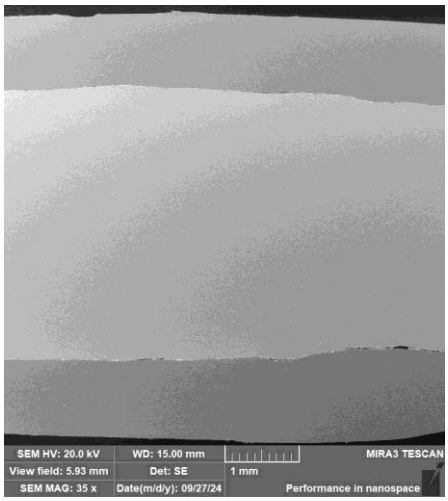
Рисунок 12 – Зависимость усилия прессования композита Cu-Ag от перемещения пуансона: а – 1 переход;
б – 2 перехода; в – 3 перехода; г– 4 перехода; д – 5 переходов

Как видно (рис.12) с увеличением числа проходов, что при РКУП без УЗК, что с УЗК усилие прессования возрастает, что свидетельствует об упрочнении материала после каждого прохода. Так, например, УЗК на первом проходе снижает усилие прессования на 49%., а уже на пятом проходе на 54% Максимальные значения усилия прессования при этом достигаются при вхождении образца в зону пересечения каналов матрицы.

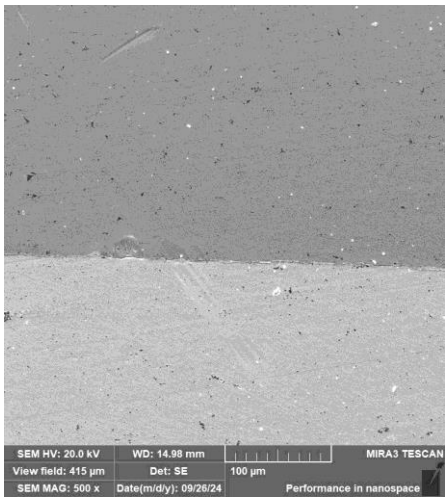
Результаты исследования влияния ультразвука на качество межфазной связи

Исследования процессов протекающих на границе медь-серебро представляет как научный интерес, в плане изучения процессов диффузии и образования промежуточного слоя переменного состава, так и практический, как способ получения композита с заданными физико-механическими свойствами. Качество межфазной связи композита Cu-Ag определяли с помощью **сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения MIRA TESCAN 3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.**

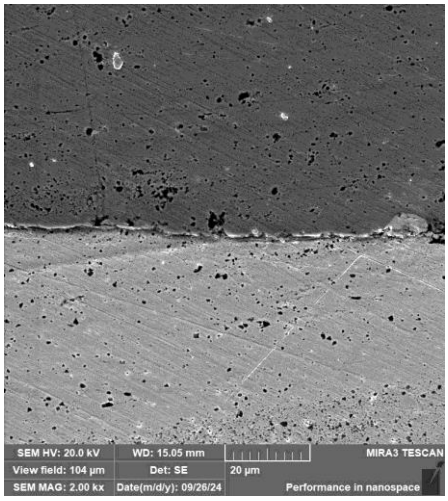
SE-изображения продольных сечений исходного композита Cu-Ag после одного прохода РКУП с УЗК и без представлены рисунке 13-15.



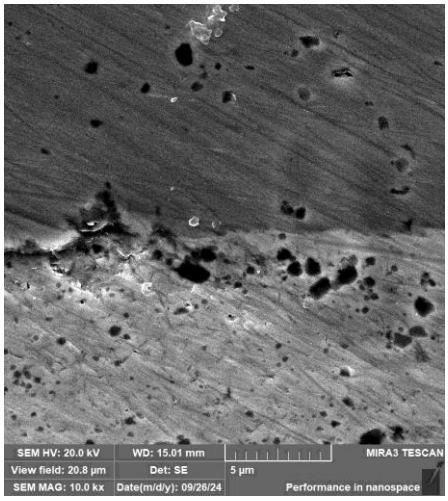
а



б

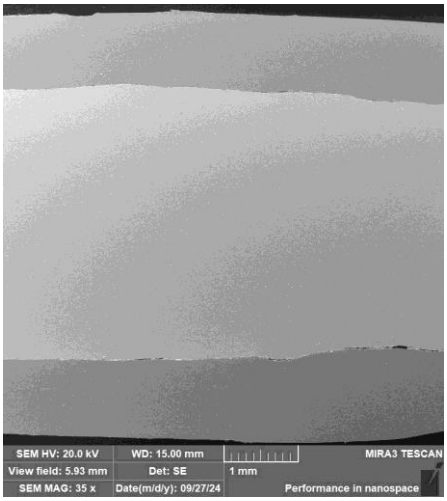


в

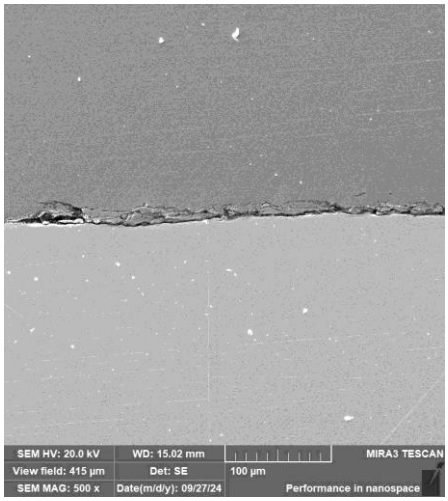


г

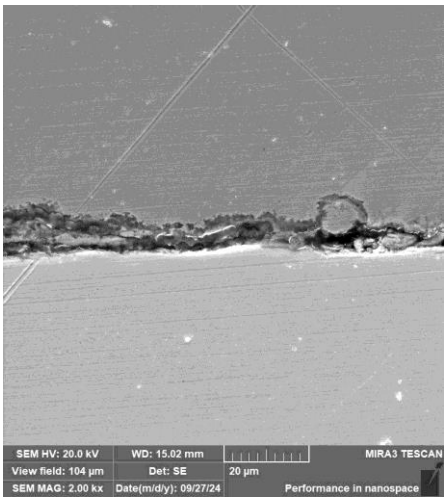
Рисунок 13 – SE - изображение шлифа исходного композита Cu-Ag: увеличение – х35 (а),– х500 (б), – х2000 (в), – х10000(г)



а

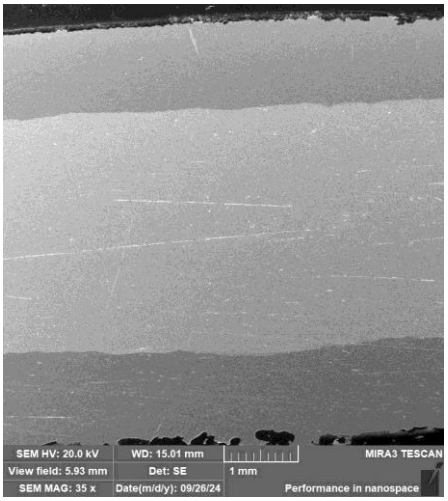


б

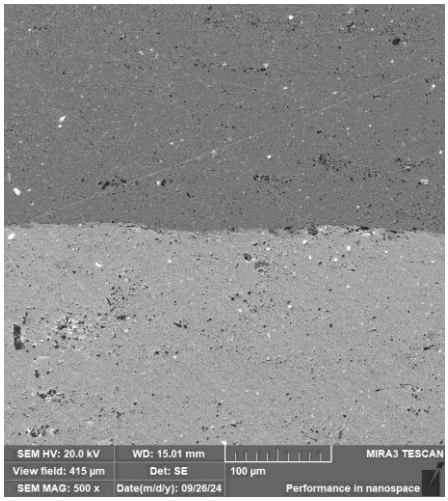


в

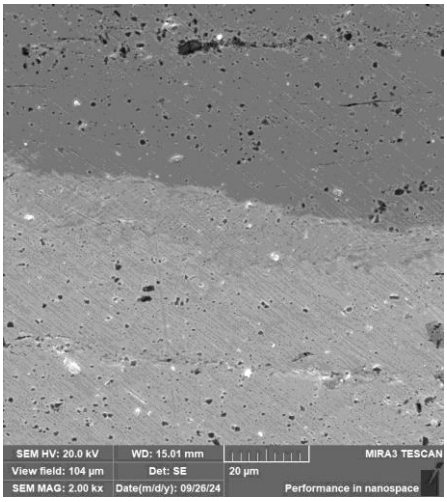
Рисунок 14 – SE - изображение шлифа Cu-Ag после одного прохода РКУП без УЗК: увеличение – х35 (а), – х100 (б),– х2000 (в)



а



б



в

Рисунок 15 – SE – изображение шлифа Cu-Ag после одного прохода РКУП с УЗК: увеличение – х35 (а), увеличение – х100 (б), увеличение – х2000 (в)

Исследование продольного среза исходного композита Cu-Ag выявило четкое выраженную границу раздела химических элементов на темную поверхность, которая соответствует меди и светлую – серебру, что обусловлено структурой компонентов

композита. РКУП без УЗК приводит к заметному расслоению Cu и Ag по всей длине среза. В отличие от этого, применение РКУП с УЗК предотвращает расслоение меди и устраняет четкую границу раздела элементов. Вместо этого формируется широкая зона взаимного перемешивания Cu и Ag, которая служит основой межфазной связи композита.

Без ультразвукового воздействия при одном проходе РКУП наблюдается значительное расслоение меди (Cu) и серебра (Ag) на границе раздела элементов по всей длине образца. Однако, при применении УЗК, расслоение меди отсутствует на всем продольном срезе. Вместо четкой границы раздела элементов формируется обширная зона перемешивания Cu и Ag, которая служит межфазной связью композита. Также присутствуют участки, обогащенные медью и серебром, что подтверждает наличие межфазной связи между металлами.

Структурно-фазовый состав и свойствмежфазного слоя композита Cu-Ag

Анализ содержания элементов в межфазном слое проведен для исходного композита Cu-Ag (рис.16,17), после одного прохода РКУП без УЗК (рис. 18,19) и после одного прохода РКУП с УЗК (рис. 20,21).

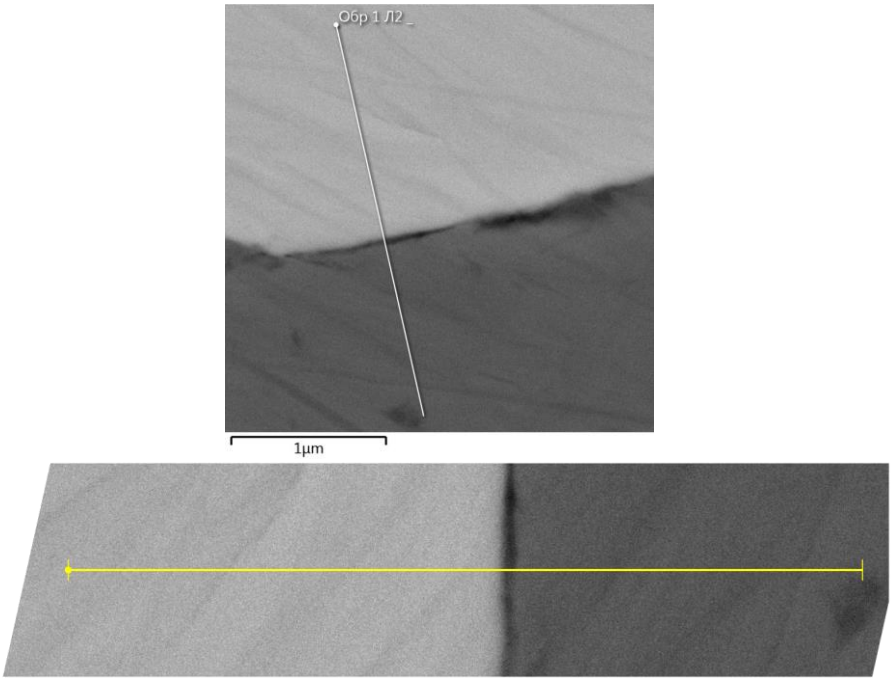


Рисунок 16 – Электронно-микроскопическое изображение структуры границы раздела Cu-Ag исходного композита

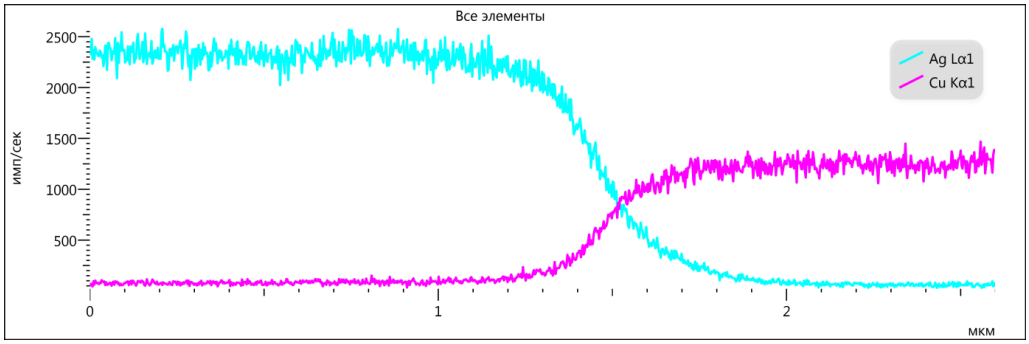


Рисунок 17–Профиль распределения химических элементов на границе раздела Cu-Ag исходного композита (точки на кривых соответствуют линии спектрального анализа на рисунке 16.)

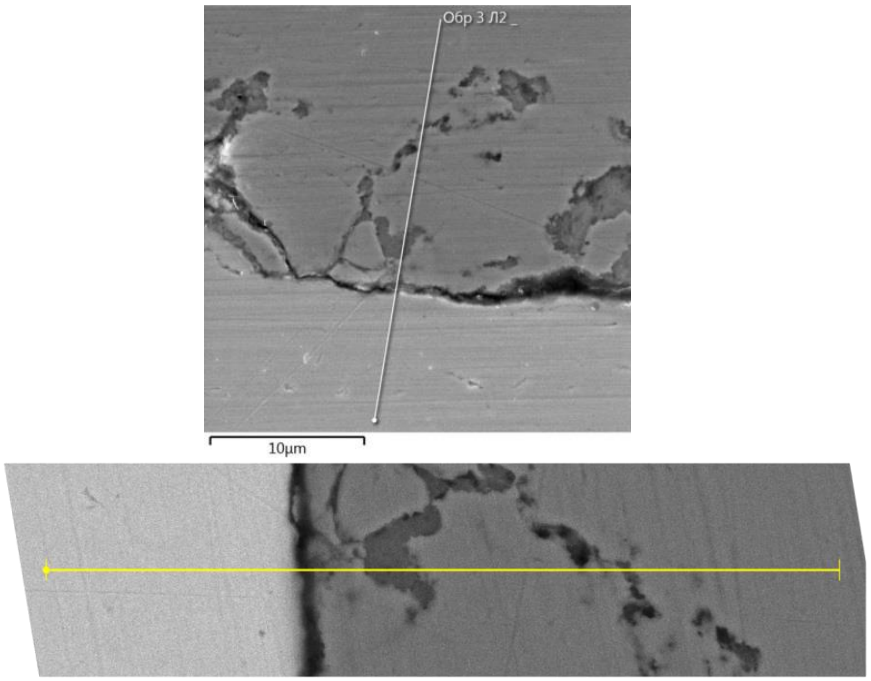


Рисунок 18 – Электронно-микроскопическое изображение структуры границы раздела Cu-Ag композита после одного прохода РКУП без УЗК

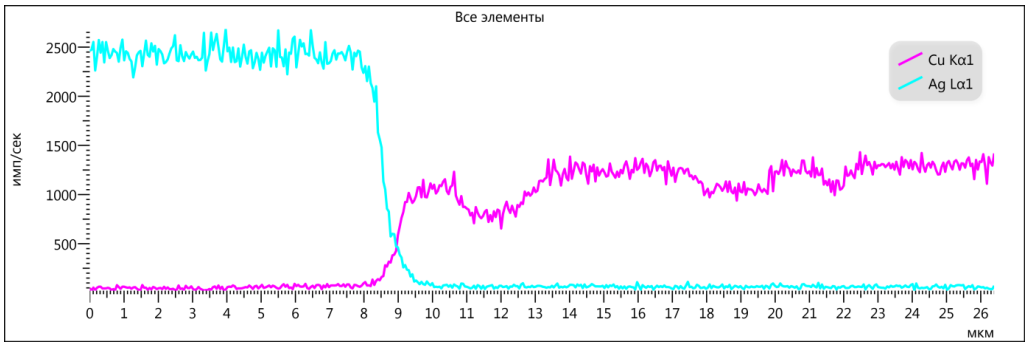
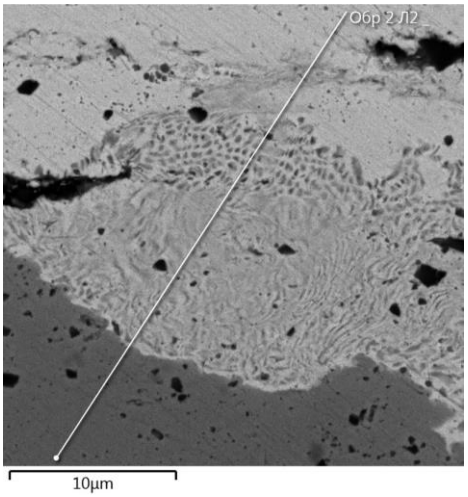


Рисунок 19 – Профиль распределения химических элементов на границе раздела Cu-Ag композита после одного прохода РКУП без УЗК (точки на кривых соответствуют линии спектрального анализа на рисунке 18)



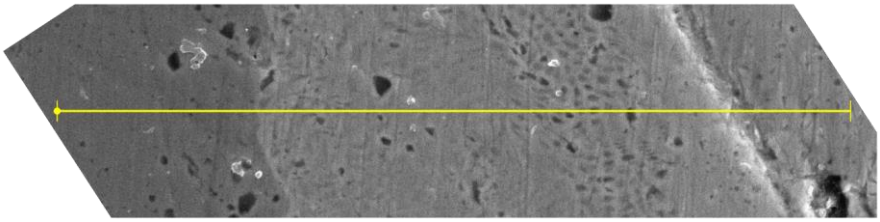


Рисунок 20 – Электронно-микроскопическое изображение структуры границы раздела Cu-Ag композита после одного прохода РКУП с УЗК

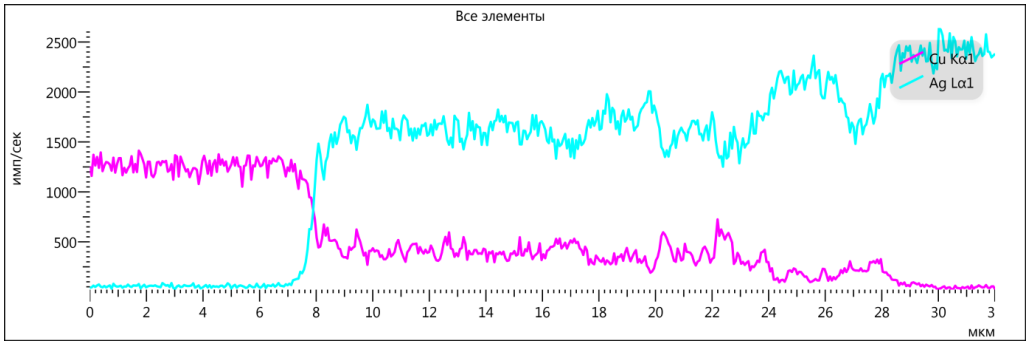


Рисунок 21 – Профиль распределения химических элементов на границе раздела Cu-Ag композита после одного прохода РКУП с УЗК (точки на кривых соответствуют линии спектрального анализа на рисунке 20)

Элементный состав фаз подтвержден посредством картирования (рис. 22-24).

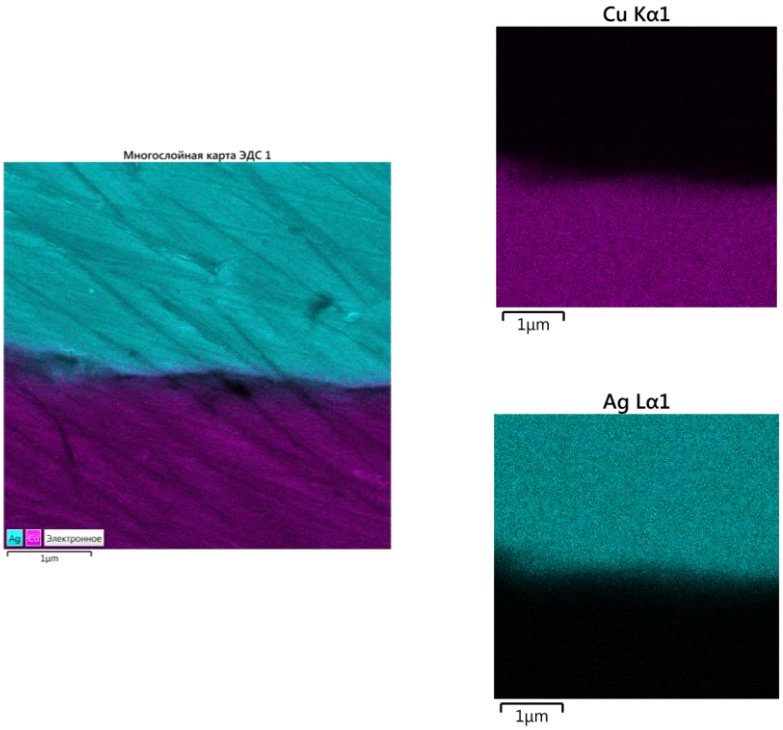


Рисунок 22 – Распределение меди и серебра на границе радела Cu-Ag исходного композита

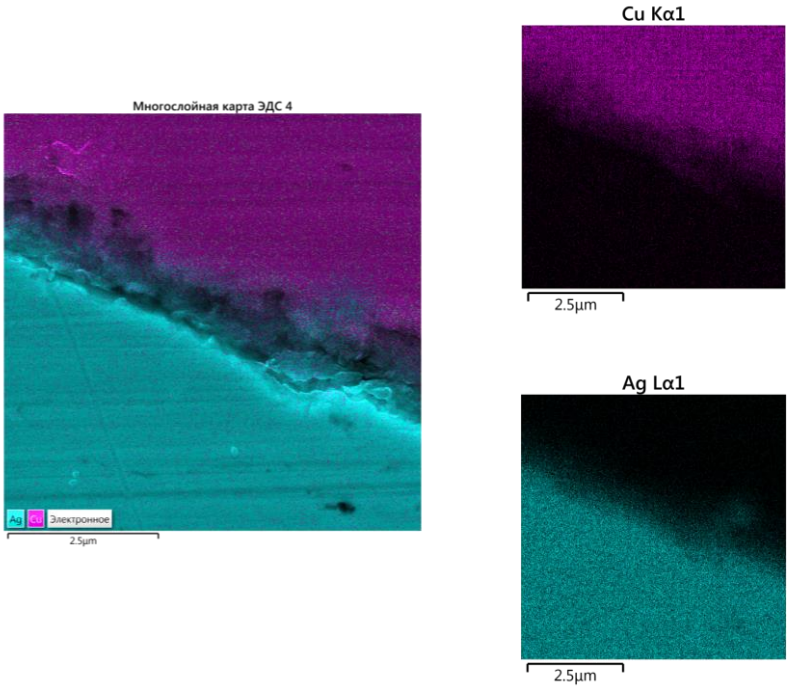


Рисунок 23 – Распределение меди и серебра на границе радела Cu-Ag композита после одного прохода РКУП без УЗК

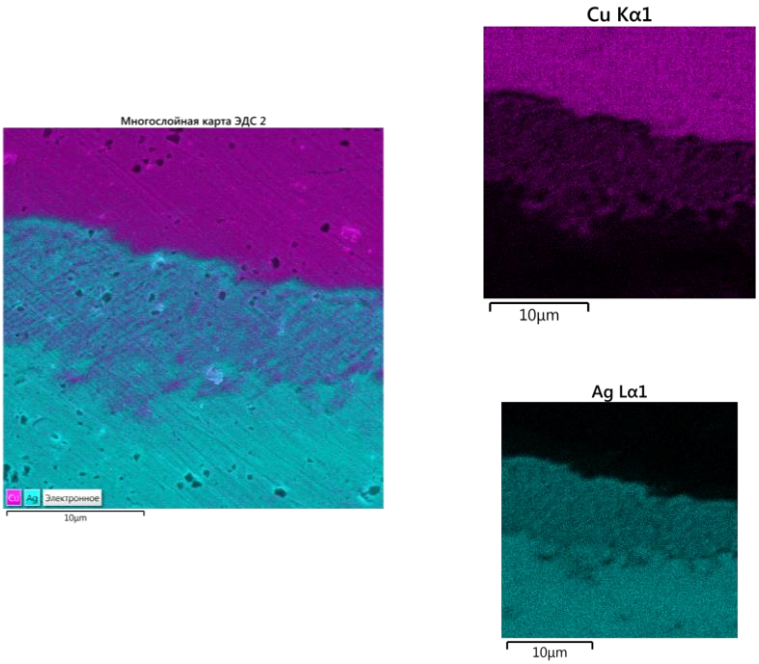


Рисунок 24 – Распределение меди и серебра на границе радела Cu-Ag композита после одного прохода РКУП с УЗК

Спектральный микроанализ подтверждает, что в исходном образце композита наблюдается четкая зона раздела фаз (Cu,Ag). При этом присутствует область обогащенная Cu и Ag составляющая менее 0,7 мкм (рис. 17). В композите после одного прохода РКУП без УЗК происходит расслоения в зоне меди. Область диффузии по длине продольного среза неравномерная и составляет от 1 до 4 мкм (рис. 19). В композите после одного прохода РКУП с УЗК область диффузии равномерна, не наблюдается расслоения химических элементов по длине продольного среза. Ширина диффузионного слоя составляет до 20 мкм (рис. 21).

Заключение.

Результаты проведенных исследований показали, что применение ультразвуковых колебаний при равноканальном угловом прессовании цинка, алюминиевого сплава А7 и композита Cu-Ag приводит к существенному, более чем в 1,5 раза снижению усилия прессования, что объясняется снижением сил трения за счет возбуждения продольных УЗК непосредственно в матрице-волноводе. В диапазоне скоростей прессования от 4 до 10 мм/с величина усилия прессования остается неизменной. Помимо снижения усилия прессования, применение УЗК при РКУП является эффективным методом модификации микроструктуры металлических материалов. Наблюдается значительное измельчение зерен и изменение их кристаллографической ориентировки, что обуславливает повышение механических свойств деформированного металла. Кроме того, при РКУП биметалла ультразвуковые колебания приводят к увеличению диффузионного слоя между разнородными металлами (Cu-Ag).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994. 231 с.

2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007. 397 с.

3. Agarwal K.M., Tyagi R.K., Choubey V., Saxena K.K. Mechanical behaviour of Aluminium Alloy AA6063 processed through ECAP with optimum die design parameters // Advances in Materials and Processing Technologies, 2022.- vol.2. - pp. 1901–1915.

4. Северденко В.П., Клубович В.В., Степаненко А.В. Ультразвук и пластичность. Минск: Наука и техника. 1976. 446 с.

5. Клубович В.В., Рубаник В.В., Царенко Ю.В. Ультразвук в технологии производства композиционных кабелей. Минск: Беларуская навука, 2012. 294 с.

6. Langenecker B. Effects of ultrasound on deformation characteristics of metals // IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics, 1966, vol. 13, no. 1, pp. 1–8. DOI: 10.1109/T-SU.1966.29367.

7. Hung J-C, Tsai Y-C, Hung C (2007) Frictional effect of ultrasonicibration on upsetting. Ultrasonics 46(3):277–284

8. Kumar V.C., Hutchings I.M. Reduction of the sliding friction of metals by the application of longitudinal or transverse ultrasonic vibration / // Tribology International. 2004. №. 37. P. 833-840.

9. Gudimetla K, Kumar R, Ravisankar S, Prathipati P. Consolidation of commercial pure aluminum particles by hot ECAP // Materials Science and Engineering. 2018. P 1-6.

10. Ahmadi F., Farzin M. Finite element analysis of ultrasonic-assisted equal channel angular pressing // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2013, vol. 16, pp. 249–255. DOI: 10.1177/0954406213514961.

11. Djavanroodi F., Ahmadian H., Naseri R., Koohkan K., Ebrahimi M. Experimental investigation of ultrasonic assisted equal channel angular pressing process // Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 249–255. DOI: 10.1016/j.acme.2015.10.001.

12. Shao Guangda, Li Hongwei, Zhan Mei. A review on ultrasonic-assisted forming: mechanism, model, and process // Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2021, vol. 34, article number 99. DOI: 10.1186/s10033-021-00612-0.

13. Bagherzadeh S., Abrinia K., Han Qingyou. Analysis of plastic deformation behavior of ultrafine-grained aluminum processed by the newly developed ultrasonic vibration enhanced ECAP: Simulation and experiments // Journal of Manufacturing Processes, 2020, vol. 50, pp. 485–497. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.01.010.

14. Wu Bo, Lu Jianxun, Wu Zhaozhi, Wu Xiaoyu, Lou Yan, Ruan Shuangchen. Mechanical Properties and Microstructure of AZ31 Magnesium Alloy Processed by Intermittent Ultrasonic-Assisted Equal Channel Angular Pressing // Journal of Materials

Engineering and Performance, 2021, no. 30(1), pp. 346–356. DOI: 10.1007/s11665-020-05389-2.

15. Ahmadi, F., Farzin, M., Meratian, M. et al. Improvement of ECAP process by imposing ultrasonic vibrations. Int J Adv Manuf Technol 79, 503–512 (2015). https://doi.org/10.1007/s00170-015-6848-1

16. Liu Y, Suslov S, Han Q, Hua L, Xu C (2013) Comparison betweenltrasonic vibration-assisted upsetting and conventional upsetting.etall Mater Trans A 44(7):3232–3244

17. Патент BY 24704, МПК B21J 5/00 (2006.01). Пресс для равноканального углового прессования : № a 20230216 : заявлено 08.09.2023 : опубл. 05.10.2025 / Рубаник В.В., Рубаник В.В. (мл.), Ломач М.С., Луцко В.Ф.; заявитель Ин-т техн. акустики НАН Беларуси. – URL: https://search.ncip.by/database/?page=3&target=44066 (дата обращения: 09.01.2025).

18. Полезная модель BY 13457, МПК B21D 25/02 (2006.01), B21D 25/00 (2006.01). Пресс для равноканального углового прессования : № u 20230183 : заявлено 08.09.2023 : опубл. 20.04.2024 / Рубаник В.В., Рубаник В.В. (мл.), Ломач М.С., Луцко В.Ф. ; заявитель Ин-т техн. акустики НАН Беларуси. – 6 с.

19. Интенсификация процесса равноканального углового прессования с помощью ультразвуковых колебаний / В. В. Рубаник [и др.] // Frontier Materials & Technologies. – 2024. – № 4. – С.73-85.

20. Рубаник, В.В. Равноканальное угловое прессование при ультразвуковом воздействии / В.В. Рубаник, М.С. Ломач, В.В. Рубаник мл., С.В. Гусакова // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сборник научных трудов. В 2 кн.; ред.: В.Г. Залесский (гл. ред.) и др. Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2025. – Кн. 2 Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. – С. 248-260.

REFERENCES

1. Segal V.M., Reznikov V.I., Kopylov V.I. Processy plasticheskogo strukturoobrazovaniya metallov. Minsk: Nauka i tekhnika, 1994. 231 s. (in Russian).

2. .Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. Ob"emnye nanostrukturnye materialy: poluchenie, struktura i svojstva. M.: Akademkniga, 2007. 397 s.(in Russian).

3. Agarwal K.M., Tyagi R.K., Choubey V., Saxena K.K. Mechanical behaviour of Aluminium Alloy AA6063 processed through ECAP with optimum die design parameters // Advances in Materials and Processing Technologies, 2022.- vol.2. - pp. 1901–1915.

4. Severdenko V.P., Klubovich V.V., Stepanenko A.V. Ul'trazvuk i plastichnost'. Minsk: Nauka i tekhnika. 1976. 446 s.(in Russian).

5. Klubovich V.V., Rubanik V.V., Carenko YU.V. Ul'trazvuk v tekhnologii proizvodstva kompozicionnyh kabelej. Minsk: Belaruskaya navuka, 2012. 294 s. (in Russian).

6. Langenecker B. Effects of ultrasound on deformation characteristics of metals // IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics, 1966, vol. 13, no. 1, pp. 1–8. DOI: 10.1109/T-SU.1966.29367.

7. Hung J-C, Tsai Y-C, Hung C (2007) Frictional effect of ultrasonicibration on upsetting. Ultrasonics 46(3):277–284

8. Kumar V.C., Hutchings I.M. Reduction of the sliding friction of metals by the application of longitudinal or transverse ultrasonic vibration / // Tribology International. 2004. №. 37. R. 833-840.

9. Gudimetla K, Kumar R, Ravisankar S, Prathipati P. Consolidation of commercial pure aluminum particles by hot ECAP // Materials Science and Engineering. 2018. R 1-6.

10. Ahmadi F., Farzin M. Finite element analysis of ultrasonic-assisted equal channel angular pressing // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2013, vol. 16, pp. 249–255. DOI: 10.1177/0954406213514961.

11. Djavanroodi F., Ahmadian H., Naseri R., Koohkan K., Ebrahimi M. Experimental investigation of ultrasonic assisted equal channel angular pressing process // Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 249–255. DOI: 10.1016/j.acme.2015.10.001.

12. Shao Guangda, Li Hongwei, Zhan Mei. A review on ultrasonic-assisted forming: mechanism, model, and process // Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2021, vol. 34, article number 99. DOI: 10.1186/s10033-021-00612-0.

13. Bagherzadeh S., Abrinia K., Han Qingyou. Analysis of plastic deformation behavior of ultrafine-grained aluminum processed by the newly developed ultrasonic vibration enhanced ECAP: Simulation and experiments // Journal of Manufacturing Processes, 2020, vol. 50, pp. 485–497. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.01.010.

14. Wu Bo, Lu Jianxun, Wu Zhaozhi, Wu Xiaoyu, Lou Yan, Ruan Shuangchen. Mechanical Properties and Microstructure of AZ31 Magnesium Alloy Processed by Intermittent Ultrasonic-Assisted Equal Channel Angular Pressing // Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, no. 30(1), pp. 346–356. DOI: 10.1007/s11665-020-05389-2.

15. Ahmadi, F., Farzin, M., Meratian, M. et al. Improvement of ECAP process by imposing ultrasonic vibrations. Int J Adv Manuf Technol 79, 503–512 (2015). https://doi.org/10.1007/s00170-015-6848-1

16. Liu Y, Suslov S, Han Q, Hua L, Xu C (2013) Comparison betweenltrasonic vibration-assisted upsetting and conventional upsetting.etall Mater Trans A 44(7):3232–3244

17. Patent BY 24704, MPK B21J 5/00 (2006.01). Press dlya ravnokanal'nogo uglovogo pressovaniya : № a 20230216 : zayavleno 08.09.2023 : opubl. 05.10.2025 / Rubanik V.V., Rubanik V.V. (ml.), Lomach M.S., Lucko V.F.; zayavitel' In-t tekhn. akustiki NAN Belarusi. – URL: https://search.ncip.by/database/?page=3&target=44066 (data obrashcheniya: 09.01.2025).(in Russian).

18. Poleznaya model' BY 13457, MPK B21D 25/02 (2006.01), B21D 25/00 (2006.01). Press dlya ravnokanal'nogo uglovogo pressovaniya : № u 20230183 : zayavleno 08.09.2023 : opubl. 20.04.2024 / Rubanik V.V., Rubanik V.V. (ml.), Lomach M.S., Lucko V.F. ; zayavitel' In-t tekhn. akustiki NAN Belarusi. – 6 s.(in Russian).

19. Intensifikaciya processa ravnokanal'nogo uglovogo pressovaniya s pomoshch'yu ul'trazvukovyh kolebanij / V. V. Rubanik [i dr.] // Frontier Materials & Technologies. – 2024. – № 4. – S.73-85.(in Russian).

20. Rubanik, V.V. Ravnokanal'noe uglovoe pressovanie pri ul'trazvukovom vozdejstvii / V.V. Rubanik, M.S. Lomach, V.V. Rubanik ml., S.V. Gusakova // Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: sbornik nauchnyh trudov. V 2 kn.; red.: V.G. Zalesskij (gl. red.) i dr. Minsk: FTI NAN Belarusi, 2025. – Kn. 2 Tekhnologii i oborudovanie mekhanicheskoj i fiziko-tekhnicheskoj obrabotki. – S. 248-260. (in Russian).

Глава поступила в редакцию 28.04.2026

Глава 39 ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭВОЛЮЦИЮ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛОВ

Короткевич С.В.[1*], Грунтович Н.В.[2], Плескачевский Ю.М.[3]
[1]РУП «Минскэнерго», Минск, Беларусь
[2] ГИПК «ГАЗ–ИНСТИТУТ», Гомель, Беларусь
[3]Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь
**korotkevichsv1968@gmail.com*

Исследовано влияние физико-химических свойств среды на механизмы разрушения поверхностного слоя металлов. Установлена взаимосвязь микроструктуры поверхностного слоя никеля, толщины и вида адсорбции граничного смазочного слоя с лепестково-послойным механизмом разрушения. Осуществлена количественная оценка энтропии при эволюции структуры поверхности никеля. Показано, что разрушение является составной частью эволюции поверхности металлов в соответствии с принципом наименьшего действия (ПНД).

Ключевые слова: принцип наименьшего действия, энергетическая выгодность, внешняя среда, дислокации, напряжения, закономерности кинетики, энтропия, разрушение.

EFFECT OF EXTERNAL ENVIRONMENT AND SURFACTANTS ON THE FORMATION OF MICROSTRUCTURE, PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES, AND EVOLUTION OF THE SURFACE LAYER OF METALS

Korotkevich S.V.[1]*, Gruntovich N.V.[2], Pleskachevsky Yu.M.[3]
[1]RUE "Minskenergo", Minsk, Belarus
[2]GIPK "GAS-INSTITUTE" GOMEL", Gomel, Belarus
[3]Belarusian State University of Transport, Gomel, Belarus
**korotkevichsv1968@gmail.com*

The influence of the physicochemical properties of the environment on the mechanisms of destruction of the surface layer of metals has been studied. The relationship between the microstructure of the surface layer of nickel, the thickness and type of adsorption of the boundary lubricating layer with the petal-layer mechanism of destruction has been established. A quantitative assessment of the entropy during the evolution of the nickel surface structure was carried out. It is shown that destruction is an integral part of the evolution of the metal surface in accordance with the principle of least action (PLA).

Keywords: principle of least action, energy profitability, environment, dislocations, stresses, laws of kinetics, entropy, destruction.

Введение. В соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна физическая система, находящаяся под внешним воздействием, стремится противостоять этому воздействию [1, 2] и в соответствии со вторым законом термодинамики занять положение, которому соответствует минимальная энергия [3]. Второй закон термодинамики не отвечает на вопрос, как она это делает? Физическая система ищет каналы и механизмы релаксации энергии в соответствии с принципом наименьшего действия (ПНД). Одним из таких механизмов является снижение поверхностной энергии металлов в результате адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащихся в средах. В статьях Ребиндера и Щукина убедительно показано влияние ПАВ на прочностные свойства металлов [4–6]. В обзоре [7] показаны механизмы влияния среды и состояния поверхности металлов на их пластическую деформацию. В главе приводятся результаты модельных исследований действия

среды (хлорсодержащих соединений) на поверхность металлов с гексагональной кубической кристаллической решёткой (ГЦК) и объёмно- центрированной кубической кристаллической решёткой (ОЦК). Приводятся конкретные примеры отклика прочностных свойств металлов на состав и характеристики внешней среды. Остаётся открытым вопрос о влиянии физико-химических свойств среды на облегчённый выход дислокаций на поверхность металлов и формирование ступенек, обуславливающих разделение сопряжённых поверхностей и увеличение значений контактного сопротивления. Описываются возможные механизмы разрушения поверхностного слоя металлов, а затем и всего металлического изделия в объёме.

Целью работы является установление влияния действия ПАВ, содержащихся во внешней среде, на прочностные свойства металлов и механизмы их разрушения в соответствии с принципом наименьшего действия (ПНД). Определение принципа наименьшего действия (ПНД) – минимум совершения работы системой во времени (действие – Дж·с) в ответ на внешнее воздействие.

Методическое и техническое обеспечение исследований. Кинетика упрочнения и разрушения поверхности металлов исследовалась с использованием метода ФМР при частоте внешнего электромагнитного поля ν = 9600 МГц, электронной просвечивающей микроскопии, рентгеноструктурного и металлографического анализа, электронография средних и малых энергий и др. [8]. Электронно-микроскопические исследования никеля осуществляли на микроскопе ЭВМ-100АК и Hitachi H-800 методом тонких фольг «на просвет». Фольги получали путём одностороннего электролитического утончения дисков с противоположной стороны от поверхности трения на установке струйного полирования, оснащённой чувствительным фотодиодным мостом, позволяющим контролировать прозрачность участков на глубине ≈ 0,1 мкм от поверхности трибонагружения. Исследование кинетики изнашивания поверхностных слоев при трибонагружении проводилось с использованием электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ИК спектрометра Фурье.

Испытание на трение проводили на машине типа АЕ-5 с прецизионной установкой плоскости контактирования [8] и на четырёхшариковой машине. Трибонагружение скольжения пары никель–молибден (Ni-Mo) осуществляли, в основном, в смазке ЦИАТИМ-201 при номинальном контактном давлении ≈ 84 и ≈ 168 кПа и линейной скорости ≈ 0,5 м/с. Испытания проводились на машине типа АЕ-5 с точной установкой площади контактирования.

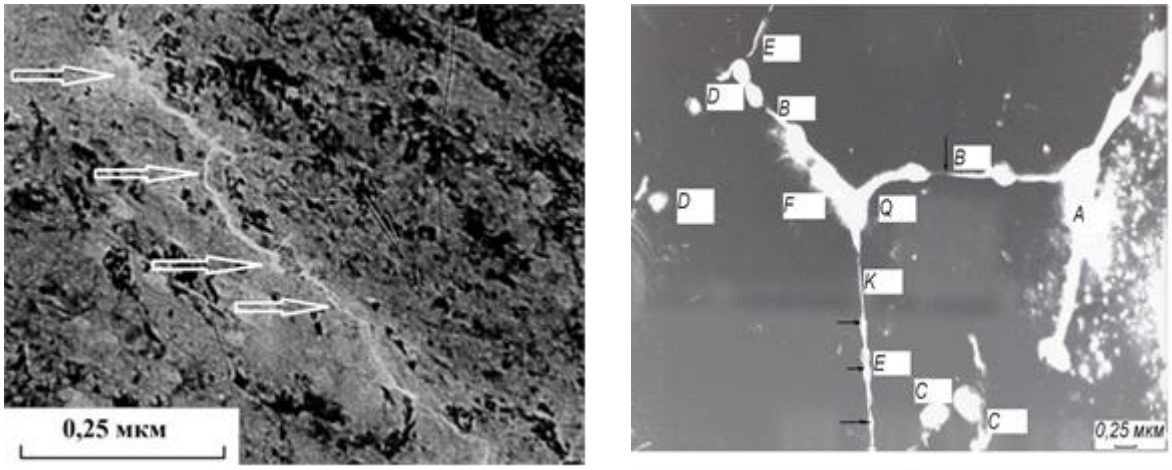
Из фольги никеля чистотой 99,99 %, получаемой электронно-лучевой плавкой, электроискровым методом вырезали диски 5х0,5 мм^2. Перед испытанием на трение, образцы электролитически полировали и отжигали в вакууме 0,133 мПа при 973 К [8].

Результаты экспериментов и их обсуждение.

Взаимосвязь микроструктурных критериев разрушения поверхности никеля и физико-химических свойств среды при трибонагружении. Металлические поверхности, подвергаясь различным физико-химическим воздействиям среды, могут охрупчиваться при адсорбции её атомов и молекул из-за уменьшения прочности атомных связей в областях концентраций упругих напряжений «дислокационных скоплений» в вершинах микротрещин [9]. Наличие поверхностных дефектов в присутствии жидкой среды обеспечивает пространственное растяжение материала поверхностного слоя, оказывающее заметное влияние на переход вязкого разрушения в хрупкое [10]. Поэтому актуальным и востребованным является изучение взаимосвязи кинетики микроструктурных процессов упрочнения и разрушения поверхностного слоя никеля и физико-химических свойств смазочной среды (ЦИАТИМ - 201). Внутренний эффект Ребиндера состоит в диффузии атомов ПАВ в глубь металла, адсорбция их в порах и микротрещинах с последующим расклинивающим действием приводящим к разрушению [5–7].

Формирование структуры поверхностного слоя металла будет протекать в условиях интенсивного деформирования, что обуславливает сложнонапряженное состояние подповерхностного объема, предопределяющее в нем трещинообразование и последующее разрушение [11]. В результате сильного локализованного сдвига в

головной части этих скоплений и охрупчивания материала, обусловленного уменьшением энергии поверхностных связей в присутствии жидкой смазочной среды, образуются мелкие микротрещины с характерными размерами ≈ 0,01 ÷ 0,10 мкм [12]. Микротрещины движутся в поле приложенных напряжений и сливаются, образуя элементы разрушения (рис. 1, а, стрелки). Раскрытию и движению микротрещин способствуют сопутствующие факторы фрикционного нагружения, являющиеся активационными механизмами разрушения: расклинивающее действие молекул смазочной среды в вершинах микротрещин, влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на снижение скалывающих напряжений и снижения предела текучести, коррозионное растрескивание [9, 10]. Со временем трибонагружения границы мелких блоков становятся более отчетливыми, а количество дислокационных кластеров с высокой плотностью дислокаций ($\rho = 10^{16}$ м$^{-2}$) возрастает. Наблюдается развитие элементов зонного расслоения в виде пластинчатой структуры и пор (рис. 1, б, стрелки) [12].



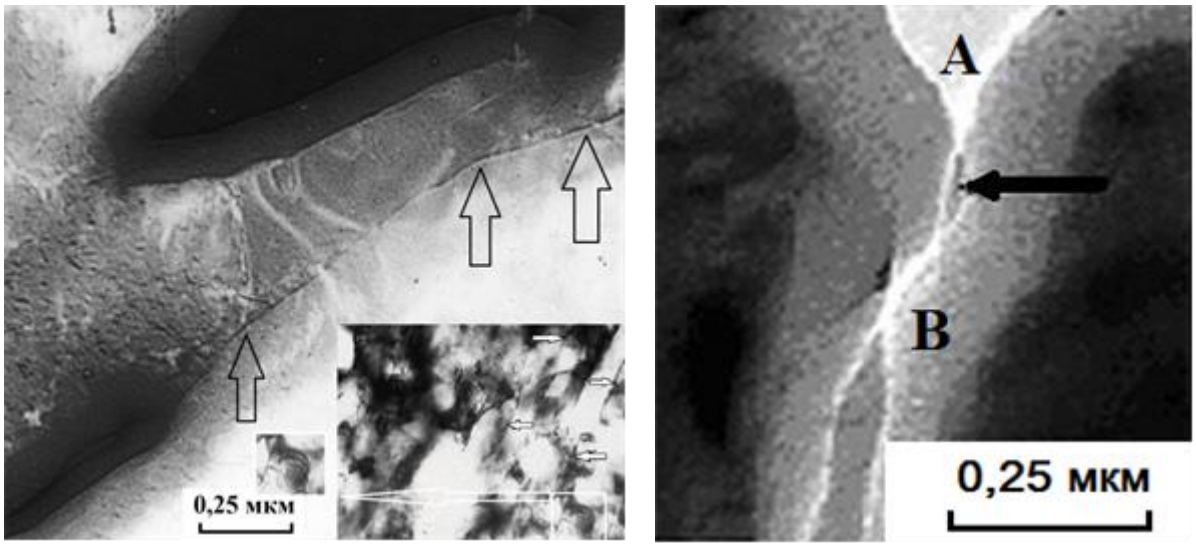
а) б)

Рисунок 1 – Микроструктура поверхностного слоя: а) коррозионное растрескивание под напряжением; б) образование микропор в пластинчатой структуре при времени трибонагружения (t) – t = 9,2 кс

Отметим наиболее значимые механизмы разрушения поверхности, связанные с влиянием среды.

1. Дислокационная структура приповерхностных объемов оказывает влияние на прохождение процессов адсорбции и коррозии под напряжением. Причиной этого процесса является повышенный химический потенциал напряженных областей в местах подповерхностных скоплений дислокаций. Существенное влияние кинетики поверхностных процессов связано с адсорбционным облегчением пластической деформации и снижением прочности поверхностного слоя, согласно эффекта П. А. Ребиндера [4]. Действие органических ПАВ в этом случае обусловлено облегчением выхода дислокаций на поверхность ввиду понижения поверхностного натяжения [5]. Это приводит к снижению количества дислокаций в подповерхностном слое металла. Этот процесс обуславливает уменьшение предела текучести и повышение пластичности материала у поверхности.

Наличие дефектов упаковки (рис. 2, а, стрелка, вставка) обуславливает дальнейшую кинетику микроструктурных преобразований и определяет формирование магистральных трещин вдоль границ зонного расслоения материала (рис. 2, а). Хрупкое разрушение посредством скола представлено на рис. 2, а, б, стрелки [12]. На рис. 2, б показано, как трещина из глубины металла выходит на поверхность в т. А, где т. А углубление (интрузия), которое сформировано либо очагом локальной коррозии, либо при изначальной обработке поверхности никеля шлифованием и т.д.



а) б)

Рисунок 2 – Формирование трещин: а) формирование магистральных трещин сколом вдоль границ зонного расслоения материала; б) – объединение внутренней трещины (В) с интрузией на поверхности (А)

Оценим максимальное растягивающее напряжение у вершины трещины (рис. 1, б поз. В; рис. 2, б, поз. В), необходимое для ее продвижения с учетом радиуса её закругления по формуле [13]:

$$\sigma = (E\rho\gamma/\ 4l)^{1/2}, \quad (1)$$

где σ – напряжение, действующее на связи материала в вершине трещины; ρ = *R*/*a* – безразмерная величина, связанная с пластическим затуплением вершины трещины, здесь *R* – радиус острия, *a* – постоянная решетки; *l* – длина трещины; γ – поверхностная энергия скола никеля.

В таблице приведены оценки максимальных растягивающих напряжений у вершин трещин и пор с учётом реального радиуса их закругления по известной формуле (1).

Таблица 1 – Значения напряжений микротрещин и пор

№ n/n	Позиция дефекта на рисунке	Вид дефекта	Значение напряжения, Па	Характерный размер(длина/ширина), нм	Радиус закруглени, нм
1	Рис. 2, б (стрелка)	Микро-трещина	$0{,}8 \cdot 10^9$	1370/90	10
2	Рис. 1, поз. В, стрелка	Микро-трещина	$4{,}8 \cdot 10^9$	135/63	19
3	Рис. 1, поз. D	Пора	$1{,}9 \cdot 10^8$	18,5	18,5
4	Рис. 1, поз. В, С	Пора	$0{,}8 \cdot 10^8$	46	46
5	Рис. 1, поз. А	Пора	$0{,}4 \cdot 10^8$	93	93

Отметим наиболее значимые механизмы разрушения поверхности металлов, связанные с влиянием внешней среды.

1. Дислокационная структура приповерхностных объемов оказывает влияние на прохождение процессов адсорбции и коррозии под напряжением. Причиной этого процесса является повышенный химический потенциал напряженных областей в местах подповерхностных скоплений дислокаций и облегчение пластической деформации и снижением прочности поверхностного слоя, согласно эффекта П. А. Ребиндера [5]. Это приводит к снижению скоплений дислокаций в поверхностном слое и облегчением процесса транспорта их от внутренних источников. Этот процесс

обуславливает уменьшение предела текучести и повышение пластичности материала у поверхности. Адсорбция полярных молекул ПАВ, также, устраняет упрочняющее действие оксидных пленок в поверхностном слое металла. Оба механизма, как коррозия под напряжением, так и адсорбция тесно связаны, причем коррозионным процессам всегда предшествует адсорбция.

2. Окисление является одним из важных факторов трещинообразования в приповерхностном слое, особенно – в интрузиях активных полос скольжения, так как снижается поверхностная энергия [9–11]. В этом случае оксидные пленки на поверхности интрузий являются эффективными барьерами для движущихся дислокаций, скопления которых формируют микротрещины по модели Зинера-Стро [13], соединяющиеся со слабыми местами интрузий, вероятнее всего, у их вершин, где коэффициент концентрации напряжений наиболее высок и достигает нескольких десятков (~50). Этот параметр зависит от радиуса закругления острия интрузии и подповерхностной трещины.

3. При действии усталостных нагрузок и неконсервативного восхождения дислокаций в соседние плоскости скольжения при циклических нагрузках возможно образование нарушений сплошности типа скрытых трещин у вершин интрузий [14] (рисунок 2, б, стрелка).

4. При фрикционном нагружении поверхностей возможен четвертый механизм разрушения поверхностного слоя, связанный с внутренним его окислением в присутствии смазочной среды.

Адсорбция ПАВ смазочной среды, кислорода и водорода приводит к затягиванию адсорбированных атомов и молекул по линии скольжения дислокаций. В результате протекания этого процесса по активным полосам скольжения появляется склонность к охрупчиванию, самопроизвольному диспергированию и появлению водородной хрупкости.

Процесс диффузии вдоль заданного направления описывается первым законом Фика [15]:

$$J = -\frac{D \cdot dC}{dx}, \qquad (2)$$

где J – диффузионный поток (количество вещества, прошедшее через единицу площади в единицу времени); D – коэффициент диффузии; dC/dx – градиент концентрации в направлении диффузии (оси x). Значения потока дефектов и объяснение механизма изменения его направления приведены в работе [16].

Ввиду повышения фрагментируемости и рыхлости кристаллической решётки (рис. 3) с течением времени фрикционного нагружения естественно предположить, что проникновение атомов кислорода, водорода и ПАВ будет увеличиваться.

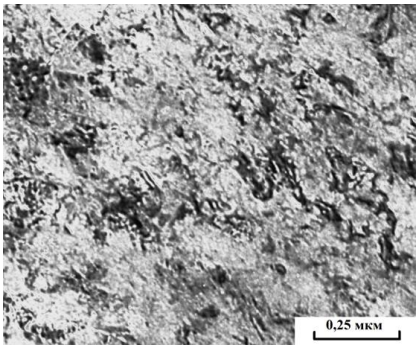


Рисунок 3 – Фрагментирование и разрыхление поверхностного слоя (t = 150 кс)

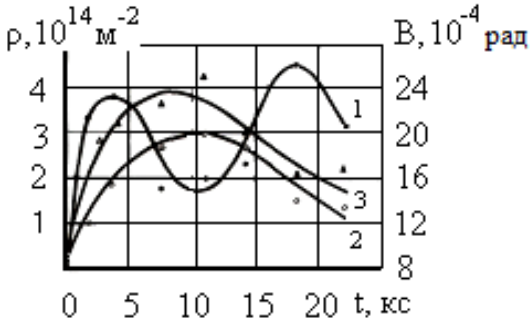
Скорость диффузионного перемещения точечных дефектов вдоль оси дислокации может на несколько порядков превышать коэффициент объёмной диффузии (D). Согласно [13] глубина проникновения атомов кислорода внутрь активных полос скольжения составляет ≈ 100 нм. В результате действия

перечисленных механизмов в поверхностном слое формируются внутренние очаги разрыхления и расклинивания кристаллической решетки, стимулирующие склонность её к охрупчиванию (рис. 3) [12]. В результате действия этих факторов, ввиду понижения поверхностного натяжения внутри поверхностного объема, облегчается образование и развитие поверхностных и внутренних микротрещин согласно внутреннему эффекту Ребиндера [17].

Взаимосвязь микроструктуры поверхностного слоя никеля, толщины и вида адсорбции граничного смазочного слоя с лепестково-послойным механизмом разрушения. Использование метода электрофизического зондирования позволяет анализировать прочностные свойства металлов в случае сухого контакта и несущую способность ГСС на поверхности металлов при изменении нагрузочно-скоростных режимов трибонагружения. Применение метода ФМР позволяет исследовать кинетику упрочнения и разрушения поверхностных слоёв ферромагнетиков глубиной до ≈ 1 мкм. Поэтому актуально изучение процессов, протекающих над и под поверхностью металла и установление их взаимосвязи. С целью установления влияния присадки или наполнителя на длительность цикла изменения прочностных свойств поверхностного слоя никеля использовался политрифторхлорэтилен (3 масс. % Фт-3). Необходимо установить взаимосвязь толщины и вида адсорбции молекул смазочного слоя с механизмом их разрушения.

Модельные исследования кинетики упрочнения и разрушения поверхности никеля проводили методом ферромагнитного резонанса (ФМР) и рентгеноструктурного анализа. Установлено увеличение периода циклов прочностных характеристик при трибонагружении в композиционных смазках с полимерными (Фт-3) присадками и наполнителями. Так, внесение в ЦИАТИМ-201 оптимальной добавки фторопласта (3 масс. % Фт-3) приводит к существенным изменениям процессов пластической деформации поверхностного слоя (рис. 4.). Как видно из хода кривой 2 (рис 4.), длительность цикла изменения прочностных свойств увеличивается примерно в 4 раза по сравнению с трением в смазке ЦИАТИМ-201 [18]. Наблюдаемый эффект связан с физической адсорбцией молекул политрихлорэтилена к поверхности металла с последующим переходом к хемосорбции под действием нагрузочно-скоростных факторов. Физическая система, а именно, ГСС в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна стремится противостоять внешнему нагрузочно-скоростному воздействию путём перехода к хемосорбции. Формируется демпферный, защитный слой, обладающий более высокими прочностными свойствами. В соответствии со вторым законом термодинамики ГСС стремится перейти в состояние с наименьшей энергией. Последнее реализуется в соответствии с энергетической выгодностью или в более широком понимании принципом наименьшего действия (ПНД).

Формирование хемосорбированного слоя приводит к уменьшению силы трения и, соответственно, сдвиговых деформаций.



1 – изменение ρ при трибонагружении в среде ЦИАТИМ-201; 2, 3 – изменение ρ и В соответственно при трении в среде ЦИАТИМ-201+3 мас. % фторопласта-3 (Фт-3)

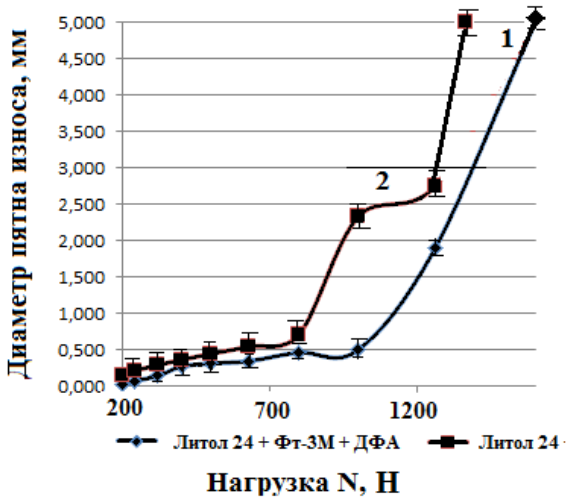
Рисунок 4 – Зависимость плотности дислокаций ρ и уширения линий рентгенограмм (В) от времени испытания (t)

Результаты испытаний в центре сертифицированных испытаний при УО «БНТУ» приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Оценка противоизносных свойств смазочных композиций в течение 3600 с (1 час) при нагрузках 200 и 400 Н

Диаметр пятна износа Литол – 24 при осевой нагрузке 200 Н и температуре (20 °С), мм	Диаметр пятна износа Литол – 24 + 3 масс. % ФТ-3М + 1 мас. % ДФА при осевой нагрузке 200 Н и температуре (20 °С), мм	Диаметр пятна износа Литол – 24 при осевой нагрузке 400 Н и температуре (20 °С), мм	Диаметр пятна износа Литол-24 + 3 масс. % ФТ-3М + 1 масс. % ДФА при осевой нагрузке 400 Н и температуре (20 °С), мм
0,678	0,461	0,732	0,642

В результате длительных испытаний на четырёхшариковой машине трения экспериментально установлено, что введение присадок 3 масс. % ФТ-3М + 1 масс. % ДФА при нагрузке 200 Н приводит к снижению диаметра пятна износа в 1,5 раза, а при нагрузке 400 Н – в 1,14 раза. В соответствии с ГОСТ 9490-75 оценка противозадирных свойств смазочных композиций осуществляется по индексу задира ($И_з$). Отношение индекса задира разработанной смазочной композиции с добавкой присадок к индексу задира базовой смазочной композиции Литол-24 равно 2,3 [17]. Разработанная смазочная композиция наиболее эффективно работает в области средних и относительно высоких нагрузок (рис. 5).



1 – Литол-24+3 мас.% Фт-3М +1 мас.% ДФА; 2 – Литол-24

Рисунок 5 – Зависимость диаметра пятна износа от нагрузки для смазочных сред

Сформированный хемосорбированный слой обладает высокими прочностными свойствами и выдерживает давления до ≈ 2 ГПа, что обусловлено высокой адсорбционной способностью атомов хлора. Таким образом, можно констатировать, что между физико-химическими изменениями в смазке и дислокационной структурой поверхностных слоев существует взаимосвязь, выражающаяся в следующем:

формируемая при трибонагружении дислокационная структура поверхностных слоев влияет на процессы полимеризации и комплексообразования в ГСС;

комплексообразование в смазочной среде приводит к формированию прочносвязанного с поверхностью хемосорбированного смазочного слоя с высокими антифрикционными и демпферными свойствами, что приводит к снижению величины амплитуды уширения линии ферромагнитного резонанса или критического значения плотности дислокаций, при котором начинается разупрочнение поверхностного слоя металла. Увеличение скорости упрочнения при трибонагружении поверхностного слоя

металла определяет снижение временного периода цикла изменения прочностных свойств, а физико-химическая природа среды и её адсорбционная способность определяют прочностные свойства сформировавшегося ГСС и критическое значение плотности дислокаций, при котором начинается разупрочнение поверхностного слоя металла. Полученные результаты полностью согласуются с результатами работ [8, 19].

При фрикционном взаимодействии материал подвержен как сдвиговым, так и знакопеременным нагрузкам, под влиянием которых в приповерхностных объемах формируется ячеистая дислокационная структура, состоящая из зон высокой и низкой плотности дислокаций (ячеек). Зоны высокой плотности состоят в основном из дислокационных петель и диполей, плотность которых составляет ~ 10^{14} м$^{-2}$, в то время как в ячейках плотность дефектов – примерно $5 \cdot 10^{12}$ м$^{-2}$. По мере деформации в дислокационных скоплениях появляются микротрещины и развиваются в соответствии с ПНД в направлении высшей плотности дислокаций. Воздействие циклических нагрузок приводит, в свою очередь, к формированию усталостных трещин [20]. С возрастанием степени упрочнения и плотности дислокационных диполей в скоплениях часть их распадается на краевые дислокации противоположного знака. Выход краевых дислокаций на поверхность способствует образованию стабильных полос скольжения, являющихся концентраторами напряжений. По мере действия нагрузок устойчивые полосы скольжения развиваются в микротрещины [21]. Необходимо еще отметить факт формирования микропор по границам зерен и зарождения в них также микротрещин вследствие диффузионной подвижности точечных дефектов.

В приповерхностном объеме протекают два противоположных процесса: упрочнение за счет генерации новых дислокаций и разупрочнение, связанное с аннигиляцией дислокаций противоположного знака и образованием полигональных структур, а также стоков дефектов к микротрещинам. В области вершин прочностных циклов эти процессы уравновешивают друг друга. Участки спада обусловлены релаксацией упругих напряжений решетки в силу интенсивного растрескивания и полигонизации в окрестностях вершин трещин [22], а также рекристаллизации, которая возникает в широких полосах сдвига [23]. На этом этапе испытания наблюдается появление трещин и интенсивный износ [24, 25].

Необходимо еще отметить факт формирования дефектов структуры на различных масштабных структурных уровнях, микропор по границам зерен и зарождения в них также микротрещин вследствие диффузионной подвижности точечных дефектов [26].

Циклический характер изменения прочностных свойств приповерхностных слоев подтвердили рентгенографические и электронографические исследования [8]. Исследования электронографии показали, что в тонких приповерхностных слоях порядка $3 \cdot 10^{-7}$ м при трении развивается деформационная текстура. При дальнейших испытаниях на трение текстура почти исчезает, и состояние поверхности становится примерно такой же, как у исходных образцов. Это дает возможность утверждать, что дальнейшее повторение цикла связано с наклепом нижележащего слоя.

Проведенные исследования показывают, что изменение прочностных свойств поверхностного слоя носит осциллирующий характер и сопровождается, как его микроструктурными изменениями, так и локальным во времени и пространстве лепестковым механизмом его разрушения. Установлено снижение временного периода цикла изменения прочностных свойств поверхностного слоя никеля с ≈ 12,6 кс до ≈ 7,2 кс при увеличении контактного давления с 84 кПа до 168 кПа при постоянной скорости скольжения ≈ 0,5 м/с [8].

Разрушение поверхностного слоя металлов при трибонагружении определяется также и толщиной ГСС, который эффективно разделяет сопряжённые поверхности и локализует за счёт своих высоких антифрикционных свойств поле сдвиговых напряжений в тонком поверхностном слое. В зависимости от класса шероховатости поверхности и состояния ГСС флуктуации регистрируемого контактного сопротивления (R_c) могут достигать значительной величины (сотни кОм). Существенный вклад ГСС в разделение сопряжённых поверхностей вносит нижняя граница флуктуации R_c, так как именно она определяет толщину смазочного слоя на пятнах фактического контакта.

Поэтому при проведении экспериментов регистрировали нижнюю границу напряжения и по ней определяли величину контактного сопротивления и толщину ГСС. Согласно основным положениям методов электрофизического зондирования, применяемых для оценки противоизносных и противозадирных свойств смазочных материалов состояние и смазывающие свойства ГСС напрямую определяются отношением регистрируемого контактного сопротивления (R_c) к сопротивлению исходной поверхности ($R_{ок}$). Последнее определяет инвариантный критерий состояния поверхности раздела.

Одной из задач данного подраздела являлось установление взаимосвязи между микроструктурными процессами упрочнения, разрушения и изнашивания поверхностных слоев металлов при трибонагружении с видом адсорбции и толщиной ГСС. Разработанный способ измерения нанометровой толщины ГСС [27] обладает высокой чувствительностью к изменению его толщины, так как изменение толщины слоя на ≈ 0,1 нм приводит к увеличению значений регистрируемого контактного сопротивления (R_c) на порядок. Следовательно, если эффект Ребиндера работает, то снижение поверхностной энергии за счёт хемосорбции ПАВ должно способствовать облегчённому выходу дислокаций на поверхность никеля. Последнее должно формировать ступеньки на поверхности, изменение площади фактического контакта и изменение расстояния между сопряжёнными поверхностями. ГСС из-за высокой своей прочности при этом не разрушается и сохраняется на вершинах ступенек. Уровень измеряемого R_c при этом должен увеличиваться на порядки.

Испытание на трибонагружение проводили по схеме палец (Ni)-диск (Mo) с использованием машины трения АЕ-5 при нагрузке 84 и 168 кПа и линейной скорости ≈ 0,4 м/с. Объектом исследования являлся пластичный смазочный материал ЦИАТИМ-201. Испытания на трение проводись с периодическим внесением смазочной среды на молибденовый диск через ≈ 480 с и в режиме установившегося смазывания.

Измерение падения напряжения и соответствующий ему расчёт значений контактного сопротивления R_c осуществлялись с использованием четырёхпроводной электрической схемы [28]. Метод электрофизического зондирования позволяет оценивать нанометровую толщину ГСС по величине туннельного сопротивления непосредственно на пятнах фактического контакта [29]. Погрешность измерения контактного сопротивления составляла ≈ 3 %.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) определялась величина изнашивания [29]. Пробы пластичного смазочного материала ЦИАТИМ-201 брались с молибденового диска с периодичностью ≈ 480 с.

Экспериментально установлена осцилляционная зависимость изменения интенсивности изнашивания (I), кривая 1, контактного сопротивления (R_c), кривая 2, и плотности дислокаций ρ, кривая 3, от времени трения t. контактного сопротивления R_c и изнашивания (I) от времени t (рис. 6) [29].

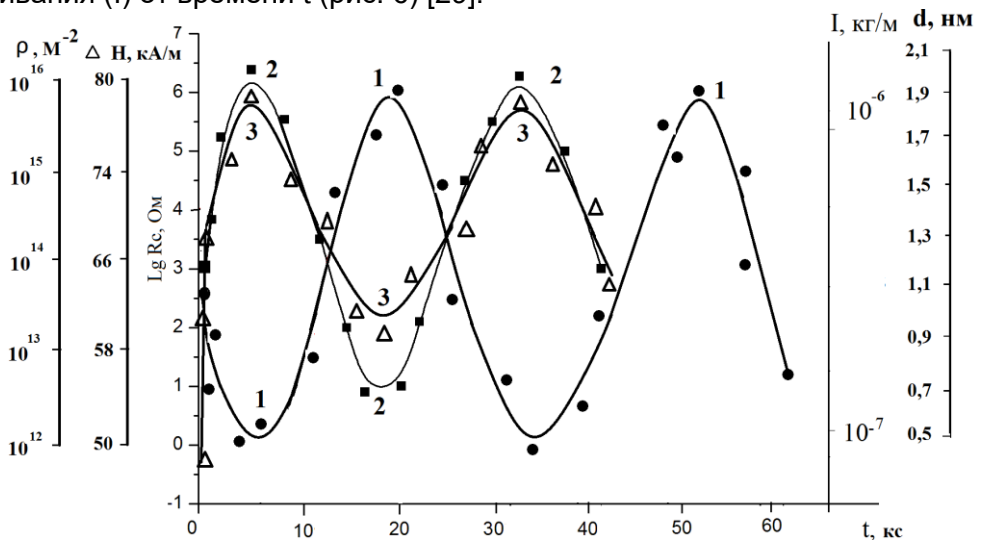


Рисунок 6 – Зависимость интенсивности изнашивания I (кривая 1), контактного сопротивления R_c (кривая 2) и плотности дислокаций ρ (кривая 3) от времени трибонагружения

Уровень измеряемого R_c увеличивается на порядки (рис. 6), что подтверждает действие эффекта Ребиндера. Значения контактного давления на вершинах формирующихся ступенек увеличивается, что определяет лепестковый механизм их разрушения. Наблюдаемую зависимость можно объяснить локализацией во времени процесса образования продуктов изнашивания и регуляции этого явления субструктурными и физико-химическими процессами фрикционного контактирования поверхностей. Для более полного объяснения наблюдаемой зависимости необходимо привлечь ранее полученные данные микроструктурных исследований поверхностного слоя никеля при трении. В работах [30, 31] изучены временные изменения дислокационной структуры поверхностного слоя и установлен их циклический характер. Электронномикроскопические исследования плотности дислокаций и характера их распределения в поверхностных слоях при трении подтвердили эту закономерность [8]. Совокупность этих результатов даёт основание утверждать о локализованном во времени, цикличном лепестково-послойном характере разрушения поверхностного слоя.

Выход дислокаций на поверхность и высокая их концентрация может привести к динамической рекристаллизации в данных местах. Энергия активации процессов рекристаллизации никеля составляет ≈ 9 ± 1 ккал/г·атом [32]. Величины запасённой энергии деформации в подповерхностных слоях никеля при длительном трибонагружении (t ≈ 108 кс) вполне достаточно для протекания процесса динамической рекристаллизации. Высокие локальные градиенты напряжений определяют возможность квазивязкого механизма формирования высоразвитого рельефа поверхностного слоя [29]. Имеет место гофрирование поверхностного слоя в условиях стопорения полос скольжения препятствиями, например, границей зерна, и создания градиента напряжений, обуславливающего ротационное движение мезообъёмов.

При «прорезании» поверхности дислокационными полупетлями их винтовые компоненты порождают новые ячейки поверхности – ступеньки скола. Повышенный химический потенциал сформировавшихся НК-состояний определяет их повышенную активность, что обуславливает формирование прочно связанного с поверхностью хемосорбированного слоя. Хемосорбция наблюдается при образовании химических связей между полярными концами молекул и атомами поверхностного слоя твёрдого тела. В этом случае только первый, прилегающий к поверхности твёрдого тела монослой имеет химические связи с атомами поверхности. Последующие слои образуются благодаря силам Ван-дер-Ваальса [33]. Энергия связи атомов при хемосорбции (≈ 1 эВ) на два порядка выше по сравнению с физической адсорбцией (≈ 0,01 эВ). Часто оба вида адсорбции протекают одновременно. При контакте углеводородов с металлом, нагретым до высокой температуры, образуются углеродистые вещества, которые откладываются на поверхности металла в виде тонкого прочного слоя. В работе [34] показано, что за счёт высоких упругих свойств ГСС обладает очень высокими прочностными свойствами. Он сохраняется при контактном давлении до ≈ 2 ГПа. Хемосорбированный слой сохраняется неразрывным при выходе дислокаций на поверхность, так как значение номинального контактного давления ≈ 84 кПа как минимум на три порядка меньше по сравнению со значением ≈ 2 ГПа (прочность сформировавшегося смазочного слоя). Выход дислокаций на поверхность сопровождается увеличением контактного сопротивления до верхнего регистрируемого электрической схемой уровня ≈ 5 МОм. Таким образом, возрастание контактного сопротивления (R_c) связано с увеличением плотности дислокаций и увеличением химического потенциала на поверхности. Это обуславливает формирование прочно связанного с поверхностью ГСС, который эффективно разделяет сопряженные поверхности [28]. Это приводит к снижению их разрушения, так при уменьшении толщины ГСС с 2 нм до 0,5 нм интенсивность изнашивания увеличилась больше, чем на порядок с 10^{-7} кг/м до 10^{-6} кг/м [29].

Уменьшение контактного сопротивления свидетельствует о разрушении ГСС и появлению частиц изнашивания в контактной зоне [29].

Осцилляционный характер зависимостей поглощения (I_n/I_m) молекулярными группами (1 – CH_3/CH_2, 2 – Me/CH_2, 3 – $C=O/CH_2$), содержащихся в смазке ЦИАТИМ-201, приведен на рис. 7 [29].

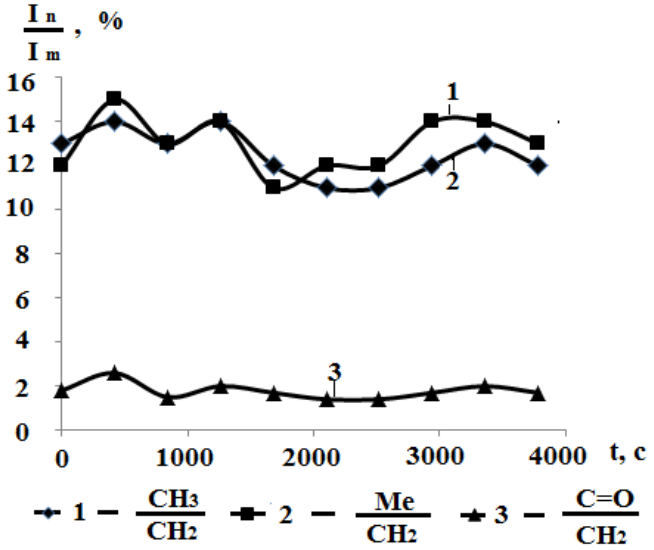


Рисунок 7 – Отношение интенсивностей ИК спектров поглощения молекулярных групп I_n/I_m (1 – CH_3/CH_2, 2 – Me/CH_2, 3 – $C=O/CH_2$), содержащихся в смазке ЦИАТИМ-201, с течением времени (t) трибонагружения

Приведенные спектры отражают не только осцилляционный характер окисления смазочного материала, но и содержание частиц износа никеля, что подтверждает локализованный во времени лепестковый механизм разрушения поверхностного слоя никеля. В спектрах обнаружены пики поглощения, относящиеся к метильным (1460 $см^{-1}$) и метиленовым группам (3200 $см^{-1}$), а также поглощения в области 1720 $см^{-1}$, 1600 $см^{-1}$, которые относятся к кислородсодержащим и металлсодержащим соединениям.

Возрастание контактного сопротивления (R_c) связано с увеличением плотности дислокаций в подповерхностном слое никеля и увеличением химического потенциала на поверхности. Анализ результатов взаимосвязи этих процессов утверждает мнение о формировании прочно связанного с поверхностью хемосорбированного смазочного слоя [28].

Интенсивность изнашивания определяется качеством связи молекул смазочного материала с поверхностью, а именно: доминирует не площадь фактического контакта и даже не толщина граничного смазочного слоя (хотя они тоже вносят свой существенный вклад), а фазовый переход от физической адсорбции к хемосорбции обуславливает несущую способность сформировавшегося слоя. Установленный экспериментальный факт свидетельствует о неразрывной связи свойств подповерхностных слоёв металлов со свойствами ГСС [29].

Эволюция структуры поверхностного слоя никеля. Длительность цикла интенсивности изнашивания, как и длительность цикла прочностных характеристик, в сильной мере зависит от режима трибонагружения, природы смазки и условий смазывания.

Для сопоставления результатов ФМР с изменениями микроструктуры поверхностных слоёв никеля при трении были проведены электронномикроскопические исследования образцов на характерных участках нагружения. Микроструктурные исследования на начальных этапов фрикционного нагружения (t = 0,9 кс) обнаруживают формирование мелкодисперсной кристаллической структуры с размером блоков ≈ 5÷10 нм, квазиравномерно распределённых по объёму поверхностного слоя. Это наноструктурирование тонкого поверхностного слоя приводит к существенному изменению механизма его упрочнения. Согласно [35] в поверхностном слое наряду с высокой степенью упрочнения сохраняется определённая пластичность материала за счёт высокой

протяжённости блочных границ и граничного скольжения. Этому способствует повышенная температура фрикционного контакта. Одновременно измельчение блочной микроструктуры приводит к увеличению предела макроскопической упругости и сопротивления усталостному разрушению за счёт уменьшения зернограничного растрескивания. Равномерное распределение дислокационных ансамблей устраняет образование локальных очагов разрушения материала. Несмотря на высказанные синергетические принципы, уже на начальной стадии нагружения происходит текстурирование дислокационных кластеров в одном направлении, что приводит к началу формирования микрополос пластической деформации.

Дальнейший процесс трансформации микроструктуры проявляется в увеличении степени фрагментации материала за счёт формирования полос скольжения (рис. 8). Эти полосы превращаются в очаги локализованной деформации в виде экструдированного материала (мезополосы). Наличие полос скольжения определяет последующую кинетику упрочнения и разрушения поверхностного слоя. Как установлено в работе [35], имеет место преобразование этих полос в фрагменты пластинчатой структуры с дефектами упаковки по их границам, которые являются элементами нестыковки кристаллографических плоскостей и концентрируют большие упругие напряжения. В сильно фрагментированной полосовой структуре формируются микрорасщелины вдоль границ полос скольжения. Наличие локализованного расслоения и сдвиг по границам полос скольжения усиливает градиенты упругих напряжений и вызывает хрупкое образование магистральных микротрещин (рис. 8, стрелки).

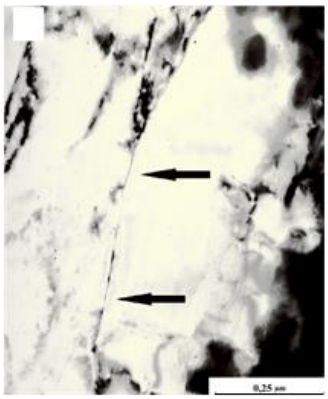
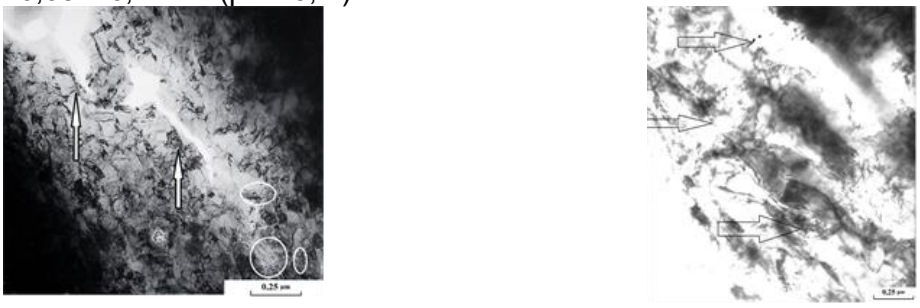


Рисунок 8 – Начальный этап формирования полос скольжения (а, t = 21,6 кс). Разрушение сколом по границам полос (б, t = 23,4 кс)

Таким образом, в условиях знакопеременной деформации фрагментирование становится более интенсивным, что вызывает формирование пакетов скольжения и трещин [36].

Просмотр определённого количества микроснимков даёт основание утверждать, что наряду с зарождением и движением мезополос локализованной пластической деформации в областях поверхностного слоя, прилегающих к микрополосам, наблюдается диссипативная субзёренная микроструктура (СМК–структура) с размером блоков d ≈ 0,08 – 0,1 мкм (рис. 9, а).



а) б)

Рисунок 9 – Кинетика микроструктуры со временем трибонагружения: а) субзёренная микроструктура (t = 50,7 кс); б) разрушение по границам мезополос и формирование ротационных структур – частиц изнашивания (t = 54 кс)

Эта субмикроструктура характеризуется квазирегулярным расположением дислокационных сплетений. Локализация высоких напряжений в местах скоплений дислокаций, сопоставимых с теоретической прочностью никеля, обуславливает формирование трещин и формирование ротационных структур (рис. 9, б).

Согласно [37, 38], формирование СМК и нанокристаллических структур в никеле и его сплавах приводит к существенному повышению напряжения циклического упрочнения, предела выносливости при многоцикловом нагружении и снижению характеристик циклической трещиностойкости. По-видимому, это объясняет, что в этой структуре появляются магистральные микротрещины, ориентированные вдоль и поперёк текстурных образований (рис. 9, б, стрелки). Механизм образования этих микротрещин комплексно связан с вышеотмеченными свойствами СМК структур. На этапе нагружения (t = 54 кс) характерно образование усталостных трещин. Появляются ротационно-неустойчивые структуры, из которых формируются частицы изнашивания и которые соответствуют микроструктурному масштабному уровню деформации (рис. 9, б, стрелка) [39].

По схеме масштабных уровней физической мезомеханики [40] упрочнение и разрушение поверхностных слоёв на стадии максимального диспергирования можно отождествить как глобальную потерю сдвиговой устойчивости поверхностного слоя и его охрупчивание.

Необходимо отметить влияние возрастающей пористости материала в процессе его деструкции. Появление многочисленных микропор (рис. 10) на стадии фрикционного нагружения, предворяющей период макроразрушения, связано с термическим циклированием в областях фрикционного контакта, диффузионной подвижностью вакансий и их коагуляцией.

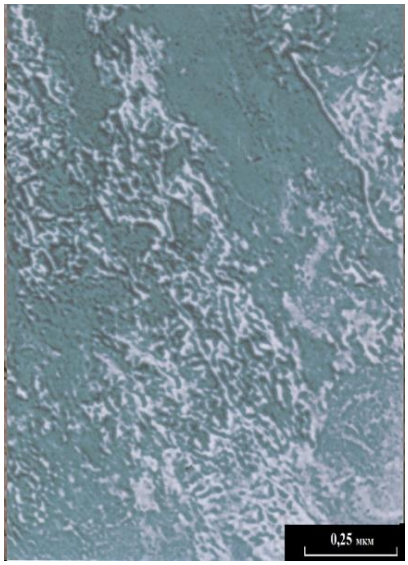


Рисунок 10 – Формирование диспергированного и пористого (рыхлого) слоя в период предразрушения (t = 140 кс). Изображение инвентировано для лучшей контрастности и чёткости

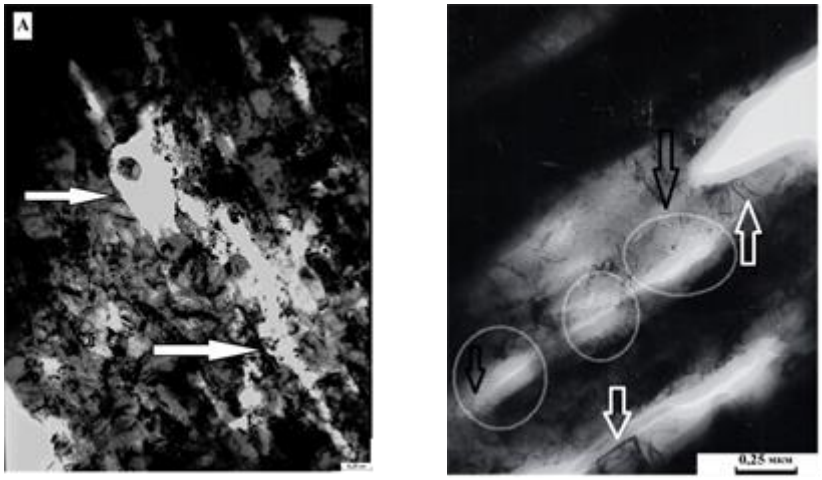
Под действием приложенных напряжений микропоры сами становятся концентраторами напряжений и могут обусловить транскристаллитное и интеркристаллитное разрушение. Сильная пористость наблюдается в период предразрушения. Степень пористости достигает более 30 % от всей площади наблюдения.

На стадии максимального упрочнения (рис. 11, позиция А) в некоторых зернах обнаруживаются сильно фрагментированные участки мезосубструктуры за счёт ротационных сдвигов (рис. 11, а, б).

Формирование этих высокодефектных микроструктур в виде мелких пластин внутри мезополосы, связано с эффективным подавлением дислокационных микросдвигов. Это обуславливает высокие градиенты упругих напряжений, релаксация

которых может осуществляться за счёт ротационных мод пластической деформации [39].

В силу специфических условий фрикционного нагружения, обусловленных температурными флуктуациями и знакопеременными взаимодействиями экструзий и интрузий, в поверхностном слое могут инициироваться процессы возврата, динамической рекристаллизации и ползучести материала. В этом плане границы зёрен уязвимы для возникновения микротрещин и пор под действием комбинированного нагружения и градиентов температуры фрикционного контакта. Они являются не только преимущественными местами для стока вакансий, но и их источниками. Это обусловит образование пор при коагуляции вакансий и рост пустот при стоках точечных дефектов на их поверхность. В этом случае стимулируется скольжение по границам зёрен. Число пор и микротрещин пропорционально степени скольжения [35]. На стадии интенсивного разрушения никеля обнаружены многочисленные микропоры внутри блоков и по их границам.



а) б)

Рисунок 11 – Формирование магистральных микротрещин показано стрелками: при времени трибонагружения (t = 113,4 кс) и б) формирование магистральной микротрещины

Таким образом, эволюция структуры поверхностного слоя никеля с течением времени трибонагружения протекает в соответствии с ПНД и имеет многоуровневый характер, охватывающий все уровни деформации: нано-, субмикро-, микро-, мезо- и макро. Развивающиеся ротационные моды дислокационной деформации обратного знака определяют механизм эволюции следующего микро-, мезо- и макроуровня масштабной деформации. Взаимодействие масштабных уровней деформации выражается в формировании полос скольжения и взаимодействии их с элементами микроструктуры с формированием микротрещин, пор их коагуляции за счёт взаимодействия дислокационных полей и в создании развитой фрагментированной дислокационной структуры. Количественная оценка величин напряжений в поверхностном слое никеля приведена в статье [41].

Осуществлена количественная оценка параметров дефектной структуры фрагментированного поверхностного слоя никеля в условиях её фазовой нестабильности в полях высоких локальных напряжений. Установлено формирование НК состояний, характеризующихся [8, 16]:

высокой плотностью структурных дефектов: расщеплённых дислокаций ($\rho \approx 1 \cdot 1018$ м$^{-2}$), дисклинаций с дискретными границами разориентации, пор, атом-вакансионных структурных состояний, двойников, дефектов упаковок, точечных дефектов и т.д.;

локальным градиентом ориентации границ структурных элементов $\chi \approx 1 \div 3$ град/нм;

высокими величинами напряжений, сопоставимыми и превышающими модуль упругости кристаллической решётки никеля ($\approx 2 \cdot 10^{11}$ Па);

сквозной (трубчатой) диффузией в полях высоких градиентов локальных напряжений;

понижением на порядок уровня энергии активации процессов релаксации;

динамичекой микрорекристаллизацией;

высокой скоростной чувствительностью поверхностного слоя в условиях аморфизации и квазивязкого механизма разрушения;

снижение периода изменения прочностных свойств поверхности никеля в ≈ 8 раз.

Сильный локализованный сдвиг в полосах скольжения и охрупчивание материала, обусловленное уменьшением энергии поверхностных связей в присутствии смазочной среды, коллективно определяют появление ротационной неустойчивости пластической деформации, увеличивающей объём разрушаемого материала [8]. Этому явлению способствуют и факторы фрикционного нагружения – усталостные процессы [6].

Физическая система противостоит внешнему воздействию в виде трибонагружения, прокатки, воздействия ультразвука или агрессивной внешней среды путем формирования и микроструктуры поверхностного слоя и её эволюции. Реализуется принцип Ле Шателье–Брауна. Данный принцип описывает верхнее и нижнее граничное условие (ГУ) эволюции поверхностного слоя металла при трибонагружении. Верхнее ГУ выражается в лепестковом механизме разрушения поверхности металла, где отделение лепестка является необходимым условием противостояния внешнему воздействию и сохранению долговечности металла путём нераспространения формирующихся трещин вглубь поверхности. Физической системе в соответствии с ПНД легче отдать малое и сохранить большее, что она и реализует путём отделение лепестка и снижения энергии деформации. Нижнее ГУ выражается в накоплении в подповерхностном слое металла при периодическом лепестковом разрушении энергии деформации. Плотность дислокаций в подповерхностном слое увеличивается до критического значения. Перекрытие упругих полей дислокаций при сближении их до ≈ 50 нм определяет изменение направления потока дислокаций не в глубь поверхности, а наружу. Противостояние внешнему воздействию выражается не в наступлении лавинообразного селективного разрушения, а именно в изменении направления потока дефектов. В соответствии с ПНД поверхности или физической системе энергетически выгодно противостоять внешнему воздействию и подготовиться к селективному механизму разрушения. Отслаивается слой металла глубиной до сотни микрометров. Таким образом, принцип Ле Шателье–Брауна, описывает верхнее и нижнее граничное условие эволюции поверхности металла, которая протекает в соответствии с ПНД. Последнее подчёркивает более фундаментальное и широкое применение ПНД для описания процессов, протекающих в пространственно-временном континууме, в том числе, химии, биологии, медицине, цифровых технологиях и т.д.

Отклик или обратное влияние свойств внешней среды на прочностные свойства металлов. Значительное уменьшение максимально допустимой плотности дислокаций в растворах хлористого натрия или калия обусловлено, видимо, понижением энергии поверхностного натяжения при адсорбции на поверхности металла хлор-ионов [42]. Влияние среды на прочность может быть объяснено проникновением активного вещества в зону образования зародышевой трещины у скопления дислокаций [43]. С точки зрения авторов этой работы, транспорт активного вещества идет не только за счет диффузии, но и вдоль линий дислокаций и, особенно вдоль полых дислокационных ядер. При этом происходит резкое уменьшение поверхностного натяжения, что облегчает образование и развитие поверхностных и внутренних микротрещин. Проникновение вещества по трещинам и разрывам интенсифицирует дальнейшее разрушение поверхностного слоя.

Провода в электросетях изготавливаются из алюминия и сплавов стали, то есть подвержены точечной коррозии. Хлористый калий адсорбируется на проводах, определяя очаги коррозии на поверхности металлов. Во всём поперечном сечении провода под действием ветровой нагрузки, высокой и низкой температуры в сезоны

года, образующегося на проводах обледенения в зимнее время и т.д. формируются растягивающие и сжимающие напряжения. Последнее определяет формирование внутри провода линейных дефектов – дислокаций. Скорость дрейфа электронов по проводам и скорость передвижения дислокаций в металлах имеет один и тот же порядок (≈ см/с). Последнее определяет действие электропластического эффекта движения дислокаций подобно движению парусника (линейной дислокации) под действием ветра (направленного движения электронов). Действие эффекта Ребиндера при адсорбции атомов хлористого калия облегчает выход дислокаций на поверхность к очагам коррозии. Формируется микротрещина подобная приведенной на рис. 2, б. Действие ветровой и гололёдной нагрузки, то есть сжимающих и растягивающих напряжений обуславливает увеличение микротрещины до критических размеров. После этого под действием ветровой нагрузки наступает разрушение провода.

Приведём примеры действия точечной коррозии и электропластического эффекта в РУП «Минскэнерго».

Пример 1. В Слуцких электросетях отключений в разы больше по сравнению с другими, что может быть связано с отходами калийного комбината «ОАО Беларуськалий» в окрестностях г. Солигорска.

Пример 2. Действие солей, которыми посыпают дороги и их проникновение в грунтовые воды. Разрушение сильфонных компенсаторов в тепловых сетях г. Минска – 5 случаев. В тепловых сетях других областных городов РБ ни одного случая. Случайность или закономерность действия агрессивной среды – соли, которой обильно посыпают дороги в г. Минске? В районе кольцевой дороги в г. Минске также отмечается рост отключений в электросети. Слишком много случайностей, которые определяют закономерность действия агрессивной внешней среды на изделия из металла.

Пример 3. Коррозия и разрушении воздуховодных труб на химзаводах в г. Гомеле, г. Минске и т.д.

Причина одна, но другие механизмы отключения контактной сети и разрушения медных троллейбусных проводов действовали в г. Минске при переходе от отрицательных к положительным температурам 13 февраля 2026 г. Из-за отключения контактной сети остановилось движение троллейбусов на свыше двух десятков различных маршрутах. Испарение паров соли и туман в воздухе обусловили условия для адсорбции ионов хлора на провода и изоляторы. Возможны следующие механизмы отключения, которые могли действовать одновременно.

Первый механизм обусловлен адсорбцией паров соли и формирование токопроводящей плёнки на изоляции. Пробой изоляции и короткое замыкание отключает питание электрических проводов.

Второй механизм. Наблюдалось искрение проводов в щёточных токосъёмниках троллейбусов. Медные провода имеют высокую коррозионную стойкость. Поэтому здесь действовал другой механизм разрушения – электрическая эрозия. Высокие токи до 500 А вызывают искрение при попадании адсорбированных кристалликов соли в зону фактического площади контакта щётки на проводах троллейбусной линии. Возникает импульс тока и локальный перегрев проводов в контактной зоне. Температура в локальной зоне может превышать 1000 ^{o}C. Медь обладает высокой теплопроводностью. Фактически имеет место локальная закалка кристаллической решётки меди. Под действием импульса тока ионы меди выходят из узлов кристаллической решётки. Формируются бифуркационные состояния (вакансии и свободные ионы). Нарушается трансляционная инвариантность кристаллической решётки и условие сплошности, которое обеспечивает протекание пластической деформации меди. Вакансии объединяются в поры, которые являются очагами разрушения. Направленное действие тока способствует реализации электропластического эффекта и объединение пор в очаги разрушения.

Третий механизм может быть связан с электрическим пробоем слоя, формирующегося на проводах.

В результате плановой деятельности человека воздействие агрессивной внешней среды, особенно в мегаполюсах, приводит к «случайным» разрушениям

металлов. Последнее особенно опасно в энергетике при морозах под 30^{o} С оставить без отопления и света жителей в домах с электроподогревом. Очевидно, что проблема разрушения металлических изделий будет нарастать с каждым годом. Единственное, что остаётся это:

пересмотреть или создать нормативные документы (ГОСТ, СТП и т.д.) в сторону ужесточения по параметрам коррозии, электрической эрозии;

установить зоны критического (мегаполисы) и умеренного воздействия агрессивной внешней среды с разделением использования готовых изделий с техническими и эксплуатационными параметрами, которые будут соответствовать данным зонам.

производство защитных полимерных высокопрочных и стабильных к действию агрессивной внешней среды оболочек для металлических изделий (сшитый полиэтилен высокой плотности) для зон с критическим воздействием;

проводить мониторинг и на ранней стадии выявлять очаги разрушения изделий;

усилить входной контроль не только по техническим параметрам, но и по герметичности, целостности и прочности оболочек изделий на местах при поступлении готовой продукции;

дорожным службам и работникам ЖКХ пересмотреть в сторону снижения нормы концентрации солевых растворов при распылении или разбрасывании их на дорожных покрытиях особенно при повышении температур окружающего воздуха.

Заключение. Определение принципа наименьшего действия (ПНД) – минимум совершения работы системой во времени (действие – Дж·с) в ответ на внешнее воздействие. Принцип наименьшего действия является основополагающим, фундаментальным принципом, определяющим поиск и установление инвариантов для процессов, протекающих в пространственно-временном континууме. Показано, что принцип Ле Шателье–Брауна, описывает верхнее и нижнее граничное условие кинетики эволюции поверхности металла, которая протекает в соответствии с принципом наименьшего действия (ПНД). Последнее подчёркивает более фундаментальное и широкое применение ПНД для описания процессов, протекающих в пространственно-временном континууме, в том числе, химии, биологии, медицине, цифровых технологиях и т.д.

В главе описаны механизмы упрочнения и разрушения поверхностного слоя никеля под действием ПАВ, содержащихся в смазочном материале ЦИАТИМ-201. На основе литиевых смазочных композиций с добавкой 3 масс. % политрихлорэтилена разработан и запатентован пластичный смазочный материал. Показана высокая адсорбционная способность ионов хлора на поверхности сталей ШХ-15, Ст-45 и др. подшипниковых сплавов. Проведенные лабораторные, стендовые и эксплуатационные испытания разработанной смазочной композиции показывают, что сформированные хемосорбированные слои выдерживают контактные давления до ≈ 2 ГПа и обладают высокими антифрикционными свойствами.

Осуществлена количественная оценка параметров дефектной структуры фрагментированного поверхностного слоя никеля в условиях её фазовой нестабильности в полях высоких локальных напряжений. Установлены свойства сильно фрагментированного слоя никеля.

Определена роль хлорсодержащих соединений, содержащихся в воздухе или внешней среде на прочностные свойства металлов. Установлены механизмы разрушения металлических изделий различного функционального назначения. В результате анализа данных выявлен и описан отклик или обратное влияние внешней среды на прочностные свойства металлов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Леенсон, И. Принцип Ле Шателье – не только в химии / И. Леенсон // Химия и жизнь. – 1999. – №7. – С. 58–60.

2. Развитие термодинамического принципа Ле Шателье-Брауна. В кн.: «Укрощение ценами. Гипотезы. Идеи. Мысли. Факты» / Ю.М. Плескачевский. – Гомель: БелГУТ, 2018. С. 12–14.

3. Котрелл, А. Теория дислокаций / А. Котрелл ; под ред. А. Л. Ройтбурда. – М. : Мир, 1969. – 95 с.

4. Ребиндер, П. А. Влияние активных смазочных сред на деформирование сопряжённых поверхностей трения / П. А. Ребиндер // Тр. Всесоюзного симпозиума о природе трения твёрдых тел, 1971. – С. 293.

5. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения / П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин // Успехи физ. наук. – 1972. – Т. 108, вып. 1. – С. 3–42.

6. Щукин, Е. Д. Понижение поверхностной энергии и изменение механических свойств твердых тел под влиянием окружающих сред / Е. Д. Щукин // Физико-хим. механика материалов. – 1976. – Т. 12, № 1. – С. 3–20.

7. Шоршоров, М. Х. Влияние среды и состояния поверхности на процесс пластической деформации кристаллов / М. Х. Шоршоров, В. П. Алехин // Физика и химия обраб. материалов. – 1976. – № 1. – С. 61–76.

8. Пинчук, В. Г. Кинетика упрочнения и разрушения поверхности металлов при трении / В.Г. Пинчук, С.В. Короткевич; М-во образования Республики Беларусь; ГГУ им. Ф. Скорины; рецензенты: д.т.н. Д.Г. Лин; д.т.н. Н.В. Грунтович. – Saarbrŭcken: Lambert Academic Publishing, 2014. – 181 с.

9. Улиг, Г. Коррозионное растрескивание под напряжением / Г. Улиг // Разрушение : в 7 т. – М., 1976 – Т. 3 : Инженерные основы и воздействие внешней среды. – С. 692–728.

10. Разрушение твердых тел : [тр. Междунар. конф. по проблеме разрушения твердого тела, Вашингтон, 21-24 авг. 1962 г.] / ред. А. Г. Рахштадт, Е. Д. Щукин. – М. : Металлургия, 1967. – 500 с.

11. Возникновение микротрещин скола в поликристаллическом железе и сплавах / Дж. Т. Хан [и др.] // Атомный механизм разрушения : материалы Междунар. конф. по вопр. разрушения, Свомпскотт, апр. 1959 г. – М., 1963. – С. 109–137.

12. Пинчук, В.Г. Взаимосвязь микроструктурных критериев разрушения и эволюции поверхности металлов и физико-химических свойств среды при трении / В.Г. Пинчук, С.В. Короткевич, Е.А. Ковалёв // Материаловедение. – 2016. – № 12. – С. 11–18.

13. Stroh, A. N. The Formation of Cracks in Plastic Flow / A. N. Stroh // Proc. of the Roy. Soc. A. – 1954. – Vol. 223. – P. 404–414.

14. Фуджита, Ф. Е. Разрушение твердых тел / Ф. Е. Фуджита. – М. : Металлургия, 1967. – 450 с.

15. Яворский, Б. М. Справочник по физике / Б. М. Яворский, А. А. Детлаф. – М. : Наука, 1990. – 624 с.

16. Короткевич, С.В. Анализ процессов деформации в поверхностном слое никеля / С.В. Короткевич, В.В. Свиридова // Проблемы физики, математики и техники. – 2020. – № 4 (45). – С. 25–31.

17. Беркович, И. И. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения / И. И. Беркович, Д. Г. Громаковский. – Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2000. – 268 с.

18. Дислокационная структура никеля при трении / В. Г. Пинчук [и др.] // Трение и износ. – 1981. – Т. 2, № 3. – С. 389–392.

19. Дислокационная структура никеля при трении / В. Г. Пинчук [и др.] // Трение и износ. – 1981. – Т. 2, № 3. – С. 389–392.

20. Разрушение твердых тел : [тр. Междунар. конф. по проблеме разрушения твердого тела, Вашингтон, 21-24 авг. 1962 г.] / ред. А. Г. Рахштадт, Е. Д. Щукин. – М. : Металлургия, 1967. – 500 с.

21. Макклинток, Ф. Пластические аспекты разрушения / Ф. Макклинток // Разрушение : в 7 т. – М., 1976. – Т. 3 : Инженерные основы и воздействие внешней среды. – С. 67–262.

22. Westwood, A. P. S. Crack Initiation in the Sinc-Mercury Embrittlement Couple / A. P. S Westwood // Philos. Mag. – 1964. –Vol. 9, № 98. – P. 199–209.

23. Forayth, F. J. E. La Metallographie du Sino Pur a Temperature Elevee Aves et Sans Contrainte / F. J. E. Forayth // Rev. Metallurgie. – 1954. – Vol. 51, № 5. – P. 326–336.

24. Forayth, F. J. E. Samaefarhographirations on the Fatigue Process in Pure Aluminium / F. J. E. Forayth // J. Instablish Metals. – 1954. – Vol. 82, № 9. – P. 449–455.

25. Эволюция приповерхностных микротрещин и прочность металлических материалов / В. И. Бетехтин [и др.] // Физика износостойкости поверхности металлов : сб. науч. тр. / Физ.-техн. ин-т им. А. Ф. Иоффе. – Л., 1988. – С. 56–58.

26. Генерация дефектов как явление саморганизации структуры под влиянием внешних нагрузок / И. Ф. Головнёв [и др.] // Физ. мезомеханика. – 2013. – Т. 16, № 3. – С. 35–43.

27. Способ определения толщины граничного смазочного слоя нанометрового диапазона в подшипнике качения: пат. 24132 Респ. Беларусь: МПК G 01 M 13/04 / И.Н. Ковалёва, О.В. Холодилов, В.Г. Кудрицкий, Ф.А. Григорьев, С.В. Короткевич; дата публ.: 30.12.2023 // Официальн. бюл. / Нац. Центр интеллектуал. собственности. – 2023. – № 6. – С. 56.

28. Короткевич, С.В. Износостойкость металлов при граничном трении / С.В. Короткевич, В.Г. Пинчук, С.О. Бобович; М-во образования Республики Беларусь; ГГУ им. Ф. Скорины; рецензенты: чл.–корр. НАНБ Ю.М. Плескачевский; к.ф.–м.н. Н.А. Алешкевич. – Гомель: УО Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины, 2011. – 240 с.

29. Взаимосвязь микроструктуры поверхностного слоя металлов, толщины и характера адсорбции граничного смазочного слоя с изнашиванием / С.В. Короткевич, В.Г. Пинчук, С.О. Бобович, Е.А. Ковалёв // Технология металлов. – 2016. – № 7. – С. 16–22.

30. Пинчук, В. Г. Исследование дислокационной структуры никеля при трении методами электронной микроскопии / В. Г. Пинчук, В. И. Свердликов // Трение и износ. – 1983. – Т. 4, № 5. – С. 908–914.

31. Горячева, И. Г. Развитие фундаментальных исследований в трибологии / И. Г. Горячева // Физика, химия и механика трибосистем : межвузовский сборник научных трудов, Иваново: Ивановский государственный университет, выпуск 5. – Иваново, 2006. – С. 151.

32. Пинчук, В. Г. Исследование низкотемпературного отжига никеля, деформированного при 4,2 К и 78 К / В. Г. Пинчук, А. С. Булатов // Известия академии наук БССР. Серия физико-технических наук. – 1977. – № 2. – С. 27 – 29.

33. Детлаф, А. А. Курс физики / А. А. Детлаф, Б. М. Яворский. – М. : Высшая школа, 1989. – 607 с.

34. Пластичная смазка для опоры качения: пат. 22135 Респ. Беларусь: МПК C 10M 147/00 / В.Г. Пинчук, С.В. Короткевич, С.О. Бобович, В.В. Кравченко; дата публ.: 30.08.2018 // Официальн. бюл. / Нац. Центр интеллектуал. собственности. – 2018. – № 4. – С. 89.

35. Intrater, I. Grain Boundary and Intercristalline Cracking / I. Intrater, E. S. Machlin // Acta Metall. – 1959. – V. 7, № 2. – P.140–142.

36. Смелянский, В. М. Механика упрочнения деталей поверхностным пластическим деформированием / В. М. Смелянский. – М.: Машиностроение. – 2002. – 300 с.

37. Holste, C. Cyclic Plasticity of Nickel, from Single Crystals to Submicrocrystalline Polycrystals / C. Holste // Philos. Mag. – 2004. – Vol. 84, № 3–5. – P. 299–315.

38. Moser, B. Cyclic Strain Hardening of Nanocryslline Nickel / B. Moser, T. Hanlon, K. S. Kumar // Scripta Materialia. – 2006. – Vol. 54, № 6. – P. 1151–1155.

39. Владимиров, В. И. Проблемы физики трения и изнашивания / В. И. Владимиров // Физика износостойкости поверхности металлов : сб. науч. тр. / Физ.-техн. ин-т им. А. Ф. Иоффе. – Л., 1988. – С. 8–41.

40. Панин, В. Е. Физическая мезомеханика разрушения и износа на поверхностях трения твердых тел / В. Е. Панин, П. А. Витязь // Физ. мезомеханика. – 2002. – Т. 5, № 1. – С. 5–13.

41. Korotkevich, S. The properties of strogly nonequilibrium surface layer of nickel / S. Korotkevich, Ya. Kavaliou, A. Kupo // International independent scientific journal. – 2024. – №. 67. – P. 43–52.

42. Белый, В. И. Изменение свойств поверхностных слоев никеля при кавитационном изнашивании в химически и поверхностно-активных средах / В. И. Белый, А. И. Некоз, В. Г. Пинчук // Проблемы трения и инашивания. – Киев: Техника. – 1978. – № 13. – С. 73–75.

43. Гарбер, Р. И. Физика прочности кристаллических тел / Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин // Успехи физических наук. – 1960. – Т LXX. – Вып.1. С. – 57–110.

REFERENCES

1. Leenson, I. Princip Le SHatel'e – ne tol'ko v himii / I. Leenson // Himiya i zhizn'. – 1999. – №7. – S. 58–60. (in Russian)

2. Razvitie termodinamicheskogo principa Le SHatel'e-Brauna. V kn.: «Ukroshchenie cenami. Gipotezy. Idei. Mysli. Fakty» / YU.M. Pleskachevskij. – Gomel': BelGUT, 2018. S. 12–14. (in Russian)

3. Kotrell, A. Teoriya dislokacij / A. Kotrell ; pod red. A. L. Rojtburda. – M. : Mir, 1969. – 95 s. (in Russian)

4. Rebinder, P. A. Vliyanie aktivnyh smazochnyh sred na deformirovanie sopryazhyonnyh poverhnostej treniya / P. A. Rebinder // Tr. Vsesoyuznogo simpoziuma o prirode treniya tvyordyh tel, 1971. – C. 293. (in Russian)

5. Rebinder, P. A. Poverhnostnye yavleniya v tverdyh telah v processah ih deformacii i razrusheniya / P. A. Rebinder, E. D. SHCHukin // Uspekhi fiz. nauk. – 1972. – T. 108, vyp. 1. – S. 3–42. (in Russian)

6. SHCHukin, E. D. Ponizhenie poverhnostnoj energii i izmenenie mekhanicheskih svojstv tverdyh tel pod vliyaniem okruzhayushchih sred / E. D. SHCHukin // Fiziko-him. mekhanika materialov. – 1976. – T. 12, № 1. – S. 3–20. (in Russian)

7. SHorshorov, M. X. Vliyanie sredy i sostoyaniya poverhnosti na process plasticheskoj deformacii kristallov / M. H. SHorshorov, V. P. Alekhin // Fizika i himiya obrab. materialov. – 1976. – № 1. – S. 61–76. (in Russian)

8. Pinchuk, V. G. Kinetika uprochneniya i razrusheniya poverhnosti metallov pri trenii / V.G. Pinchuk, S.V. Korotkevich; M-vo obrazovaniya Respubliki Belarus'; GGU im. F. Skoriny; recenzenty: d.t.n. D.G. Lin; d.t.n. N.V. Gruntovich. – Saarbrŭcken: Lambert Academic Publishing, 2014. – 181 c. (in Russian)

9. Ulig, G. Korrozionnoe rastreskivanie pod napryazheniem / G. Ulig // Razrushenie : v 7 t. – M., 1976 – T. 3 : Inzhenernye osnovy i vozdejstvie vneshnej sredy. – S. 692–728. (in Russian)

10. Razrushenie tverdyh tel : [tr. Mezhdunar. konf. po probleme razrusheniya tverdogo tela, Vashington, 21-24 avg. 1962 g.] / red. A. G. Rahshtadt, E. D. SHCHukin. – M. : Metallurgiya, 1967. – 500 s. (in Russian)

11. Vozniknovenie mikrotreshchin skola v polikristallicheskom zheleze i splavah / Dzh. T. Han [i dr.] // Atomnyj mekhanizm razrusheniya : materialy Mezhdunar. konf. po vopr. razrusheniya, Svompskott, apr. 1959 g. – M., 1963. – S. 109–137. (in Russian)

12. Pinchuk, V.G. Vzaimosvyaz' mikrostrukturnyh kriteriev razrusheniya i evolyucii poverhnosti metallov i fiziko-himicheskih svojstv sredy pri trenii / V.G. Pinchuk, S.V. Korotkevich, E.A. Kovalyov // Materialovedenie. – 2016. – № 12. – S. 11–18. (in Russian)

13. Stroh, A. N. The Formation of Cracks in Plastic Flow / A. N. Stroh // Proc. of the Roy. Soc. A. – 1954. – Vol. 223. – P. 404–414.

14. Fudzhita, F. E. Razrushenie tverdyh tel / F. E. Fudzhita. – M. : Metallurgiya, 1967. – 450 s.

15. YAvorskij, B. M. Spravochnik po fizike / B. M. YAvorskij, A. A. Detlaf. – M. : Nauka, 1990. – 624 s. (in Russian)

16. Korotkevich, S.V. Analiz processov deformacii v poverhnostnom sloe nikelya / S.V. Korotkevich, V.V. Sviridova // Problemy fiziki, matematiki i tekhniki. – 2020. – № 4 (45). – S. 25–31. (in Russian)

17. Berkovich, I. I. Tribologiya. Fizicheskie osnovy, mekhanika i tekhnicheskie prilozheniya / I. I. Berkovich, D. G. Gromakovskij. – Samara: Samarskij gos. tekhn. un-t, 2000. – 268 s. (in Russian)

18. Dislokacionnaya struktura nikelya pri trenii / V. G. Pinchuk [i dr.] // Trenie i iznos. – 1981. – T. 2, № 3. – S. 389–392. (in Russian)

19. Dislokacionnaya struktura nikelya pri trenii / V. G. Pinchuk [i dr.] // Trenie i iznos. – 1981. – T. 2, № 3. – S. 389–392. (in Russian)

20. Razrushenie tverdyh tel : [tr. Mezhdunar. konf. po probleme razrusheniya tverdogo tela, Vashington, 21-24 avg. 1962 g.] / red. A. G. Rahshtadt, E. D. SHCHukin. – M. : Metallurgiya, 1967. – 500 s. (in Russian)

21. Makklintok, F. Plasticheskie aspekty razrusheniya / F. Makklintok // Razrushenie : v 7 t. – M., 1976. – T. 3 : Inzhenernye osnovy i vozdejstvie vneshnej sredy. – S. 67–262. (in Russian)

22. Westwood, A. P. S. Crack Initiation in the Sinc-Mercury Embrittlement Couple / A. P. S Westwood // Philos. Mag. – 1964. –Vol. 9, № 98. – P. 199–209.

23. Forayth, F. J. E. La Metallographie du Sino Pur a Temperature Elevee Aves et Sans Contrainte / F. J. E. Forayth // Rev. Metallurgie. – 1954. – Vol. 51, № 5. – P. 326–336.

24. Forayth, F. J. E. Samaefarhographirations on the Fatigue Process in Pure Aluminium / F. J. E. Forayth // J. Instablish Metals. – 1954. – Vol. 82, № 9. – P. 449–455.

25. Evolyuciya pripoverhnostnyh mikrotreshchin i prochnost' metallicheskih materialov / V. I. Betekhtin [i dr.] // Fizika iznosostojkosti poverhnosti metallov : sb. nauch. tr. / Fiz.-tekhn. in-t im. A. F. Ioffe. – L., 1988. – S. 56–58. (in Russian)

26. Generaciya defektov kak yavlenie samorganizacii struktury pod vliyaniem vneshnih nagruzok / I. F. Golovnyov [i dr.] // Fiz. mezomekhanika. – 2013. – T. 16, № 3. – C. 35–43. (in Russian)

27. Sposob opredeleniya tolshchiny granichnogo smazochnogo sloya nanometrovogo diapazona v podshipnike kacheniya: pat. 24132 Resp. Belarus': MPK G 01 M 13/04 / I.N. Kovalyova, O.V. Holodilov, V.G. Kudrickij, F.A. Grigor'ev, S.V. Korotkevich; data publ.: 30.12.2023 // Oficial'n. byul. / Nac. Centr intellektual. sobstvennosti. – 2023. – № 6. – S. 56. (in Russian)

28. Korotkevich, S.V. Iznosostojkost' metallov pri granichnom trenii / C.V. Korotkevich, V.G. Pinchuk, S.O. Bobovich; M-vo obrazovaniya Respubliki Belarus'; GGU im. F. Skoriny; recenzenty: chl.–korr. NANB YU.M. Pleskachevskij; k.f.–m.n. N.A. Aleshkevich. – Gomel': UO Gomel'skij gos. un-t im. F. Skoriny, 2011. – 240 s. (in Russian)

29. Vzaimosvyaz' mikrostruktury poverhnostnogo sloya metallov, tolshchiny i haraktera adsorbcii granichnogo smazochnogo sloya s iznashivaniem / S.V. Korotkevich, V.G. Pinchuk, S.O. Bobovich, E.A. Kovalyov // Tekhnologiya metallov. – 2016. – № 7. – S. 16–22. (in Russian)

30. Pinchuk, V. G. Issledovanie dislokacionnoj struktury nikelya pri trenii metodami elektronnoj mikroskopii / V. G. Pinchuk, V. I. Sverdlikov // Trenie i iznos. – 1983. – T. 4, № 5. – C. 908–914. (in Russian)

31. Goryacheva, I. G. Razvitie fundamental'nyh issledovanij v tribologii / I. G. Goryacheva // Fizika, himiya i mekhanika tribosistem : mezhvuzovskij sbornik nauchnyh trudov, Ivanovo: Ivanovskij gosudarstvennyj universitet, vypusk 5. – Ivanovo, 2006. – S. 151. (in Russian)

32. Pinchuk, V. G. Issledovanie nizkotemperaturnogo otzhiga nikelya, deformirovannogo pri 4,2 K i 78 K / V. G. Pinchuk, A. S. Bulatov // Izvestiya akademii nauk BSSR. Seriya fiziko-tekhnicheskih nauk. – 1977. – № 2. – S. 27 – 29. (in Russian)

33. Detlaf, A. A. Kurs fiziki / A. A. Detlaf, B. M. YAvorskij. – M. : Vysshaya shkola, 1989. – 607 s. (in Russian)

34. Plastichnaya smazka dlya opory kacheniya: pat. 22135 Resp. Belarus': MPK S 10M 147/00 / V.G. Pinchuk, S.V. Korotkevich, S.O. Bobovich, V.V. Kravchenko; data publ.: 30.08.2018 // Oficial'n. byul. / Nac. Centr intellektual. sobstvennosti. – 2018. – № 4. – S. 89. (in Russian)

35. Intrater, I. Grain Boundary and Intercristalline Cracking / I. Intrater, E. S. Machlin // Acta Metall. – 1959. – V. 7, № 2. – P.140–142.

36. Smelyanskij, V. M. Mekhanika uprochneniya detalej poverhnostnym plasticheskim deformirovaniem / V. M. Smelyanskij. – M.: Mashinostroenie. – 2002. – 300 s. (in Russian)

37. Holste, C. Cyclic Plasticity of Nickel, from Single Crystals to Submicrocrystalline Polycrystals / C. Holste // Philos. Mag. – 2004. – Vol. 84, № 3–5. – P. 299–315.

38. Moser, B. Cyclic Strain Hardening of Nanocryslline Nickel / B. Moser, T. Hanlon, K. S. Kumar // Scripta Materialia. – 2006. – Vol. 54, № 6. – P. 1151–1155.

39. Vladimirov, V. I. Problemy fiziki treniya i iznashivaniya / V. I. Vladimirov // Fizika iznosostojkosti poverhnosti metallov : sb. nauch. tr. / Fiz.-tekhn. in-t im. A. F. Ioffe. – L., 1988. – S. 8–41. (in Russian)

40. Panin, V. E. Fizicheskaya mezomekhanika razrusheniya i iznosa na poverhnostyah treniya tverdyh tel / V. E. Panin, P. A. Vityaz' // Fiz. mezomekhanika. – 2002. – T. 5, № 1. – C. 5–13. (in Russian)

41. Korotkevich, S. The properties of strogly nonequilibrium surface layer of nickel / S. Korotkevich, Ya. Kavaliou, A. Kupo // International independent scientific journal. – 2024. – №. 67. – P. 43–52.

42. Belyj, V. I. Izmenenie svojstv poverhnostnyh sloev nikelya pri kavitacionnom iznashivanii v himicheski i poverhnostno-aktivnyh sredah / V. I. Belyj, A. I. Nekoz, V. G. Pinchuk // Problemy treniya i inashivaniya. – Kiev: Tekhnika. – 1978. – № 13. – S. 73–75. (in Russian)

43. Garber, R. I. Fizika prochnosti kristallicheskih tel / R. I. Garber, I. A. Gindin // Uspekhi fizicheskih nauk. – 1960. – T LXX. – Vyp.1. S. – 57–110. (in Russian)

Глава поступила в редакцию 26.03.2026

Глава 40 МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ЗАГОТОВОК

Марукович Е.И.[1], Стеценко В.Ю.[1*], Стеценко А.В.[2]
[1]Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, Минск, Беларусь
[2]Белорусско-Российский университет, Могилев, Беларусь
**stetsenko.52@bk.ru*

На основе теории наноструктурной кристаллизации металлических расплавов рассмотрены механизмы модифицирования алюминиево-кремниевых сплавов (АКС) такими элементами, как титан, цирконий, бор, натрий, стронций, церий, бериллий, сурьма, фосфор, водород и сера. Показано, что адсорбированный водород на нанокристаллах алюминия является основным демодифицирующим элементом первичной α-фазы доэвтектических АКС, а его удаление за счёт интерметаллидов $TiAl_3$, $ZrAl_3$ и TiB_2 обеспечивает модифицирование. Установлено, что выделяющийся при эвтектической кристаллизации молекулярный водород блокирует развитие дендритных микрокристаллов, а натрий и стронций, создавая дополнительные подложки для пузырьков газа, ускоряют формирование разветвлённой эвтектики. Для заэвтектических АКС доказано, что адсорбированный кислород на нанокристаллах кремния препятствует образованию центров кристаллизации, а церий, бериллий, сурьма, фосфор, водород и сера рафинируют поверхность нанокристаллов от кислорода, что повышает число центров и измельчает первичные кристаллы кремния. Термодинамические расчёты подтверждают возможность протекания предложенных реакций. Результаты работы создают теоретическую основу для целенаправленного выбора модификаторов с целью повышения прочности литых заготовок из АКС.

Ключевые слова: алюминиево-кремниевые сплавы, модифицирование, наноструктурная кристаллизация, адсорбированный водород, адсорбированный кислород, рафинирование нанокристаллов, эвтектика.

MODIFICATION OF ALUMINUM-SILICON ALLOYS FOR IMPROVING THE STRENGTH OF BILLETS

Marukovich E.I.[1], Stetsenko V.Yu.[1*], Stetsenko A.V.[2]
[1]The Association of foundrymen and metallurgists of the Republic of Belarus, Minsk,
[2]Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus
*stetsenko.52@bk.ru

The chapter, based on the theory of nanostructural crystallization of metallic melts, examines the mechanisms of modification of aluminum-silicon alloys (ASAs) by such elements as titanium, zirconium, boron, sodium, strontium, cerium, beryllium, antimony, phosphorus, hydrogen, and sulfur. It is shown that hydrogen adsorbed on aluminum nanocrystals is the main demodifying element of the primary α-phase of hypoeutectic ASAs, and its removal through intermetallic compounds $TiAl_3$, $ZrAl_3$, and TiB_2 ensures modification. It has been established that molecular hydrogen released during eutectic crystallization blocks the development of dendritic microcrystals, while sodium and strontium, creating additional substrates for gas bubbles, accelerate the formation of branched eutectic. For hypereutectic ASAs, it is proved that oxygen adsorbed on silicon nanocrystals prevents the formation of crystallization centers, and cerium, beryllium, antimony, phosphorus, hydrogen, and sulfur refine the surface of nanocrystals from oxygen, which increases the number of centers and refines primary silicon crystals. Thermodynamic calculations confirm the feasibility of the proposed reactions. The results of the work provide a theoretical basis for the targeted selection of modifiers to increase the strength of cast billets from ASAs.

Keywords: aluminum-silicon alloys, modification, nanostructural crystallization, adsorbed hydrogen, adsorbed oxygen, nanocrystal refining, eutectic.

Введение

Алюминиево-кремниевые сплавы (АКС) являются относительно легкими, дешевыми и технологичными сплавами. Поэтому они получили большое применение в промышленности среди цветных сплавов. Основным недостатком АКС является низкая механическая прочность. Для ее повышения используется модифицирование структуры отливок. Модифицирование АКС повышает прочность заготовок.

Для модифицирования АКС в основном используют следующие модифицирующие элементы: титан, цирконий, бор, натрий, стронций, церий, бериллий, сурьму, фосфор, водород, серу [1]. Принято считать, что они служат поверхностно-активными элементами (ПАЭ) или образуют центры кристаллизации (ЦК), которыми являются неметаллические включения или интерметаллиды [2–4]. Экспериментально установлено, что бор, стронций и фосфор существенно повышают поверхностную энергию расплавов АКС, а титан и цирконий практически на нее не влияют [5, 6]. Поэтому Ti и Zr не могут быть ПАЭ при кристаллизации АКС. Чтобы неметаллические включения или интерметаллиды, содержащие модифицирующие элементы, были ЦК α-фазы или β_{Si}-фазы, их элементарные кристаллические решетки должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [1, 7]. Согласно этому принципу, подложка может стать ЦК фазы, если они имеют однотипные элементарные кристаллические решетки, а их периоды отличаются не более чем на 8% [1, 8].

Установлено, что элементарные кристаллические решетки продуктов модифицирования АКС и микрокристаллов кристаллизующихся α-фаз и β_{Si}-фазы АКС не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [1, 7, 8].

Цель работы – определение механизмов модифицирования АКС титаном, цирконием, бором, натрием, стронцием, церием, бериллием, сурьмой, фосфором, водородом, серой.

Для достижения цели настоящей работы необходимо использовать теорию наноструктурной кристаллизации металлических расплавов (ТНК) [9]. Она основана на наноструктурном строении металлических расплавов, которые являются наноструктурными системами, состоящими из элементарных нанокристаллов компонентов и их свободных атомов. Кристаллизация металлических расплавов, согласно ТНК, является наноструктурным процессом. В нем сначала из элементарных нанокристаллов и свободных атомов образуются структурообразующие нанокристаллы. Затем из структурообразующих нанокристаллов и свободных атомов формируются ЦК микрокристаллов фаз. Далее из этих ЦК, структурообразующих нанокристаллов и свободных атомов формируются микрокристаллы фаз. При этом ЦК, состоящие из нанокристаллов фаз, будут удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского, поскольку имеют одинаковые элементарные кристаллические решетки с соответствующими микрокристаллами фаз.

1. Модифицирование АКС титаном, цирконием и бором

Титан, цирконий и бор в основном используют для модифицирования первичной структуры доэвтектических АКС, которая представлена первичными микрокристаллами α-фазы ($\alpha_{мкп}$). При больших перегревах и времени выдержки расплавов доэвтектических АКС $\alpha_{мкп}$ распадаются на элементарные нанокристаллы алюминия ($Al_{эн1}$) и кремния ($Si_{эн1}$), свободные атомы алюминия (Al_{a1}) и кремния (Si_{a1}). Согласно ТНК, процесс кристаллизации $\alpha_{мкп}$ происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы ($\alpha_{снп}$) по следующей реакции:

$$Al_{эн1} + Si_{эн1} + Al_{a1} + Si_{a1} = \alpha_{снп}. \quad (1)$$

Затем образуются ЦК ($\alpha_{цкп}$) согласно следующей реакции:

$$\alpha_{\text{снп}} + \text{Al}_{\text{a1}} + \text{Si}_{\text{a1}} = \alpha_{\text{цкп}}. \quad (2)$$

Заканчивается процесс кристаллизации $\alpha_{\text{мкп}}$ по следующей реакции:

$$\alpha_{\text{цкп}} + \alpha_{\text{снп}} + \text{Al}_{\text{a1}} + \text{Si}_{\text{a1}} = \alpha_{\text{мкп}}. \quad (3)$$

Из реакций (1) – (3) следует, что первичная структура доэвтектических АКС, при их кристаллизации, будет определяться концентрацией $\alpha_{\text{цкп}}$. Чем выше эта концентрация, тем более дисперсной становится структура отливок.

На концентрацию $\alpha_{\text{цкп}}$ большое влияние оказывают атомы водорода, которые попадают в расплавы АКС при их взаимодействии с парами (молекулами) атмосферного воздуха [1]. Атомарный водород хорошо адсорбируется алюминием, а значит, и его нанокристаллами [10]. При этом атомы водорода в расплавах АКС не образуют гидридов алюминия [11].

Адсорбированный водород снижает интенсивность объединения нанокристаллов в $\alpha_{\text{цкп}}$, что уменьшает их концентрацию при первичной кристаллизации АКС. Адсорбированный водород является основным демодифицирующим элементом первичной структуры доэвтектических АКС.

Между растворенным водородом $[\text{H}]$ и адсорбированный водородом $\{\text{H}\}$ в расплавах АКС устанавливается равновесие по закону Генри, согласно следующему уравнению [12]:

$$\{\text{H}\} = \text{k}_{\text{г}}[\text{H}], \quad (4)$$

где $\text{k}_{\text{г}}$ – константа Генри.

Согласно уравнению (4), для снижения в расплавах АКС концентраций адсорбированного водорода необходимо уменьшить в этих расплавах концентрации растворенного водорода.

Для модифицирования первичной структуры доэвтектических АКС в основном используют лигатуры, содержащие титан, цирконий, бор. Они образуют интерметаллиды TiAl3, ZrAl3, TiB2, которые являются активными поглотителями и адсорбентами растворенного в расплавах АКС водорода [13]. Эти интерметаллиды уменьшают концентрацию растворенного водорода. При этом, согласно уравнению (4), в расплавах АКС уменьшается концентрация адсорбированного водорода, который является основным демодифицирующим элементом $\alpha_{\text{мкп}}$. Это подтверждается тем, что при пропускании через расплав доэвтектического силумина АК9 постоянного электрического тока, концентрация водорода в расплаве существенно уменьшалась, что приводило к модифицированию (измельчению) зеренной структуры сплава [14].

Таким образом, модифицирующее действие титана, циркония и бора на структуру АКС сводится к уменьшению в расплавах концентраций растворенного, а значит, и адсорбированного водорода, что способствует повышению концентраций $\alpha_{\text{цкп}}$, при кристаллизации АКС, и модифицированию первичной структуры отливок.

2. Модифицирование АКС натрием и стронцием

Натрий и стронций в основном используются для модифицирования эвтектики АКС. Большинство исследователей считают, что Na и Sr являются ПАЭ эвтектических микрокристаллов α-фазы, при кристаллизации АКС, то есть служат модификаторами II рода [2–4]. Но натрий и стронций не растворяются в алюминии, поскольку диаметры атомов натрия и стронция соответственно на 35% и 50% больше диаметра атома алюминия [15]. Диаграммы состояния Al – Na и Al – Sr также свидетельствуют о нерастворимости натрия и стронция в алюминии [16]. Поэтому атомы натрия и стронция не могут быть ПАЭ для эвтектических микрокристаллов α-фазы при кристаллизации АКС.

При кристаллизации эвтектического АКС происходит газоэвтектическая реакция, связанная со значительным выделением молекулярного водорода [1, 7]. В результате на межфазных границах эвтектических микрокристаллов АКС непрерывно

зарождаются, растут и удаляются пузырьки молекулярного водорода [1, 7]. Этот процесс замедляет образование, рост и разветвление дендритных микрокристаллов эвтектики. В результате она становится немодифицированной.

Для модифицирования эвтектики АКС в основном используют натрийсодержащие и стронцийсодержащие флюсы. При их взаимодействии с расплавами АКС происходит восстановление металлических натрия и стронция. Они не растворяются, а диспергируют в расплаве АКС [1]. При этом натрий образует эмульсию, а стронций – коллоид. Это подтверждается тем, что после растворения натрийсодержащего флюса в расплаве эвтектического силумина его вязкость увеличивается примерно в 15 раз [17]. Если силуминовый расплав с натриевой эмульсией подвергнуть фильтрации, то исчезает модифицирующий эффект при кристаллизации эвтектики [18].

Для уменьшения выделения молекулярного водорода, при газоэвтектической реакции, на эвтектических микрокристаллах АКС необходимо создать для этого дополнительные, наиболее эффективные (предпочитаемые) подложки. Ими являются натриевая эмульсия и стронциевый коллоид. На их жидких и твердых микрочастицах предпочтительно образование и удаление пузырьков молекулярного водорода при газоэвтектической реакции [1]. Это подтверждается тем, что Na и Sr увеличивают количество пор в отливках АКС [18].

Таким образом, натрий и стронций, способствуя дегазации расплава АКС при газоэвтектической реакции, ускоряют процесс формирования и разветвления дендритных эвтектических микрокристаллов при эвтектической кристаллизации, что приводит к модифицированию эвтектики отливок.

На кристаллизацию эвтектики АКС большое влияние оказывает повышенная скорость затвердевания расплавов. Она значительно уменьшает демодифицирующее влияние молекулярного водорода на структуру эвтектики, что приводит к получению модифицированных отливок. При этом, в отличие от модифицирования натрием и стронцием, при кристаллизации АКС значительно сокращаются газовые раковины и поры [1].

3. Модифицирование АКС титаном, цирконием и бором

Титан, цирконий и бор в основном используют для модифицирования первичной структуры доэвтектических АКС, которая представлена первичными микрокристаллами α-фазы ($\alpha_{\text{мкп}}$). При больших перегревах и времени выдержки расплавов доэвтектических АКС $\alpha_{\text{мкп}}$ распадаются на элементарные нанокристаллы алюминия ($\text{Al}_{\text{эн1}}$) и кремния ($\text{Si}_{\text{эн1}}$), свободные атомы алюминия (Al_{a1}) и кремния (Si_{a1}). Согласно ТНК, процесс кристаллизации $\alpha_{\text{мкп}}$ происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы ($\alpha_{\text{снп}}$) по следующей реакции:

$$\text{Al}_{\text{эн1}} + \text{Si}_{\text{эн1}} + \text{Al}_{\text{a1}} + \text{Si}_{\text{a1}} = \alpha_{\text{снп}}. \quad (1)$$

Затем образуются ЦК $(\alpha_{\text{цкп}})$ согласно следующей реакции:

$$\alpha_{\text{снп}} + \text{Al}_{\text{a1}} + \text{Si}_{\text{a1}} = \alpha_{\text{цкп}}. \quad (2)$$

Заканчивается процесс кристаллизации $\alpha_{\text{мкп}}$ по следующей реакции:

$$\alpha_{\text{цкп}} + \alpha_{\text{снп}} + \text{Al}_{\text{a1}} + \text{Si}_{\text{a1}} = \alpha_{\text{мкп}}. \quad (3)$$

Из реакций (1) – (3) следует, что первичная структура доэвтектических АКС, при их кристаллизации, будет определяться концентрацией $\alpha_{\text{цкп}}$. Чем выше эта концентрация, тем более дисперсной становится структура отливок.

На концентрацию $\alpha_{\text{цкп}}$ большое влияние оказывают атомы водорода, которые попадают в расплавы АКС при их взаимодействии с парами (молекулами) атмосферного воздуха [1]. Атомарный водород хорошо адсорбируется алюминием, а

значит, и его нанокристаллами [10]. При этом атомы водорода в расплавах АКС не образуют гидридов алюминия [11].

Адсорбированный водород снижает интенсивность объединения нанокристаллов в $\alpha_{\text{цкп}}$, что уменьшает их концентрацию при первичной кристаллизации АКС. Адсорбированный водород является основным демодифицирующим элементом первичной структуры доэвтектических АКС.

Между растворенным водородом $[\text{H}]$ и адсорбированный водородом $\{\text{H}\}$ в расплавах АКС устанавливается равновесие по закону Генри, согласно следующему уравнению [12]:

$$\{\text{H}\} = \text{k}_\text{г}[\text{H}], \tag{4}$$

где $\text{k}_\text{г}$ – константа Генри.

Согласно уравнению (4), для снижения в расплавах АКС концентраций адсорбированного водорода необходимо уменьшить в этих расплавах концентрации растворенного водорода.

Для модифицирования первичной структуры доэвтектических АКС в основном используют лигатуры, содержащие титан, цирконий, бор. Они образуют интерметаллиды TiAl3, ZrAl3, TiB2, которые являются активными поглотителями и адсорбентами растворенного в расплавах АКС водорода [13]. Эти интерметаллиды уменьшают концентрацию растворенного водорода. При этом, согласно уравнению (4), в расплавах АКС уменьшается концентрация адсорбированного водорода, который является основным демодифицирующим элементом $\alpha_{\text{мкп}}$. Это подтверждается тем, что при пропускании через расплав доэвтектического силумина АК9 постоянного электрического тока, концентрация водорода в расплаве существенно уменьшалась, что приводило к модифицированию (измельчению) зеренной структуры сплава [14].

Таким образом, модифицирующее действие титана, циркония и бора на структуру АКС сводится к уменьшению в расплавах концентраций растворенного, а значит, и адсорбированного водорода, что способствует повышению концентраций $\alpha_{\text{цкп}}$, при кристаллизации АКС, и модифицированию первичной структуры отливок.

4. Модифицирование АКС натрием и стронцием

Натрий и стронций в основном используются для модифицирования эвтектики АКС. Большинство исследователей считают, что Na и Sr являются ПАЭ эвтектических микрокристаллов α-фазы, при кристаллизации АКС, то есть служат модификаторами II рода [2–4]. Но натрий и стронций не растворяются в алюминии, поскольку диаметры атомов натрия и стронция соответственно на 35% и 50% больше диаметра атома алюминия [15]. Диаграммы состояния Al – Na и Al – Sr также свидетельствуют о нерастворимости натрия и стронция в алюминии [16]. Поэтому атомы натрия и стронция не могут быть ПАЭ для эвтектических микрокристаллов α-фазы при кристаллизации АКС.

При кристаллизации эвтектического АКС происходит газоэвтектическая реакция, связанная со значительным выделением молекулярного водорода [1, 7]. В результате на межфазных границах эвтектических микрокристаллов АКС непрерывно зарождаются, растут и удаляются пузырьки молекулярного водорода [1, 7]. Этот процесс замедляет образование, рост и разветвление дендритных микрокристаллов эвтектики. В результате она становится немодифицированной.

Для модифицирования эвтектики АКС в основном используют натрийсодержащие и стронцийсодержащие флюсы. При их взаимодействии с расплавами АКС происходит восстановление металлических натрия и стронция. Они не растворяются, а диспергируют в расплаве АКС [1]. При этом натрий образует эмульсию, а стронций – коллоид. Это подтверждается тем, что после растворения натрийсодержащего флюса в расплаве эвтектического силумина его вязкость увеличивается примерно в 15 раз [17]. Если силуминовый расплав с натриевой эмульсией подвергнуть фильтрации, то исчезает модифицирующий эффект при кристаллизации эвтектики [18].

Для уменьшения выделения молекулярного водорода, при газоэвтектической реакции, на эвтектических микрокристаллах АКС необходимо создать для этого дополнительные, наиболее эффективные (предпочитаемые) подложки. Ими являются натриевая эмульсия и стронциевый коллоид. На их жидких и твердых микрочастицах предпочтительно образование и удаление пузырьков молекулярного водорода при газоэвтектической реакции [1]. Это подтверждается тем, что Na и Sr увеличивают количество пор в отливках АКС [18].

Таким образом, натрий и стронций, способствуя дегазации расплава АКС при газоэвтектической реакции, ускоряют процесс формирования и разветвления дендритных эвтектических микрокристаллов при эвтектической кристаллизации, что приводит к модифицированию эвтектики отливок.

На кристаллизацию эвтектики АКС большое влияние оказывает повышенная скорость затвердевания расплавов. Она значительно уменьшает демодифицирующее влияние молекулярного водорода на структуру эвтектики, что приводит к получению модифицированных отливок. При этом, в отличие от модифицирования натрием и стронцием, при кристаллизации АКС значительно сокращаются газовые раковины и поры [1].

5. Модифицирование АКС церием, бериллием, сурьмой

Церий, бериллий и сурьма в основном используются для модифицирования первичной структуры заэвтектических АКС, которая представлена первичными микрокристаллами кремния ($\mathrm{Si_{мкп}}$).

Расплавы заэвтектических АКС состоят из элементарных нанокристаллов кремния ($\mathrm{Si_{эн2}}$), алюминия ($\mathrm{Al_{эн2}}$) и свободных атомов кремния ($\mathrm{Si_{a2}}$), алюминия ($\mathrm{Al_{a2}}$). Согласно ТНК, процесс кристаллизации $\mathrm{Si_{мкп}}$ происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы ($\mathrm{Si_{снп}}$) по следующей реакции:

$$\mathrm{Si_{эн2} + Si_{a2} = Si_{снп}}. \quad (5)$$

Затем образуются ЦК ($\mathrm{Si_{цкп}}$) согласно следующей реакции:

$$\mathrm{Si_{снп} + Si_{a2} = Si_{цкп}}. \quad (6)$$

Заканчивается процесс кристаллизации $\mathrm{Si_{мкп}}$ по следующей реакции:

$$\mathrm{Si_{цкп} + Si_{снп} + Si_{a2} = Si_{мкп}}. \quad (7)$$

Из реакций (5) – (7) следует, что первичная структура заэвтектических АКС, при их кристаллизации, будет определяться концентрацией $\mathrm{Si_{цкп}}$. Чем выше эта концентрация, тем более дисперсной становится структура отливок.

На концентрацию $\mathrm{Si_{цкп}}$ большое влияние оказывают атомы кислорода, которые попадают в расплавы АКС при их взаимодействии с молекулами атмосферного воздуха [1]. Атомарный кислород хорошо адсорбируется кремнием, а значит, и его нанокристаллами [10].

Теплота адсорбции (Q) зависит от температуры (T) согласно следующему уравнению [10]:

$$\mathrm{Q = ae^{\frac{b}{T}}} \quad (8)$$

где a, b – константы; e – основание натурального логарифма, e = 2,72.

При температурах T1 и T2 имеем, соответственно, теплоты адсорбции Q1 и Q2. Тогда, исходя из уравнения (8), получим следующее расчетное уравнение:

$$\mathrm{Q_2 = Q_1 e^{\frac{T_1 - T_2}{T_2}}}. \quad (9)$$

При Т1 = 298 К теплота адсорбции атомов кислорода на кремнии Q_1 = 880 кДж/моль [10]. Тогда, согласно уравнению (8), при средней температуре модифицирования заэвтектических АКС Т2 = 1100 К, теплота адсорбции атомов кислорода на кремнии Q_2 = 440 кДж/моль. Это означает, что энтальпия адсорбции атомов кислорода на $Si_{эн2}$ (ΔH_0), при температуре модифицирования АКС 1100 К, равна –440 кДж/моль.

Для термодинамического расчета экзотермических реакций в качестве основного критерия выбираем энтальпию реакции при температуре 1100 К [11, 12]. Определим, могут ли $Al_{эн2}$ в расплавах заэвтектических АКС рафинировать $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода. Для этого необходимо учесть, что в расплавах заэвтектических АКС концентрация атомов кислорода относительно мала, поэтому на $Si_{эн2}$ с адсорбированным кислородом предпочтительно образование газообразного оксида $(Al_2O)_г$ [19]. Исходя из этого, произведем термодинамический расчет следующей реакции:

$$\{O\}Si_{эн2} + 2Al_{эн2} = (Al_2O)_г + Si_{эн2} + \Delta H_1, \quad (10)$$

где $\{O\}Si_{эн2}$ – кислород, адсорбированный на $Si_{эн2}$; ΔH_1 –энтальпия реакции (10).

Реакцию (10) можно представить как сумму следующих двух реакций:

$$2Al_{эн2} + O = (Al_2O)_г + \Delta H_2, \quad (11)$$

где ΔH_2 – энтальпия реакции (11);

$$\{O\}Si_{эн2} = O + Si_{эн2} + \Delta H_3, \quad (12)$$

где ΔH_3 – энтальпия реакции (12), $\Delta H_3 = -\Delta H_0 = 440$ кДж/моль.

Реакцию (11) можно представить как сумму следующих трех реакций:

$$2Al + \frac{1}{2}O_2 = (Al_2O)_г + \Delta H_4, \quad (13)$$

где ΔH_4 – энтальпия реакции (13), равная –182 кДж/моль [19];

$$O = \frac{1}{2}O_2 + \Delta H_5, \quad (14)$$

где ΔH_5 – энтальпия реакции (14), равная –250 кДж/моль [15];

$$2Al_{эн2} = 2Al + \Delta H_6, \quad (15)$$

где ΔH_6 – энтальпия реакции (15), равная –5 кДж/моль [15].

Тогда $\Delta H_2 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 =$ –437 кДж/моль. Величина $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 =$ 3 кДж/моль. Получили $\Delta H_1 > 0$. Это означает, что реакция (10) не происходит. Поэтому в расплавах заэвтектических АКС $Al_{эн2}$ не могут рафинировать $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода.

В расплавах заэвтектических АКС атомарный кислород, адсорбируясь на $Si_{эн2}$, препятствуют образованию $Si_{цкп}$, что снижает их концентрацию при кристаллизации. Тогда процесс модифицирования $Si_{мкп}$ сводится к рафинированию $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода.

При растворении в расплавах заэвтектических АКС церия его микрокристаллы в основном распадаются на элементарные нанокристаллы церия $(Ce_{эн})$. Взаимодействие адсорбированного кислорода с $Ce_{эн}$ происходит согласно следующей реакции:

$$3\{O\}Si_{эн2} + 2Ce_{эн} = Ce_2O_3 + 3Si_{эн2} + \Delta H_7, \quad (16)$$

где ΔH_7 – энтальпия реакции (16).
Реакцию (16) можно представить как сумму следующих двух реакций:

$$3\{O\}Si_{эн2} = 3O + 3Si_{эн2} + \Delta H_8, \quad (17)$$

где ΔH_8 – энтальпия реакции (17), $\Delta H_8 = -3\Delta H_0 = 1320$ кДж/моль;

$$2Ce_{эн} + 3O = Ce_2O_3 + \Delta H_9, \quad (18)$$

где ΔH_9 – энтальпия реакции (18).
Реакцию (18) можно представить как сумму следующих трех реакций:

$$2Ce + \frac{3}{2}O_2 = Ce_2O_3 + \Delta H_{10}, \quad (19)$$

где ΔH_{10} – энтальпия реакции (19), равная –1823 кДж/моль [19];

$$3O = \frac{3}{2}O_2 + \Delta H_{11}, \quad (20)$$

где ΔH_{11} – энтальпия реакции (20), равная –750 кДж/моль [15];

$$2Ce_{эн} = 2Ce + \Delta H_{12}, \quad (21)$$

где ΔH_{12} – энтальпия реакции (21), равная –4 кДж/моль [15].
Тогда $\Delta H_9 = \Delta H_{10} + \Delta H_{11} + \Delta H_{12} =$ –2577 кДж/моль. Величина $\Delta H_7 = \Delta H_8 + \Delta H_9 =$ –1257 кДж/моль. Получили $\Delta H_7 < 0$. Это означает, что реакция (16) происходит. Поэтому в расплавах заэвтектических АКС $Ce_{эн}$ рафинируют $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода.

При растворении в расплавах заэвтектических АКС бериллия его микрокристаллы в основном распадаются на элементарные нанокристаллы бериллия $(Be_{эн})$. Взаимодействие адсорбированного кислорода с $Be_{эн}$ происходит согласно следующей реакции:

$$\{O\}Si_{эн2} + Be_{эн} = BeO + Si_{эн2} + \Delta H_{13}, \quad (22)$$

где ΔH_{13} – энтальпия реакции (22).
Реакцию (22) можно представить как сумму следующих двух реакций:

$$\{O\}Si_{эн2} = O + Si_{эн2} + \Delta H_{14}, \quad (23)$$

где ΔH_{14} – энтальпия реакции (23), $\Delta H_{14} = -\Delta H_0 = 440$ кДж/моль;

$$Be + O = BeO + \Delta H_{15}, \quad (24)$$

где ΔH_{15} – энтальпия реакции (24).
Реакцию (24) можно представить как сумму следующих трех реакций:

$$Be + \frac{1}{2}O_2 = BeO + \Delta H_{16}, \quad (25)$$

где ΔH_{16} – энтальпия реакции (25), равная –596 кДж/моль [19];

$$O = \frac{1}{2}O_2 + \Delta H_{17}, \quad (26)$$

где ΔH_{17} – энтальпия реакции (26), равная –250 кДж/моль [15];

$$Be_{эн} = Be + \Delta H_{18}, \quad (27)$$

где ΔH_{18} – энтальпия реакции (27), равная –4 кДж/моль [15].

Тогда $\Delta H_{15} = \Delta H_{16} + \Delta H_{17} + \Delta H_{18} =$ –850 кДж/моль. Величина $\Delta H_{13} = \Delta H_{14} + \Delta H_{15} =$ –410 кДж/моль. Получили $\Delta H_{13} < 0$. Это означает, что реакция (22) происходит. Поэтому в расплавах заэвтектических АКС $Be_{эн}$ рафинируют $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода.

При растворении в расплавах заэвтектических АКС сурьмы ее микрокристаллы в основном распадаются на элементарные нанокристаллы сурьмы $(Sb_{эн})$. Взаимодействие адсорбированного кислорода с $Sb_{эн}$ происходит согласно следующей реакции:

$$3\{O\}Si_{эн2} + 2Sb_{эн} = Sb_2O_3 + 3Si_{эн2} + \Delta H_{19}, \quad (28)$$

где ΔH_{19} – энтальпия реакции (28).

Реакцию (28) можно представить как сумму следующих двух реакций:

$$3\{O\}Si_{эн2} = 3O + 3Si_{эн2} + \Delta H_{20}, \quad (29)$$

где ΔH_{20} – энтальпия реакции (29), $\Delta H_{20} = -3\Delta H_0 = 1320$ кДж/моль;

$$2Sb_{эн} + 3O = Sb_2O_3 + \Delta H_{21}, \quad (30)$$

где ΔH_{21} – энтальпия реакции (30).

Реакцию (30) можно представить как сумму следующих трех реакций:

$$2Sb + \frac{3}{2}O_2 = Sb_2O_3 + \Delta H_{22}, \quad (31)$$

где ΔH_{22} – энтальпия реакции (31), равная –667 кДж/моль [19];

$$3O = \frac{3}{2}O_2 + \Delta H_{23}, \quad (32)$$

где ΔH_{23} – энтальпия реакции (32), равная –750 кДж/моль [15];

$$Sb_{эн} = Sb + \Delta H_{24}, \quad (33)$$

где ΔH_{24} – энтальпия реакции (33), равная –5 кДж/моль [15].

Тогда $\Delta H_{21} = \Delta H_{22} + \Delta H_{23} + \Delta H_{24} =$ –1422 кДж/моль. Величина $\Delta H_{19} = \Delta H_{20} + \Delta H_{21} =$ –102 кДж/моль. Получили $\Delta H_{19} < 0$. Это означает, что реакция (28) происходит. Поэтому в расплаве заэвтектических АКС $Sb_{эн}$ рафинируют $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода.

Таким образом, процесс модифицирования первичных микрокристаллов кремния заэвтектических АКС церием, бериллием и сурьмой заключается в рафинировании $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода, что приводит к увеличению концентрации $Si_{цкп}$ и получению отливок с модифицированной первичной структурой.

6. Модифицирование АКС фосфором, водородом, серой

Фосфор, водород, сера в основном используются для модифицирования первичной структуры заэвтектических АКС, которая представлена $Si_{мкп}$.

При растворении в расплавах заэвтектических АКС фосфора, водорода, серы они атомизируются [1]. Тогда взаимодействие адсорбированного кислорода с атомарным фосфором (P_a) в расплавах заэвтектических АКС происходит по следующей реакции:

$$10\{O\}Si_{эн2} + 4P_a = (P_4O_{10})_г + 10Si_{эн2} + \Delta H_{25}, \quad (34)$$

где $(P_4O_{10})_г$ – газообразный оксид фосфора; ΔH_{25} –энтальпия реакции (34).

Реакцию (34) можно представить как сумму следующих двух реакций:

$$10\{O\}Si_{эн2} = 10 \cdot O + 10Si_{эн2} + \Delta H_{26}, \quad (35)$$

где ΔH_{26} – энтальпия реакции (35), $\Delta H_{26} = -10\Delta H_0 = 4400$ кДж/моль;

$$4P_a + 10 \cdot O = (P_4O_{10})_г + \Delta H_{27}, \quad (36)$$

где ΔH_{27} – энтальпия реакции (36).

Реакцию (36) можно представить как сумму следующих трех реакций:

$$4P + 5O_2 = (P_4O_{10})_г + \Delta H_{28}, \quad (37)$$

где ΔH_{28} – энтальпия реакции (37), равная –2944 кДж/моль [19];

$$10 \cdot O = 5O_2 + \Delta H_{29}, \quad (38)$$

где ΔH_{29} – энтальпия реакции (38), равная –2500 кДж/моль [15];

$$4P_a = 4P + \Delta H_{30}, \quad (39)$$

где ΔH_{30} – энтальпия реакции (39), равная –1267 кДж/моль [15].

Тогда $\Delta H_{27} = \Delta H_{28} + \Delta H_{29} + \Delta H_{30} =$ –6711 кДж/моль. Величина $\Delta H_{25} = \Delta H_{26} + \Delta H_{27} =$ –2311 кДж/моль. Получили $\Delta H_{25} < 0$. Это означает, что реакция (34) происходит, то есть фосфор в расплавах заэвтектических АКС рафинирует $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода.

Взаимодействие адсорбированного кислорода с атомарным водородом в расплавах заэвтектических АКС происходит по следующей реакции:

$$\{O\}Si_{эн2} + 2H = (H_2O)_г + Si_{эн2} + \Delta H_{31}, \quad (40)$$

где $(H_2O)_г$ – газообразная вода; ΔH_{31} – энтальпия реакции (40).

Реакцию (40) можно представить как сумму следующих двух реакций:

$$\{O\}Si_{эн2} = O + Si_{эн2} + \Delta H_{32}, \quad (41)$$

где ΔH_{32} – энтальпия реакции (41), $\Delta H_{32} = -\Delta H_0 = 440$ кДж/моль;

$$2H + O = (H_2O)_г + \Delta H_{33}, \quad (42)$$

где ΔH_{33} – энтальпия реакции (42).

Реакцию (42) можно представить как полусумму следующих трех реакций:

$$2H_2 + O_2 = 2(H_2O)_г + \Delta H_{34}, \quad (43)$$

где ΔH_{34} – энтальпия реакции (43), равная –497 кДж/моль [19];

$$4H = 2H_2 + \Delta H_{35}, \quad (44)$$

где ΔH_{35} – энтальпия реакции (44), равная –873 кДж/моль [15];

$$2 \cdot O = O_2 + \Delta H_{36}, \quad (45)$$

где ΔH_{36} – энтальпия реакции (45), равная –500 кДж/моль [15].

Тогда $\Delta H_{33} = 0{,}5(\Delta H_{34} + \Delta H_{35} + \Delta H_{36}) =$ –935 кДж/моль. Величина $\Delta H_{31} = \Delta H_{32} + \Delta H_{33} =$ –495 кДж/моль. Получили $\Delta H_{31} < 0$. Это означает, что реакция (40) происходит,

то есть атомарный водород в расплаве заэвтектических АКС рафинирует $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода.

В результате реакции (40) образуются газообразная вода, которая реагируют с Al_{a2} согласно следующей реакции:

$$3(H_2O)_г + 2Al_{a2} = (Al_2O_3)_м + 6H, \quad (46)$$

где $(Al_2O_3)_м$ – молекулы оксида алюминия.

Газообразная вода также взаимодействуют с $Al_{эн2}$ по следующей реакции:

$$3(H_2O)_г + 2Al_{эн2} = (Al_2O_3)_{эн} + 6H, \quad (47)$$

где $(Al_2O_3)_{эн}$ – элементарные нанокристаллы оксида алюминия.

После реакций (46) и (47) происходит следующая реакция:

$$(Al_2O_3)_{эн} + (Al_2O_3)_м = (Al_2O_3)_{мк}, \quad (48)$$

где $(Al_2O_3)_{мк}$ – микрокристаллы оксида алюминия.

В результате реакций (46) и (47) образуются атомы водорода, которые будут рафинировать $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода. Кроме этого, атомарный водород будет адсорбироваться нанокристаллами оксида алюминия, препятствуя образованию центров кристаллизации $(Al_2O_3)_{мк}$. В результате будут образовываться крупные микрокристаллы оксида алюминия.

Взаимодействие адсорбированного кислорода с атомарной серой (S_a) в расплавах заэвтектических АКС происходит по следующей реакции:

$$2\{O\}Si_{эн2} + S_a = SO_2 + 2Si_{эн2} + \Delta H_{37}, \quad (49)$$

где ΔH_{37} – энтальпия реакции (49).

Реакцию (49) можно представить как сумму следующих двух реакций:

$$2\{O\}Si_{эн2} = 2 \cdot O + 2Si_{эн2} + \Delta H_{38}, \quad (50)$$

где ΔH_{38} – энтальпия реакции (50), $\Delta H_{38} = -2\Delta H_0 = 880$ кДж/моль;

$$S_a + 2 \cdot O = SO_2 + \Delta H_{39}, \quad (51)$$

где ΔH_{39} – энтальпия реакции (51).

Реакцию (51) можно представить как сумму следующих трех реакций:

$$S + O_2 = SO_2 + \Delta H_{40}, \quad (52)$$

где ΔH_{40} – энтальпия реакции (52), равная –297 кДж/моль [19];

$$2 \cdot O = O_2 + \Delta H_{41}, \quad (53)$$

где ΔH_{41} – энтальпия реакции (53), равная –500 кДж/моль [15];

$$S_a = S + \Delta H_{42}, \quad (54)$$

где ΔH_{42} – энтальпия реакции (54), равная –273 кДж/моль [15].

Тогда $\Delta H_{39} = \Delta H_{40} + \Delta H_{41} + \Delta H_{42} =$ –1070 кДж/моль. Величина $\Delta H_{37} = \Delta H_{38} + \Delta H_{39} =$ –190 кДж/моль. Получили $\Delta H_{37} < 0$. Это означает, что реакция (49) происходит, то есть сера в расплавах заэвтектических АКС рафинирует $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода.

Таким образом, процесс модифицирования первичных микрокристаллов кремния заэвтектических АКС фосфором, водородом и серой заключается в рафинировании $Si_{эн2}$ от адсорбированного кислорода, что приводит к увеличению концентрации $Si_{цкп}$ и получению отливок с модифицированной первичной структурой.

Выводы

1. Для исследования процессов модифицирования АКС титаном, цирконием, бором, натрием, стронцием, церием, бериллием, сурьмой, фосфором, водородом и серой необходимо использовать теорию наноструктурной кристаллизации металлических расплавов.

2. Адсорбированный на элементарных нанокристаллах алюминия водород является основным демодифицирующим элементом первичной структуры доэвтектических АКС. Модифицирующее действие титана, циркония и бора сводится к уменьшению в расплавах концентрации адсорбированного водорода, что способствует повышению концентрации центров кристаллизации первичных микрокристаллов α-фазы, при кристаллизации доэвтектических АКС, и модифицированию первичной структуры отливок.

3. Молекулярный водород, выделяющийся на эвтектических дендритных микрокристаллах при кристаллизации АКС, является основным демодифицирующим элементом структуры эвтектики отливок. Модифицирующее действие натрия и стронция сводится к снижению блокирующего влияния молекулярным водородом развития дендритных микрокристаллов эвтектики АКС, что способствует модифицированию эвтектической структуры отливок.

4. Адсорбированный на элементарных нанокристаллах кремния кислород является основным демодифицирующим элементом первичной структуры заэвтектических АКС. Модифицирующее действие церия, бериллия, сурьмы, фосфора, водорода и серы сводится к уменьшению в расплавах концентрации адсорбированного кислорода, что способствует повышению концентрации центров кристаллизации первичных микрокристаллов кремния при кристаллизации заэвтектических АКС и модифицированию первичной структуры отливок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стеценко, В. Ю. Теоретические и технологические основы получения заготовок повышенной износостойкости из силуминов с высокодисперсной инвертированной структурой: дис. … д-ра техн. наук / В.Ю. Стеценко. – Минск: БНТУ, 2021. – 308 с.

2. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учебник / А.В. Курдюмов [и др.]. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 615 с.

3. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов / И.Г. Бродова [и др.]. – Екатеринбург: УРО РАН, 2005. – 370 с.

4. Напалков, В.И. Модифицирование алюминиевых сплавов: монография / В.И. Напалков, С.В. Махов, А.В. Поздняков; под. ред. В.И. Напалкова. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2017. – 348 с.

5. О модифицирующем влиянии некоторых добавок на кристаллизацию силумина / В.П. Ефименко [и др.] // Изв. высш. учеб. завед. Цветная металлургия. – 1982. – № 6. – С. 86–89.

6. Исследование процессов модифицирования Al–Si сплавов / Г.М. Кимстач [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1984. – № 8. – С. 57–59.

7. Марукович, Е.И. Модифицирование сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко. – Минск: Беларуская навука, 2009. – 192 с.

8. Марукович, Е.И. Кристаллизация металлов и сплавов: монография / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, К.В. Никитин, А.В. Стеценко. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2025. – 192 с.

9. Марукович, Е.И. О теории кристаллизации металлических расплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литейное производство. – 2025. – № 6. – С. 6–11.

10. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник / Под ред. Б.А. Колачева и Ю.В. Левинского. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.

11. Антонова, М.М. Свойства гидридов металлов: справочник / М.М. Антонова. – Киев: Наукова думка, 1975. – 128 с.

12. Жуховицкий, А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 2001. – 688 с.

13. Газы и оксиды в алюминиевых формируемых сплавах / В.И. Добаткин [и др.]. М.: Металлургия, 1976. – 264 с.

14. Килин, А.Б. Влияние электрического тока на дегазацию и модифицирование алюминиевых сплавов / А.Б. Килин // Литейное производство. – 2022. – № 8. – С. 21–22.

15. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

16. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Наука, 1977. – 228 с.

17. Боом, Е.А. Природа модифицирования сплава типа силумин / Е.А. Боом. – М.: Металлургия, 1972. – 72 с.

18. О рафинировании и модифицировании алюминиевых сплавов / С.П. Задруцкий [и др.] // Литейное производство. – 2004. – № 3. – С. 17–22.

19. Физико-химические свойства окислов: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

REFERENCES

1. Stecenko, V. YU. Teoreticheskie i tekhnologicheskie osnovy polucheniya zagotovok povyshennoj iznosostojkosti iz siluminov s vysokodispersnoj invertirovannoj strukturoj: dis. … d-ra tekhn. nauk / V.YU. Stecenko. – Minsk: BNTU, 2021. – 308 s. (in Russian)

2. Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnyh metallov: uchebnik / A.V. Kurdyumov [i dr.]. – M.: Izd. Dom MISiS, 2011. – 615 s. (in Russian)

3. Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svojstv alyuminievyh splavov / I.G. Brodova [i dr.]. – Ekaterinburg: URO RAN, 2005. – 370 s. (in Russian)

4. Napalkov, V.I. Modificirovanie alyuminievyh splavov: monografiya / V.I. Napalkov, S.V. Mahov, A.V. Pozdnyakov; pod. red. V.I. Napalkova. – M.: Izd. Dom MISiS, 2017. – 348 s. (in Russian)

5. O modificiruyushchem vliyanii nekotoryh dobavok na kristallizaciyu silumina / V.P. Efimenko [i dr.] // Izv. vyssh. ucheb. zaved. Cvetnaya metallurgiya. – 1982. – № 6. – S. 86–89. (in Russian)

6. Issledovanie processov modificirovaniya Al–Si splavov / G.M. Kimstach [i dr.] // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 1984. – № 8. – S. 57–59. (in Russian)

7. Marukovich, E.I. Modificirovanie splavov / E.I. Marukovich, V.YU. Stecenko. – Minsk: Belaruskaya navuka, 2009. – 192 s. (in Russian)

8. Marukovich, E.I. Kristallizaciya metallov i splavov: monografiya / E.I. Marukovich, V.YU. Stecenko, K.V. Nikitin, A.V. Stecenko. – Samara: Samar. gos. tekhn. un-t, 2025. – 192 s. (in Russian)

9. Marukovich, E.I. O teorii kristallizacii metallicheskih rasplavov / E.I. Marukovich, V.YU. Stecenko, A.V. Stecenko // Litejnoe proizvodstvo. – 2025. – № 6. – S. 6–11. (in Russian)

10. Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami: spravochnik / Pod red. B.A. Kolacheva i YU.V. Levinskogo. – M.: Metallurgiya, 1987. – 368 s. (in Russian)

11. Antonova, M.M. Svojstva gidridov metallov: spravochnik / M.M. Antonova. – Kiev: Naukova dumka, 1975. – 128 s. (in Russian)

12. ZHuhovickij, A.A. Fizicheskaya himiya / A.A. ZHuhovickij, L.A. SHvarcman. – M.: Metallurgiya, 2001. – 688 s. (in Russian)

13. Gazy i oksidy v alyuminievyh formiruemyh splavah / V.I. Dobatkin [i dr.]. M.: Metallurgiya, 1976. – 264 s. (in Russian)

14. Kilin, A.B. Vliyanie elektricheskogo toka na degazaciyu i modificirovanie alyuminievyh splavov / A.B. Kilin // Litejnoe proizvodstvo. – 2022. – № 8. – S. 21–22. (in Russian)

15. Svojstva elementov. CH. 1. Fizicheskie svojstva. Spravochnik. – M.: Metallurgiya, 1976. – 600 s. (in Russian)

16. Diagrammy sostoyaniya sistem na osnove alyuminiya i magniya: spravochnik / Pod red. M.E. Drica. – M.: Nauka, 1977. – 228 s. (in Russian)

17. Boom, E.A. Priroda modificirovaniya splava tipa silumin / E.A. Boom. – M.: Metallurgiya, 1972. – 72 s. (in Russian)

18. O rafinirovanii i modificirovanii alyuminievyh splavov / S.P. Zadruckij [i dr.] // Litejnoe proizvodstvo. – 2004. – № 3. – S. 17–22. (in Russian)

19. Fiziko-himicheskie svojstva okislov: spravochnik / Pod red. G.V. Samsonova. – M.: Metallurgiya, 1978. – 472 s. (in Russian)

Глава поступила в редакцию 05.03.2026

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ngo Thi Anh Tuyet....208
Абзаев Ю.А....82
Акбаров Р.Ю....146
Арипова М.Х....135
Багрец Д.А....208
Бобарикин Ю.Л....4
Веремейчик А.И....222
Грунтович Н.В....303
Даминов А.С....23
Дородейко В.Г....282
Каримов М.А....164
Карпачёва М.С....282
Клопотов А.А....82
Клубович В.В....263
Коледова Е.С....23
Колобов Ю.Р....42
Константинов В.М....94
Короткевич С.В....303
Костюкевич П.А....197
Кузей А.М....197
Кулак М.М....263
Лазарев М.А....164
Лецко А.И....234
Лешок В.А....94
Липатникова Я.Д....68
Лукьянова Е.А....117
Манохин С.С....42
Мартыненко Н.С....117
Мартьянов Ю.В....4
Марукович Е.И....325
Мелентьев С.В....82
Мозжаров С.Е....208
Окунев В.В....146
Пантелеенко Ф.И....57
Петрова-Буркина О.А....244
Плескачевский Ю.М....303
Поддубная Н.Н....135, 164
Попов Р.Ю....57
Ражаматов О.Т....135, 146
Реутёнок Ю.А....234
Рубаник В.В....208, 244, 263, 282
Рубаник В.В. мл....244, 282
Рыбальченко О.В....117
Семенченко М.В....94
Соловьева Ю.В....68
Стеценко А.В....325
Стеценко В.Ю....325
Талако Т.Л....234
Токмачева-Колобова А.Ю....42
Томило В.А....4
Филиппова В.П....177
Хафизова Э.Д....117
Хвисевич В.М....222
Холодарь Б.Г....222
Шеина О.Д....23
Шерматов Ж.З....135, 146, 164
Шиманская А.Н....57
Югов Н.Т....68
Юхин Ю.М....23

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 20 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВОЛОЧЕНИЯ И СВИВКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО МЕТАЛЛОКОРДА
Томило В.А., Бобарикин Ю.Л., Мартьянов Ю.В. 4

Глава 21 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВИСМУТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ
Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Даминов А.С., Шеина О.Д...... 23

Глава 22 ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ИНИЦИИРУЕМЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ И ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ
Колобов Ю.Р., Токмачева-Колобова А.Ю., Манохин С.С...... 42

Глава 23 ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ
Попов Р.Ю., Пантелеенко Ф.И., Шиманская А.Н. 57

Глава 24 ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРЕГРАДЫ И ПРОБОЙНИКА С УЧЕТОМ ДИСЛОКАЦИОННЫХ МИКРОМЕХАНИЗМОВ ПЛАСТИЧНОСТИ
Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В., Югов Н.Т. 68

Глава 25 ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В СПЛАВАХ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ $D1_a$
Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Мелентьев С.В...... 82

Глава 26 СТРУКТУРНО-ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ПРИЕМОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ
Константинов В.М., Лешок В.А., Семенченко М.В. 94

Глава 27 ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ БИОРЕЗОРИРУЕМЫХ ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ
Мартыненко Н.С., Хафизова Э.Д., Лукьянова Е.А., Рыбальченко О.В. 117

Глава 28 ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БОЛЬШОЙ СОЛНЕЧНОЙ ПЕЧИ
Шерматов Ж.З., Арипова М.Х., Ражаматов О.Т., Поддубная Н.Н...... 135

Глава 29 РАЗРАБОТКА СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ, ОПТИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОЛЬШИХ СОЛНЕЧНЫХ УСТАНОВОК
Шерматов Ж.З., Акбаров Р.Ю., Ражаматов О.Т., Окунев В.В. 146

Глава 30 СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НА БОЛЬШОЙ СОЛНЕЧНОЙ ПЕЧИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА
Шерматов Ж.З., Каримов М.А., Поддубная Н.Н., Лазарев М.А. 164

Глава 31 СООТНОШЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЕГРЕГАЦИЙ РАСТВОРЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ α-Fe
Филиппова В.П. 177

Глава 32 ОКСИД-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Костюкевич П.А., Кузей А.М...... 197

Глава 33 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ
Рубаник В.В., Багрец Д.А., Мозжаров С.Е., Ngo Thi Anh Tuyet..... 208

Глава 34 АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ СТАЛИ 35 ПРИ КРУЧЕНИИ
Веремейчик А.И., Хвисевич В.М., Холодарь Б.Г...... 222

Глава 35 САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБИДА БОРА
Талако Т.Л., Реутёнок Ю.А., Лецко А.И...... 234

Глава 36 ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА И МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И АНИОННО-ОБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ
Петрова-Буркина О.А., Рубаник В.В. мл., Рубаник В.В...... 244

Глава 37 ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ
Клубович В.В., Кулак М.М., Рубаник В.В...... 263

Глава 38 ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ПРОЦЕССЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ
Рубаник В.В. Карпачёва М.С., Рубаник В.В. мл., Дородейко В.Г...... 282

Глава 39 ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭВОЛЮЦИЮ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛОВ
Короткевич С.В., Грунтович Н.В., Плескачевский Ю.М. 303

Глава 40 МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ЗАГОТОВОК
Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.…… ……..325

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 33939

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

МОНОГРАФИЯ

В двух томах

Том 2

Редактор *В.В. Рубаник*
Корректор *А. Н. Ужекина*
Компьютерная верстка *А.Н. Ужекина*
Технический редактор *М.В. Мартынова*

Подписано в печать 15.06.2026. Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Цифровая печать.
Усл. печ. л. 38,1. Уч.-изд. л. 20,8.
Тираж 25. Заказ 1106.

Издатель: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск

Полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Информационно-вычислительный центр
Национального статистического комитета Республики Беларусь».
Просп. Партизанский, 12а-8а, 220070, Минск, Республика Беларусь
ЛП № 02330/10 от 28.10.2013
тел. (375-17) 379-70-32
факс: (375-17) 378-52-11
www.ivcstat.by