

Труды

ПОЛИТЕХ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Министерство образования и науки РФ Российская Академия наук Отделение нанотехнологий и информационных технологий РАН Отделение химии и наук о материалах РАН Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» Научный совет РАН по физике конденсированных сред Санкт-Петербургский научный центр РАН Институт физики твердого тела РАН Санкт-Петербургский академический университетнаучно-образовательный центр нанотехнологий РАН Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

при поддержке и участии

Российского фонда фундаментальных исследований Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга

международной научно-технической конференции

# Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ' 2016, 21-25 июня 2016)

Proceedings of the International Scientific and Technical Conference

Nanotechnologies of Functional Materials (NFM' 2016, June 21-25, 2016)

Российская Академия наук	Russian Academy of Sciences		
Отделение нанотехнологий и	Department of Nanotechnology and		
информационных технологий РАН	Information Technologies of RAS		
Научный совет РАН по физике	Scientific Council of RAS on Physics of		
конденсированных сред	Condensed Matter		
Санкт-Петербургский научный центр РАН	Saint Petersburg Scientific Center of RAS		
Институт физики твердого тела РАН	Institute of Solid State Physics of RAS		
Санкт-Петербургский институт	Saint Petersburg Institute for Informatics and		
информатики и автоматизации РАН	Automation of RAS		
Санкт-Петербургский политехнический	Peter the Great Saint Petersburg		
университет Петра Великого	Polytechnic University		
Санкт-Петербургский академический	Saint Petersburg Academic		
университет-	University-		
научно-образовательный центр	Nanotechnology Research and Education		
нанотехнологий РАН	Centre RAS		
при поддержке	supported by		
Министерства образования и науки РФ	The Ministry of Education and Science of the		
Российского фонда фундаментальных	Russian Federation		
исследований	Russian Fund for Basic Research		
Правительства Санкт-Петербурга	Saint Petersburg City Government		
(Комитета по науке и высшей школе)	(Committee for Science and Higher Education)		

## НАНОТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ (НФМ'16)

## ТРУДЫ международной научно-технической конференции

21-25 июня 2016 года

## NANOTECHNOLOGIES OF FUNCTIONAL MATERIALS (NFM'14)

## **PROCEEDINGS** of the International Scientific and Technical Conference

## Juni 21-25, 2016

## Санкт-Петербург Издательство Политехнического университета 2016

Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16): Труды международной научно-технической конференции. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2016. 629 с. Nanotechnologies of functional materials (NFM'16).

Представлены тезисы докладов конференции, отражающие современное состояние исследований и практических приложений в области нанотехнологии функциональных материалов.

Все материалы тематически укладываются в следующие направления:

1. Физико-химические особенности наноструктурного состояния;

2. Аморфные, нанокристаллические и наноструктурные металлические материалы и технологии их получения;

3. Наноструктурные порошки, композиционные, керамические материалы и покрытия и технологии их получения;

4. Нанобиотехнологии функциональных материалов;

5. Методы исследования наноструктурных материалов; моделирование и информационная поддержка нанотехнологий.

Тезисы более 200 докладов представлены участниками из 81 организаций РФ, ближнего и дальнего зарубежья.

Доклады опубликованы в авторской редакции.

### Организаторы конференции

Российская Академия наук Отделение нанотехнологий и информационных технологий РАН Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" Научный совет РАН по физике конденсированных сред Санкт-Петербургский научный центр РАН Институт физики твердого тела РАН Санкт-Петербургский академический университетнаучно-образовательный центр нанотехнологий РАН Санкт – Петербургский политехнический университет Петра Великого

#### при поддержке

Министерства образования и науки РФ Российского фонда фундаментальных исследований Правительства Санкт-Петербурга (Комитета по науке и высшей школе)

#### **Conference Organizers**

Russian Academy of Sciences Department of Nanotechnology and Information Technologies of RAS Scientific Council of RAS on Physics of Condensed Matter Saint Petersburg Scientific Center of RAS Institute of Solid State Physics of RAS Saint Petersburg Institute for Informatics and Automation of RAS Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University Saint Petersburg Academic University-Nanotechnology Research and Education Centre RAS *supported by* The Ministry of Education and Science of the Russian Federation Russian Fund for Basic Research Saint Petersburg City Government

(Committee for Science and Higher Education)

Председатель конференции:	<b>Conference Chairman</b>		
члк. РАН Ковальчук М.В.	Prof. M.V. Kovalchuk		
Председатель программного	Program Committee		
комитета	Chairman		
члк. РАН Карпов М.И.	Prof. Karpov M.I.		
Программный комитет:	<b>Program Committee members</b>		
ак. РАН Алдошин С.М.	Prof. S.M. Aldoshin		
ак. РАН Алфимов М.В.	Prof. M.V. Alfimov		
ак. РАН Еременко И.Л.	Prof. I.L. Eremenko		
ак. РАН Каблов Е.Н.	Prof. E.N. Kablov		
ак. РАН Осико В.В.	Prof.V.V. Osiko		
ак. РАН Сигов А.С.	Prof. A.S. Sigov		
ак. РАН Солнцев К.А.	Prof. K.A. Solntsev		
ак. РАН Устинов В.В.	Prof. V.V. Ustinov		
ак. РАН Шевченко В.Я.	Prof. V.Ya. Shevchenko		
члк. РАН Алымов М.И.	Prof. M.I. Alymov		
члк. РАН Григорович К.В.	Prof. K.V. Grigorovich		
члк. РАН Гудилин Е.А.	Prof. E.A. Gudilin		
члк. РАН Гусаров В.В.	Prof. V.V. Gusarov		
члк. РАН Индейцев Д.А.	Prof. D.A. Indejtsev		
члк. РАН Квардаков В.В	Prof. V.V. Kvardakov		
члк. РАН Кведер В.В.	Prof. V.V. Kveder		
члк. РАН Конов В.И.	Prof. V.I. Konov		
члк. РАН Нарайкин О.С.	Prof. O.S. Naraykin		
члк. РАН Рудской А.И.	Prof. A.I. Rudskoy		
члк. РАН Рыбин В.В.	Prof. V.V. Rybin		
члк. РАН Юсупов Р.М.	Prof. R.M. Yusupov		
проф. Андриевский Р.А.	Prof. R.A. Andrievsky		
проф. Викарчук А.А.	Prof. A.A. Vikarchuk		
проф. Глезер А.М.	Prof. A.M. Glezer		
проф. Головин Ю.П.	Prof. Yu.P. Golovin		
проф. Добаткин С.В.	Prof. S.V. Dobatkin		
проф. Ермаков А.Е.	Prof. A.E. Ermakov		
проф. Козлов Э.В.	Prof. E.V. Kozlov		
проф. Колобов Ю.Р.	Prof. Yu.R. Kolobov		
проф. Левашов Е.А.	Prof. E.A. Levashov		
проф. Петрунин В.Ф.	Prof. V.F. Petrunin		
д.т.н. Орыщенко А.С.	Dr. Sc. A.S. Oryshchenko		

Организационный комитет	Organizing Committee		
Председатель	Chairman:		
члк. РАН Рудской А.И.	Corresponding Member of RAS		
	Prof. A.I. Rudskoy		
Организационный комитет	<b>Organizing Committee members</b>		
проф. Беляев А.К.	Prof. A.K. Belyaev		
проф. Бетехтин В.И.	Prof. V.I. Betekhtin		
проф. Вахрушев С.Б.	Prof. S.B. Vakhrushev		
проф. Золотов А.М.	Prof. A.M. Zolotov		
проф. Коджаспиров Г.Е.	Prof. G.E. Kodzhaspirov		
проф. Козлов В.Н.	Prof. V.N. Kozlov		
проф. Кондратьев С.Ю.	Prof. S.Y. Kondrat'ev		
проф. Кораблев В.В.	Prof. V.V. Korablev		
проф. Овидько И.А.	Prof. I.A. Ovid'ko		
проф. Попович А.А.	Prof. A.A. Popovich		
проф. Родный П.А.	Prof. P.A. Rodny		
проф. Толочко О.В.	Prof. O.V. Tolochko		
	Prof V N Tsemenko		
проф. Цеменко В.Н.			
проф. Цеменко В.Н. д.т.н. Гордеев С.К.	Prof. Gordeev S.K.		
проф. Цеменко В.Н. д.т.н. Гордеев С.К. Зарубежные члены оргкомитета	Prof. Gordeev S.K.  Foreign members		
проф. Цеменко В.Н. д.т.н. Гордеев С.К. Зарубежные члены оргкомитета проф. Б А. Беренс (Германия)	Prof. Gordeev S.K. <u>Foreign members</u> Prof. B A. Behrens (Germany)		
проф. Цеменко В.Н. д.т.н. Гордеев С.К. Зарубежные члены оргкомитета проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия)	Prof. Gordeev S.K. <u>Foreign members</u> Prof. B A. Behrens (Germany) Prof. H. Danninger (Austria)		
проф. Цеменко В.Н. <u>д.т.н.</u> Гордеев С.К. <b>Зарубежные члены оргкомитета</b> проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия) проф. Х. Дыя (Польша)	Prof. Gordeev S.K. <u>Foreign members</u> Prof. B A. Behrens (Germany) Prof. H. Danninger (Austria) Prof. H. Dyja (Poland)		
проф. Цеменко В.Н. <u>д.т.н.</u> Гордеев С.К. Зарубежные члены оргкомитета проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия) проф. Х. Дыя (Польша) проф. Н. Собчак (Польша)	Prof. Gordeev S.K. <u>Foreign members</u> Prof. B A. Behrens (Germany) Prof. H. Danninger (Austria) Prof. H. Dyja (Poland) Prof. N. Sobchak (Poland)		
проф. Цеменко В.Н. <u>д.т.н.</u> Гордеев С.К. Зарубежные члены оргкомитета проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия) проф. Х. Дыя (Польша) проф. Н. Собчак (Польша) ак НАН Белоруссии Витязь П.А.	Prof. Gordeev S.K. Foreign members Prof. B A. Behrens (Germany) Prof. H. Danninger (Austria) Prof. H. Dyja (Poland) Prof. N. Sobchak (Poland) Prof. P.A. Vityaz' (Belarus)		
проф. Цеменко В.Н. <u>д.т.н.</u> Гордеев С.К. <u>Зарубежные члены оргкомитета</u> проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия) проф. Х. Дыя (Польша) проф. Н. Собчак (Польша) ак НАН Белоруссии Витязь П.А. члк. НАН Украины Варюхин В.Н	Prof. Gordeev S.K. <u>Foreign members</u> Prof. B A. Behrens (Germany) Prof. H. Danninger (Austria) Prof. H. Dyja (Poland) Prof. N. Sobchak (Poland) Prof. P.A. Vityaz' (Belarus) Prof. V.N. Varyukhin (Ukraine)		
проф. Цеменко В.Н. <u>д.т.н.</u> Гордеев С.К. Зарубежные члены оргкомитета проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия) проф. Х. Дыя (Польша) проф. Н. Собчак (Польша) ак НАН Белоруссии Витязь П.А. члк. НАН Украины Варюхин В.Н д-р Ли Донг Вон (Юж. Корея)	Prof. Gordeev S.K. Foreign members Prof. B A. Behrens (Germany) Prof. H. Danninger (Austria) Prof. H. Dyja (Poland) Prof. N. Sobchak (Poland) Prof. P.A. Vityaz' (Belarus) Prof. V.N. Varyukhin (Ukraine) Dr. Lee Dong Won (S.Korea)		
проф. Цеменко В.Н. <u>д.т.н.</u> Гордеев С.К. <u>Зарубежные члены оргкомитета</u> проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия) проф. Х. Дыя (Польша) проф. Н. Собчак (Польша) ак НАН Белоруссии Витязь П.А. члк. НАН Украины Варюхин В.Н д-р Ли Донг Вон (Юж. Корея) проф. Клибер И.(Чехия)	Prof. Gordeev S.K. Foreign members Prof. B A. Behrens (Germany) Prof. H. Danninger (Austria) Prof. H. Dyja (Poland) Prof. N. Sobchak (Poland) Prof. P.A. Vityaz' (Belarus) Prof. V.N. Varyukhin (Ukraine) Dr. Lee Dong Won (S.Korea) Prof. J. Kliber (Czech Republic)		
проф. Цеменко В.Н. <u>д.т.н.</u> Гордеев С.К. Зарубежные члены оргкомитета проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия) проф. Х. Дыя (Польша) проф. Н. Собчак (Польша) ак НАН Белоруссии Витязь П.А. члк. НАН Украины Варюхин В.Н д-р Ли Донг Вон (Юж. Корея) проф. Клибер И.(Чехия) проф. Апостолопоулос Х. (Греция)	Prof. Gordeev S.K.Foreign membersProf. B A. Behrens (Germany)Prof. H. Danninger (Austria)Prof. H. Dyja (Poland)Prof. N. Sobchak (Poland)Prof. P.A. Vityaz' (Belarus)Prof. V.N. Varyukhin (Ukraine)Dr. Lee Dong Won (S.Korea)Prof. J. Kliber (Czech Republic)Prof. Ch. Apostolopoulos (Greece)		
проф. Цеменко В.Н. <u>д.т.н.</u> Гордеев С.К. Зарубежные члены оргкомитета проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия) проф. Х. Дыя (Польша) проф. Н. Собчак (Польша) ак НАН Белоруссии Витязь П.А. члк. НАН Украины Варюхин В.Н д-р Ли Донг Вон (Юж. Корея) проф. Клибер И.(Чехия) проф. Апостолопоулос Х. (Греция) ак. НАН Украины Фирстов С.А.	<ul> <li>Prof. Gordeev S.K.</li> <li>Foreign members</li> <li>Prof. B A. Behrens (Germany)</li> <li>Prof. H. Danninger (Austria)</li> <li>Prof. H. Dyja (Poland)</li> <li>Prof. N. Sobchak (Poland)</li> <li>Prof. P.A. Vityaz' (Belarus)</li> <li>Prof. V.N. Varyukhin (Ukraine)</li> <li>Dr. Lee Dong Won (S.Korea)</li> <li>Prof. J. Kliber (Czech Republic)</li> <li>Prof. Ch. Apostolopoulos (Greece)</li> <li>Prof. S.A. Firstov (Ukraine)</li> </ul>		
проф. Цеменко В.Н. <u>д.т.н.</u> Гордеев С.К. <u>Зарубежные члены оргкомитета</u> проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия) проф. Х. Дыя (Польша) проф. Н. Собчак (Польша) ак НАН Белоруссии Витязь П.А. члк. НАН Украины Варюхин В.Н д-р Ли Донг Вон (Юж. Корея) проф. Клибер И.(Чехия) проф. Апостолопоулос Х. (Греция) ак. НАН Украины Фирстов С.А. проф. Е. Кауппинен (Финляндия)	Prof. Gordeev S.K.Foreign membersProf. B A. Behrens (Germany)Prof. H. Danninger (Austria)Prof. H. Dyja (Poland)Prof. N. Sobchak (Poland)Prof. P.A. Vityaz' (Belarus)Prof. V.N. Varyukhin (Ukraine)Dr. Lee Dong Won (S.Korea)Prof. J. Kliber (Czech Republic)Prof. S.A. Firstov (Ukraine)Prof. E. Kauppinen (Finland)		
проф. Цеменко В.Н. <u>д.т.н.</u> Гордеев С.К. Зарубежные члены оргкомитета проф. Б А. Беренс (Германия) проф. Х. Даннингер (Австрия) проф. Х. Дыя (Польша) проф. Н. Собчак (Польша) ак НАН Белоруссии Витязь П.А. члк. НАН Украины Варюхин В.Н д-р Ли Донг Вон (Юж. Корея) проф. Клибер И.(Чехия) проф. Апостолопоулос Х. (Греция) ак. НАН Украины Фирстов С.А. проф. Е. Кауппинен (Финляндия) члк. НАН Украины Мильман Ю.В.	Prof. Unit ToennendoProf. Gordeev S.K.Foreign membersProf. B A. Behrens (Germany)Prof. H. Danninger (Austria)Prof. H. Dyja (Poland)Prof. N. Sobchak (Poland)Prof. P.A. Vityaz' (Belarus)Prof. V.N. Varyukhin (Ukraine)Dr. Lee Dong Won (S.Korea)Prof. J. Kliber (Czech Republic)Prof. S.A. Firstov (Ukraine)Prof. E. Kauppinen (Finland)Prof. Yu.V. Milman (Ukraine)		

УДК 546

# ЧТО ТАКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И КАК ОНО ОБРАЗУЕТСЯ?

Шевченко Владимир Ярославович

Академик РАН

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, РФ

Ключевые слова: наномир, наносостояние, многомерное пространство, самоорганизация, плотнейшая упаковка

**Keywords:** nanoworld, nanostate, multidimensional space, self-assembly, close packing

Если обратиться к различным современным справочникам и учебникам, то можно найти такие определения вещества.

Вещество – это форма материи; в отличии от поля, обладающее массой покоя.

Вещество – разновидность материи, которая содержит число химических частиц (атомов) от 10 в 15 степени и больше.

В химии под индивидуальным химическим веществом понимают набор атомов, связанных друг с другом по определённому закону. Признаками, характеризующими химическое вещество, являются его качественный состав (атомы элементов), количественный состав (число атомов каждого элемента), химическая СВЯЗЬ между атомами И ИХ взаимное расположение. необходима Совокупность всех ЭТИХ признаков И достаточна ДЛЯ характеристики сущности химического вещества. Таким образом, для характеристики химического вещества необходима и достаточна структурная формула или его химическая структура. Межатомное взаимодействие является базовым принципом образования вещества. Из вышесказанного следует, что в рамках использованных определений, размеры пространства, в которых формируется вещество, составляют от одного до сотен нанометров. Это, собственно говоря, и есть область «нано». Стремление атомов к наиболее плотному расположению в пространстве является основным геометрическим фактором, которым обычно объясняют строение металлов. Вместе с тем, этот принцип обычно применяется в структуре кристаллов в (модель плотнейшей упаковки), без целом анализа механизмов возникновения макроструктуры из наноразмерных объектов. Малые частицы (наночастицы) взаимодействуют друг с другом также активно, как и на атомном уровне, с сохранением мотивов строения, т.е. когерентно. Найдены биологические примеры кластерирования клеток в сферических оболочках с неожиданным КЧ, 5, 6 и 7. А именно, водоросль вольвокс один из простейших многоклеточных организмов представляет собой сферическую оболочку, сложенную в основном семиугольными, шестиугольными и пятиугольными клетками, то есть, клетками, имеющими семь, шесть или пять соседних; в каждой «вершине» сходятся три клетки. Бывают экземпляры, у которых есть и четырёхугольные, и восьмиугольные клетки, но биологи заметили, что если таких «нестандартных» клеток (менее, чем с пятью и более, чем с семью) сторонами нет, то пятиугольных клеток всегда ровно на двенадцать больше, чем семиугольных (всего клеток может быть несколько сотен и даже тысяч). Это утверждение следует из известной формулы Эйлера. Особую роль в иерархическом строении природы играют вирусы. Общую математическую теорию строения вирусов капсидов создал Стен Андерсон. В основу теории положена фундаментальная конфигурация – усечённый додекаэдр. Были описаны все структуры капсидов от мельчайших до самого большого (всего вирусов около 102) с помощью фундаментальных теорем алгебры, в комбинации с экспоненциальной шкалой. Ещё одним аспектом связи живого и неживого вещества является проблема углеродных и кремниевых соединений и молекул в объектах природы. Процесс фоссилизации или окремнения организмов во многом ещё не ясен и не воспроизводится в лабораториях. Фоссилизации обычно подвергаются

только скелетные образования животных и ткани растений. Такие структурные формы могут входить не только в состав живого вещества, но и растений, в т.ч. простейших. Диатомовые водоросли или диатомеи (Diatomeae, или Bacillariophyta), - одни из самых распространённых на земном шаре организмов, появились около 120 млн. лет тому назад и насчитывают примерно 15 тыс. видов. Максимальная скорость размножения диатомовых настолько велика, что они за 16,8 сут. могли бы заполнить всю поверхность земного шара. Диатомовые примечательны тем, что усваивают соединения кремния и составляют из них оболочку-панцирь удивительно красивой формы. Разнообразие форм оболочек положено в основу классификации Химический диатомовых. состав диатомовых очень своеобразен и резко отличается от состава других водорослей. Из проведённого рассмотрения следует структурная общность объектов природы, особенно находящихся в стадии формирования из атомов в макроскопические размеры. Не найдено исключений из большого числа проанализированных структур неорганических, органических веществ, водорослей, растений, вирусов и других объектов. Для большинства веществ построение начинается с фундаментальных конфигураций, затем образуются кластеры, из которых и собирается структура. Иерархическое построение является базовым принципом, независимо от того, будет ли в целом структура периодической или апериодической. Область пространства, в котором вещество формируется, составляет десятки, сотни нанометров, при этом несущественным является тип геометрии пространства, так как в малом все геометрии эквивалентны. © Шевченко В.Я., 2016

УДК 546

# МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, УПРОЧНЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ А.И Рудской., О.В. Толочко

Санкт – Петербургский политехнический университет Петра Великого

В настоящее время прогресс в авиакосмической, автомобильной, энергетической и транспортной областях техники в значительной степени основывается на развитии новых композиционных материалов с улучшенными механическими и электрическими свойствами.

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, даже небольшие добавки углеродных наноматериалов в различные металлические матрицы могут значительно улучшить их механические и электрические характеристики, поэтому углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные нановолокна (УНВ) могут использоваться для производства прочных и электропроводящих композиционных материалов. С 1990-х годов в России и за рубежом публикуются работы, предлагающие введение углеродных наноструктур в металлическую матрицу путем смешивания с целью ее упрочнения, что позволило существенно улучшить свойства композиционных материалов и расширило область их применения.

В связи с этим разработка новых эффективных методов синтеза металлуглеродных композиционных материалов, обеспечивающих равномерное распределение углеродных наноструктур, связанных с металлической матрицей, является актуальной задачей, позволяющей получать многофункциональные материалы нового поколения.

Нами разработан новый метод получения композиционных порошковых материалов системы металл-углерод путем газофазного синтеза углеродных наноструктур непосредственно на поверхности металлических

микропорошков, позволяющий получать композиционные материалы медьграфен и медь-углеродные нановолокна (рис.1), а также порошковые материалы на основе алюминия (рис.2). Показано, что метод позволяет получать металл-углеродные порошковые композиционные материалы с равномерным распределением углеродных наноструктур, a масса синтезированного углеродного продукта зависит от концентрации углерода в газовой фазе, температуры и свойств поверхности матричных частиц. Установлено влияние природы и количества каталитических частиц на геометрические полученных структуру И размеры углеродных наноматериалов и влияние этих факторов на свойства композитов.







Рис. 1. СЭМ изображения а) исходных медных частиц, б) частицы покрытые углеродными нановолокнами и в) слоями мультиграфена.



Рис. 2. СЭМ изображения а) исходных алюминиевых частиц, б) частицы покрытые углеродными нановолокнами

На основе результатов изучения кинетики роста углеродных наноструктур на поверхности медных частиц установлено, что лимитирующей стадией является разложение углеродсодержащего газа медной процесса на подложке. Рост наноструктур происходит в результате диффузии углерода по что подтвержено электронномикроскопическими поверхности меди, исследованиями и анализом формальной кинетики. Установлен механизм роста углеродных наноструктур на медном катализаторе, включающий: адсорбцию углерода из газовой фазы поверхностью частицы, эпитаксиальное зарождение графена (в связи с кристаллографическим соответствием граней (111) ГЦК-решетки меди с плоскостью (0002) графита) и последующий рост графеновых слоев или углеродных нановолокон в зависимости от радиуса кривизны поверхности.

Получены компактные композиционные материалы на основе меди и алюминия, упрочненных углеродными наноструктурами: УНТ, УНВ, наноалмазы с высокой плотностью и равномерным распределением углерода в структуре композита (рис. 3).



Рис. 3. Микроструктуры композитов системы а) медь-углеродные нановолокна, б) алюминий-углеродные нановолокна.

Установлено, что компактные материалы на основе меди и алюминия высокий имеют более комплекс физико-механических свойств одновременное повышение твердости, пластичности и электропроводности – по сравнению с традиционными материалами. При содержании 3 масс.% УНВ в металлической матрице происходит существенное, более 60%, повышение твердости композиционного материала при сохранении высокой электропроводности – более 96% от электропроводности чистой меди. 10 масс.% YHB. Образцы, содержащие показали возрастание износостойкости более чем в 2,5 раза при сохранении низкого коэффициента трения (таблица 1).

Твердость и прочность образцов на основе алюминия в зависимости от содержания УНВ возрастает более чем в два раза при удовлетворительной плостичности.

Материал	Относительн ая плотность, %	Твердост ь, НВ	Электросопрот ивление Ω <sup>·</sup> m (не более)	Относительное удлинение, %
Cu	98	35	1,8 10 <sup>-8</sup>	55,0
1% YHB	98,5	60	1,9 10 <sup>-8</sup>	39,0
3% УНВ	98	60	1,9 10 <sup>-8</sup>	38,6
5 % YHB	97	52	2,2 10 <sup>-8</sup>	31,4
3% графит	96	48	2,0 10-8	25,2

Таблица 1. Свойства медно-углеродных композиционных материалов



(a) (b) (c)

Рис. 4. Свойства композиционных материалов алюминий-углеродные нановолокна

Показана возможность эффективного применения полученных материалов в электротехнике, энергетике, строительстве, авиакосмической и автомобильной промышленности.

#### РАЗДЕЛ 1

#### Физико-химические особенности наноструктурного состояния.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ НАНОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ НА СТОЙКОСТЬ К ОХРУПЧИВАНИЮ ПОД ДЕЙСВИЕМ ВОДОРОДА СПЛАВОВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Алексеева Е.Л., Гюлиханданов Е.Л.,

Санкт – Петербургский политехнический университет Петра Великого

Alloy EP718 is Ni-based precipitation hardened alloy was designed as analogue of well known alloy UNS N0718 (alloy 718) that originally was developed for aerospace industry and became outspread in the oil and gas industry due to its mechanical and corrosion properties. However these types of alloys are susceptible to environmental stress cracking in  $H_2S$  environments. In this study the alloys were examined in various conditions to understand the role of microstructure (morphology of nanophase structure) on hydrogen embrittlement sensitivity.

Key words: Ni-based alloys, hydrogen embrittlement, oil and gas industry, nanophase

Приводятся результаты исследований нанофазной структуры, полученной при старении дисперсионно-твердеющих сплавов на никелевой основе (сплав ЭП718 и Инконель718). Данные сплавы были разработаны для авиапромышленности, исходя из требований жаропрочности и высокой коррозионной стойкости в условиях высокотемпературной газовой коррозии. В работе рассматривается применение сплавов в нефтегазовой промышленности с отличными от авиапромышленности условиями работы, что требует другого подхода к конечной структуре и свойствам материала.

Проведена серия экспериментов по оптимизации конечной структуры изучаемых сплавов применительно к типичным условиям эксплуатации в нефтегазовой промышленности, которые повышают склонность к коррози-

онному растрескиванию в сероводородной среде. Результаты свидетельствуют о существенном влиянии нанофазной структуры и необходимости ее корректировки термической обработкой для повышения эксплуатационной надежности оборудования из изучаемых сплавов.

- 1. 1. J. Song , W.A. Curtin. A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals. Acta Materialia 59 (2011) 1557–1569.
- 2. J.J. Debarbadillo, S.K. Mannan. «Alloy 718 for oilfield applications», Journal of Metals 64, (2012): p.265-270.
- J.J. Jebaraj, D.J. Morrison, I.I. Suni. «Hydrogen diffusion coefficient through Inconel 718 in different metallurgical conditions», Corrosion Science 80 (2014), p.517-522.
- 4. O.Gosheva, G. Anderson et al. «Impact of microstrucrure on hydrogen solubility and diffusivity in UNS 07718», Corrosion 2016, p. №7267.

## УДК 544.63, 53.086

Аликин Денис Олегович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Лаборатории наноразмерных сегнетоэлектрических материалов Уральский федеральный универистет Екатеринбург, Россия **Романюк Константин Николаевич** к.ф.-м.н., научный сотрудник Лаборатории наноразмерных сегнетоэлектрических материалов Уральский федеральный универистет Екатеринбург, Россия

### Слаутин Борис Николаевич

к.ф.-м.н., младший научный сотрудник Лаборатории наноразмерных сегнетоэлектрических материалов Уральский федеральный универистет Екатеринбург, Россия **Холкин Андрей Леонидович** к.ф.-м.н., заведующий лабораторией Лаборатории наноразмерных сегнетоэлектрических материалов Уральский федеральный универистет Екатеринбург, Россия

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МИКРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

#### Аликин Д.О., Романюк К.Н. Слаутин Б.Н., Холкин А.Л.

#### Аннотация:

Исследование локальных свойств электродных материалов представляет значительный интерес в связи с активным развитием и совершенствованием технологий в разработке и производстве электрохимических аккумуляторов. Прогресс в развитии литий-ионных аккумуляторов и топливных элементов тесно связан с получением новых материалов эффективно сохраняющих и передающих подвижные ионы. Основная задача на этом пути – это понимание процессов, протекающих в процессе интеркаляции-деинтеркаляции, и возникающих при этом электромеханических эффектах.

Микроскопия электрохимических деформаций (МЭД) – это новая мода сканирующей зондовой микроскопии, которая позволяет исследовать подвижность ионов с пространственным разрешением недостижимым традиционными электрохимическими методами (10-20 нм). МЭД исследования в электродах коммерческих литий-ионных аккумуляторов, представляющих собой сложную систему из частиц ионных проводников внутри полимерной матрицы связующего, встречают значительные трудности, связанные со сложной и геометрией, и как следствие с наличие дополнительных вкладов в исходный электромеханический сигнал.

В данной работе мы применили МЭД для исследования электромеханического отклика в катодных (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и анодных материалах (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), извлечённых из литий-ионных аккумуляторов. Показано, что микроскопия электрохимических деформаций в режиме возбуждения спектром гармоник позволяет различать области с различной ионной проводимостью (активные частицы и пропитанное электролитом связующее) и неактивные области (эпоксидная смола, использованная для приготовления образцов), благодаря существенному различию резонансной частоты системы зонд-образец.

Разработанная математическая обработка полученных результатов, позволила выявить распределение отклика ионного смещения внутри зёрен. Показано, что пространственное распределение отклика заметно различается для образцов с разной степенью зарядки. Предложена существенная модификация МЭД с использованием низко-частного возбуждения для выявления динамики ионов и вычисления локальных коэффициентов диффузии материалов. Разработанная методика имеет большое количество применений для дальнейшего развития и улучшения качества электродных материалов.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, микроскопия электрохимических деформаций, локальные коэффициенты диффузии.

#### Characterization of electrode materials by electrochemical strain microscopy

Alikin Denis Olegovich,

PhD, senior researcher

Nano-scale Ferroelectric Laboratory Ural Federal University Ekaterinburg, Russia Romanyuk Konstantin Nikolayevich, PhD, researcher Nano-scale Ferroelectric Laboratory Ural Federal University Ekaterinburg, Russia Slautin Boris Nikolayevich, *PhD*, *junior researcher* Nano-scale Ferroelectric Laboratory Ural Federal University Ekaterinburg, Russia Kholkin Andrei Leonidovich, *PhD, head of laboratory* Nano-scale Ferroelectric Laboratory Ural Federal University Ekaterinburg, Russia

**Abstract:** Progress in secondary batteries and fuel cells is driven by the advances in the development of more effective materials for mobile ions storage and conduction. The crucial part of this process is a thorough understanding of materials properties and microelectromechanical effects associated with intercalation and deintercalation of mobile ions.

Electrochemical Strain Microscopy (ESM) is a novel scanning probe microscopy technique, which allows probing the ionic mobility with resolution unattainable by traditional electrochemical methods. To date the vast majority of ESM experiments were conducted on thin film samples with well-defined geometry and limited number of possible contributions to the measured response. At the same time, ESM experiments on commercial Li-ion battery electrodes comprising the particles of ionic conductors embedded in a polymer binder matrix represent non-trivial problem due to complicated geometry of the samples and consequent obstacles resulting in less predictable contributions of different origin into strain response.

Here, we measured and analyzed ESM response on cross-sections of  $Li_xMn_2O_4$  cathodes and  $Li_xTi_5O_{12}$  anodes with different Li concentrations and its distribution over samples' surface. Importantly, a complicated signal dependence on the distance from current collector and state of charge of a battery was demonstrated. Low frequency measurements were used to reveal ionic dynamics and derive distribution of diffusion coefficient through the battery segments. Proposed method exhibit variety of applications in an area of subsequent development of the electrode materials.

**Keywords:** lithium-ion batteries, electrochemical strain microscopy, local diffusion coefficients

Исследование локальных свойств электродных материалов представляет значительный интерес в связи с активным развитием и совершенствованием технологий в разработке и производстве электрохимических аккумуляторов. Прогресс в развитии литий-ионных аккумуляторов и топливных элементов тесно связан с получением новых материалов эффективно сохраняющих и передающих подвижные ионы. Основная задача на этом пути – это понимание процессов, протекающих в процессе интеркаляции-деинтеркаляции, и возникающих при этом электромеханических эффектах. На сегодняшний день, нет однозначного мнения по поводу характера и механизмов изменения структуры электродных материалов при фазовых переходах в процессах интеркаляции-деинтеркаляции и протекания процессов деградации материалов при циклировании.

Микроскопия электрохимических деформаций (МЭД) – это новая мода сканирующей зондовой микроскопии, которая позволяет исследовать подвижность ионов с пространственным разрешением недостижимым традиционными электрохимическими методами (10-20 нм) [1]. В настоящее время большинство исследований в области применения МЭД проводились на тонких плёнках с достаточно простой геометрий, минимизирующей различные паразитные вклады [2]. В то же самое время МЭД исследования в электродах коммерческих литий-ионных аккумуляторов, представляющих собой сложную систему из частиц ионных проводников внутри полимерной матрицы связующего, встречают значительные трудности, связанные со сложной и геометрией, и как следствие с наличие дополнительных вкладов в исходный электромеханический сигнал [3].

В данной работе мы применили МЭД для исследования электромеханического отклика в катодных (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и анодных материалах (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), извлечённых из литий-ионных аккумуляторов. Показано, что микроскопия электрохимических деформаций в режиме возбуждения спектром гармоник позволяет различать области с различной ионной проводимостью (активные частицы и пропитанное электролитом связующее) и неактивные области (эпоксидная смола, использованная для приготовления образцов), благодаря существенному различию резонансной частоты системы зонд-образец.

Разработанная математическая обработка полученных результатов, позволила выявить распределение отклика ионного смещения внутри зёрен (Рис. 1). Показано, что пространственное распределение отклика заметно различается для образцов с разной степенью зарядки. Проанализирована зависимость распределения и величины отклика ионных смещений от размеров зёрен. Предложена существенная модификация МЭД с использованием низко-частного возбуждения для выявления динамики ионов и вычисления ло-кальных коэффициентов диффузии материалов.



Рис. 1. Микроскопия электрохимических деформаций. (а) Топография,(b) Карта частоты резонанса зонд-образец, (c) Амплитуда электрохимических деформаций (локальный коэффициент диффузии).

Полученные данные интерпретировались совместно с другими микроскопическими методами, традиционно используемыми в материаловедении: поляризационная оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, электрические методики сканирующей зондовой микроскопии.

Разработанная методика имеет большое количество применений для дальнейшего развития и улучшения качества электродных материалов.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ и оборудования центра наноразмерного материаловедения Oak Ridge National Laboratory, USA.

#### Список литературы:

- N. Balke, I. K. Bdikin, S. V. Kalinin, A. L. Kholkin. Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: state-of-the-art and prospects for the future // J. Amer. Ceram. Soc. – 2009. – V.96 – P. 1629-1633
- 2. S. Jesse, S. V. Kalinin, R. Proksch, A. P. Baddorf, B. J. Rodriguez. The band excitation method in scanning probe microscopy for rapid mapping

of energy dissipation on the nanoscale // Nanotechnology. – 2007. –V. 18. – P. 435503.

 D.O. Alikin, A.V. Ievlev, S.Yu. Luchkin, A.P. Turygin, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin, A.L. Kholkin, Characterization of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathodes by electrochemical strain microscopy // Appl. Phys. Lett. – 2016. – V.108. – P. 113106.

© Аликин Д.О., 2016.

#### УДК 537.22

## УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ С ДЫРОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ SB<sub>2</sub>TE<sub>3</sub>

А.А. Аллаххах<sup>1</sup>, С.А. Немов<sup>1</sup>, М.Ю. Максимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

E-mail: ali.allahkhah@mail.ru

#### Ключевые слова

Управление; свойства термоэлектриков; автономные источники энергии; дырочная проводимость

#### Keywords

Operation; properties of the thermoelectrics; independent energy sources; hole conduction

#### Аннотация

Исследованы температурные зависимости электрофизических свойств кристаллов твёрдых растворов p-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> в зависимости от

содержания селена. Установлен характер изменения зонной структуры, механизмов рассеяния, а также термоэлектрических свойств материалов.

#### Abstract

The temperature dependences of the electrical properties of crystals of solid solutions  $p-Sb_2Te_{3-x}Se_x$  has been investigated depending on the selenium content. The character of the changes of the band structure, the scattering mechanisms and the efficiency of thermoelectric properties of materials were been clarified.

В настоящее время важное значение имеют альтернативные методы получения электроэнергии. К их числу относится термоэлектричество. Это прямой метод преобразования тепла в электричество. К его достоинствам относятся отсутствие механических элементов (безмашинное преобразование энергии), специальных системс с хладагентами, огромный ресурс работы без ремонта (Десятки лет). В связи с этим в настоящее время наблюдается рост промышленного выпуска различных термоэлектрических преобразователей энергии. Однако он сдерживается невысоким КПД приборов и недостаточно высокой термоэлектрической эффективностью материалов.

Наибольшее распространение имеют среднетемпературные термоэлектрические приборы и устройства, работающие в диапазоне температур от комнатной до 600 К. Их основными, лучшими в настоящее время рабочими материалами являются твердые растворы на основе теллуридов сурьмы и висмута. К сожалению, до сих пор не ясны физические причины высокой термоэлектрической эффективности этих материалов.

Это связано с тем, что большинство выполненных ранее, исследованный носило прикладной характер, в частности, измерялись лишь технические характеристики материалов в зависимости от их состава, причём исследования велись на поликристаллических образцах, полученных различными методами.

Систематических, комплексных фундаментальных исследования практически не ведётся. Поскольку основным компонентам используемых термоэлектрических материалов являются  $Sb_2Te_3$ , нами были предпринято комплексное изучение явлений переноса в серии твёрдых растворов Sb<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>. При этом мы учли, что Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> характеризуется большим количеством разнообразных электрически активных точечных дефектов кристаллической решётки, и обусловли-1·10 20см-3, а также то обстоятельство, что добавки Se приводят к снижению концентрации дырок [1,2]. Кроме того, для уменьшения влияния дефектов на результаты исследования измерения проводина монокристаллах, выращенные методом Чохральского с ислись пользованием плавающего тигля для подпитки растущего кристалла жидким расплавом по уникальной технологии, разработанной в Институте им. А.А. Байкова[1]. Данный метод позволяет получать весьсовершенные однородные ПО составу кристаллы достаточно ма больших размеров в заданных кристаллографических направлениях, в том числе и в направлении, параллельном тригональной оси. Кристаллы имели толщину 15-20 мм в направлении роста и хорошо выплоскости спайности. Электрическая раженные однородность кристаллов оценивалось по локальным значениям коэффициента термоэдс (величина которого определяется концентрацией носителей тока) в разных точках поверхности монокристаллов.

Как показали измерения коэффициента Холла при температуре жидкого азота, концентрация дырок в кристаллах Sb<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> моно-

тонно уменьшается с увелечением содержания Se от  $9 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (x=0) до  $8.2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (x=0.1).

Для расчёта технических параметров, в частности термоэлектрической эффективности материала и КПД приборов, необходимо знать закон дисперсии и доминирующие механизмы рассеяния носителей тока. В связи с этим в работе проведены измерения температурных зависимостей удельной электропроводности, термоэдс и коэффициентов Холла и Нернста-Эттингсгаузена и их анизотропии в диапазоне температур 77-420 К.

Оказалось, что картина механизма рассеяния достаточно слож-□33-□11 (при комнатной температуре Δ□ достигает величины 24 мкВ/К) однозначно свидетельствует о смешанном механизме рассеяния дырок.

Оценки из данных по эффекту Нернста-Эттингсгаузена показывают, что основными механизмами являются рассеяние дырок на кулоновском потенциале ионизованных примесей и дефектов и на продольных длинноволновых акустических фононах, причём первый из них доминирует вдоль тригональной оси  $C_3$ , а второй – в плоскости спайности. Оценены также вклада этих механизмов рассеяния в эффективный параметр рассеяния, определяемый как величина логарифмической производной от времени релаксации  $\tau(\varepsilon)$  от энергии ( $\varepsilon$ ) на уровне Ферми ( $\varepsilon_F$ ).

Из комбинации четырёх измеренных кинетических коэффициентов были сделаны оценки эффективной массы плотности состояний дырок  $m_d(\varepsilon_F)$  на уровне Ферми и определено положение уровня Ферми. Оказалось, что при температуре 100 К в кристалле Sb<sub>2</sub>Te<sub>2,9</sub>Se<sub>0,1</sub>  $m_d(\varepsilon_F) = 0,5m_0$  ( $m_0$  – масса свободного электрона) и  $\varepsilon_F \approx 0,14$  эВ. На основании измеренных температурных зависимостей уже в кристаллах

с содержанием Se 0.1 при азотной температуры выходит из дополнительного экстремума.

Существенно, что в отличие от Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> уровень Ферми в твёрдом растворе Sb<sub>2</sub>Te<sub>2,9</sub>Se<sub>0,1</sub> не заходит в дополнительный экстремум валентной зоны. Это обстоятельство приводит к уменьшению вклада тяжёлых дырок в явления переноса (и в термоэдс тоже) и в результате к снижению термоэлектрической эффективности материала. Кроме того, введение в шихту Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> дополнительного селена в количестве до x=0.1 не привело к достижению оптимальной концентрации дырок  $\Box orr \approx 1.10 \ 19$ с м-3).

Поэтому для достижения максимальных величин термоэлектрической эффективности материала целесообразно проводить также изовалентное замещение в металлической подрешётке, заменяя атомы сурьмы на атомы висмута, т.е. необходимо исследовать четверные твёрдые растворы Sb<sub>2-y</sub>Bi<sub>y</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение № 14.584.21.0004 от 16.07.2014 г., уникальный идентификатор RFMEFI58414X0004.

#### Список литературы

1. Л.Д. Иванова, Л.Е. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков и др. Неорг. матер., **47**, (5), 521 (2011).

2. Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, ФТТ, **47**, С. 224 (2005).

#### УДК 544.032.65

#### Антонова Ландыш Халяфовна

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Москва, Россия

## Серков Антон Алексеевич

аспирант Научный Центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Московский Физико-технический институт

Москва, Россия

## Раков Игнат Игоревич

аспирант, младший научный сотрудник Научный Центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН Москва, Россия

## Симакин Александр Владимирович

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Научный Центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН Москва, Россия

## Кузьмин Петр Геннадьевич

кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник Научный Центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Москва, Россия

## Михайлова Галина Николаевна

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Москва, Россия

## Троицкий Алексей Владимирович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Москва, Россия

#### Кузьмин Геннадий Петрович

доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,Москва, Россия

Москва, Россия

#### Шафеев Георгий Айратович

доктор физико-математических наук, исполняющий обязанности директора

Научный Центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Московский инженерно-физический институт

Москва, Россия

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЛАЗЕРНУЮ ФРАГМЕНТАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

# Л.Х. Антонова, А.А. Серков, И.И. Раков, А.В. Симакин, П.Г. Кузьмин, Г.Н. Михайлова, А.В. Троицкий, Г.П. Кузьмин, Г.А. Шафеев<sup>,</sup>

Аннотация: Металлические наночастицы в настоящее время являются предметом интенсивных научных исследований благодаря своим уникальным свойствам. Одним из перспективных методов синтеза наночастиц является лазерная абляция в жидкости, которая позволяет получать наночастицы различного типа, включая металлические. Этому методу присущи высокая скорость процесса, простота. Воздействие лазерного излучения на коллоидные растворы наночастиц в отсутствие мишени, как правило, приводит к уменьшению среднего размера наночастиц, т.е. к их фрагментации. В данной работе исследовалось влияние внешнего магнитного поля на процесс фрагментации наночастиц Au и Ag. Коллоидные растворы наночастиц были приготовлены с использованием метода лазерной абляции в жидкости. В качестве источника излучения для генерации наночастиц Au и Ag использовался волоконный иттербиевый лазер с  $\lambda$ =1060-1070 нм с длительностью импульса 70 нс, частотой повторения 20 кГц и энергией в импульсе 1 мДж. Магнитное поле создавалось с помощью безжидкостной магнитной установки на 8 Тл с криорефрижератором с рабочей камерой в диаметре 50 мм при комнатной температуре. Величина поля менялась от 2 Тл до 7,5 Тл. Исследовалась зависимость скорости фрагментации наночастиц золота и серебра в воде от индукции магнитного поля. Показано, что наличие поля влияет на процесс фрагментации. Лазерное воздействие в магнитном поле приводит к значительному уменьшению размеров и изменению формы наночастиц.

Ключевые слова: наночастицы, лазерная абляция, фрагментация

## Influence of external magnetic field on laser fragmentation of gold and silver nanoparticles

#### Antonova Landysh Khalyaphovna

Doctor of Philosophy, senior researcher Prokhorov General Physics Institute of RAS Moscow, Russia

#### Serkov Anton Alekseevich

#### PhD student

Wave Research Center of A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,

The Federal State Educational Institution of Higher Professional Education, "Moscow Institute of Physics and Technology (State University)"

Moscow, Russia

## **Rakov Ignat Igorevich**

PhD student, junior researcher

Wave Research Center of A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences

Moscow, Russia

## SimakinAlexander Vladimirovich

Doctor of Philosophy, leading researcher

Wave Research Center of A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences

Moscow, Russia

## KuzminPetr Gennadyevich

Doctor of Philosophy, junior researcher

Wave Research Center of A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences

Moscow, Russia

## Troitskii Alexey Vladimirovich

Doctor of Philosophy, senior researcher Prokhorov General Physics Institute of RAS Moscow, Russia

## Mikhailova Galina Nikolayevna

Doctor of physics and mathematicas, Professor, leading researcher Prokhorov General Physics Institute of RAS Moscow, Russia

#### Kuzmin Gennadii Petrovich,

Doctor of physics and mathematicasProfessor, Head of Laboratory Prokhorov General Physics Institute of RAS Moscow, Russia

#### Shafeev George Airatovich

Doctor of physics and mathematicas Professor, Acting director

Wave Research Center of A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

Moscow, Russia

Abstract: Metal nanoparticles are currently a subject of intense scientific research. One of the promising methods of nanoparticles synthesis is laser ablation in liquid. The advantages of this method are high production rate, simplicity and chemical purity of nanoparticles. Laser exposure of nanoparticles colloidal solutions in absence of target usually leads to a decrease of nanoparticles average size, i.e. their fragmentation. In this work the influence of external magnetic field on fragmentation of nanoparticles Au and Ag was investigated. Colloidal solutions of individual nanoparticles were prepared using the technique of laser ablation in liquid. For this purpose, an Ytterbium fiber laser with pulse duration of 70 ns, repetition rate of 20 kHz and pulse energy of 1 mJ at 1060-1070 nm was employed as irradiation source for nanoparticles generation, either Au or Ag. The magnetic field was generated using a liquid free magnetic device at 8 T with a cryorefrigerator with an orifice 50 mm in diameter at room temperature. Magnetic field induction was varied from 2 to 7,5 T. Dependence of fragmentation rate of Au and Ag nanoparticles in water on magnetic induction is investigated. It is shown that the presence of the field affects the process of fragmentation. Laser exposure in magnetic field leads to significant decrease in size of nanoparticles and change of form to spherical.

Keywords: nanoparticles, laserablation, fragmentation

Металлические наночастицы благодаря уникальным оптическим и динамическим свойствам в настоящее время являются предметом интенсивных научных исследований. Одним из перспективных методов синтеза наночастиц является лазерная абляция, которая позволяет получать наночастицы различного типа, включая металлические. Этому методу присущи высокая скорость процесса, простота. К фрагментации наночастиц обычно приводит использование лазерных источников излучения наносекундной длительности импульса. Точные механизмы, определяющие процесс взаимодействия лазерного излучения с коллоидными растворами наночастиц, до сих пор неизвестны. Однако, принято считать, что воздействие излучения достаточной интенсивности приводит к уменьшению среднего размера наночастиц, т.е. их фрагментации. В данной работе исследовалось влияние внешнего магнитного поля на процесс фрагментации наночастиц золота и серебра.

Коллоидные растворы наночастиц были приготовлены с использованием метода лазерной абляции в жидкости [1]. В качестве источника излучения для генерации наночастиц Au и Ag использовался волоконный иттербиевый лазер с  $\lambda$ =1060-1070 нм с длительностью импульса 70 нс, частотой повторения 20 кГц и энергией в импульсе 1 мДж. Дальнейшее облучение наночастиц было выполнено использованием Nd:YAG лазера Sol (Bright Solutions) ( $\lambda$ = 1064 нм, длительность импульса 10 нс). Для фокусировки излучения через прозрачное дно охлаждаемой кюветы использовалась линза с фокусным расстоянием 25 мм. Частота следования лазерных импульсов составляла 10 кГц, энергия в импульсе – 2 мДж. Объем облучаемой порции коллоидного раствора составлял 2 мл. Магнитное поле создавалось с помощью безжидкостной магнитной установки на 8 Тл с



Рисунок 1. Схема экспериментальной установки по фрагментации во внешнем магнитном поле. 1 – источник лазерного излучения, 2 – сканаторная головка, 3 – диэлектрическое зеркало, 4 – пучок лазерного излучения, 5 – магнит, 6 – фокусирующая линза, 7 – коллоидный раствор, 8 – коллиматор, 9 – оптическое волокно, 10 – перетяжка пучка лазерного излучения

криорефрижератором с рабочей камерой в диаметре 50 мм при комнатной температуре. Величина поля менялась от 2 Тл до 7,5 Тл. Схема экспериментальной установки по облучению коллоидного раствора наночастиц по внешнем магнитном поле представлена на 0.

Морфология наночастиц изучалась методами просвечивающей электронной микроскопии. Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц до и после фрагментации измерялись с помощью волоконного спектрометра OceanOptics. Изучение поведения функции распределения наночастиц по размерам проводилось с использованием измерительной дисковой центрифуги CPS Instruments 24000.

Для изучения влияния внешнего магнитного поля на процесс фрагментации было проведено несколько серий экспериментов при разных условиях.

В первой из них производилось облучение наночастиц без поля и при индукции поля 7,5 Тл. Время воздействия варьировалось от 5 до 30 минут.



Рисунок 2. ПЭМ изображения исходных частиц (а) и наночастиц после 30 минут облучения в магнитном поле 7,5 Тл (б). На вставках изображены распределения по соотношению размеров и размерам, соответственно.

Морфология исходных частиц и частиц после 30 минут облучения в магнитном поле представлена на 0. Согласно 0, исходный коллоидный раствор содержит удлиненные наночастицы с поперечным размером в несколько десятков нанометров и соотношением продольного размера к поперечному от 1 до 4. Лазерное облучение в магнитном поле приводит к значительному уменьшению размеров наночастиц и изменению их формы на сферическую. Таким образом, внешнее магнитное поле не вызывает изменений в морфологии по сравнению со случаем фрагментации без внешнего поля [2], [3]. Однако размер наночастиц, полученных в поле при том же времени воздействия, что и без поля, гораздо меньше. Эволюция соответствующих функций распределения наночастиц по размерам, полученных с помощью дисковой центрифуги, представлена на 0.



Рисунок 3. Эволюция функции распределения наночастиц золота по размерам в отсутствие внешнего поля (а), во внешнем поле 7,5 Тл (б). Влияние наличия поля на положение максимума распределения по размерам (в).

Согласно приведенным экспериментальным данным, внешнее поле влияет на скорость фрагментации. Помимо этого, оно способствует
смещению максимума распределения в область меньших размеров. Без поля положение максимума составляет 8 нм, в то время при облучении в поле эта величина достигает 3 нм. Показано, что фрагментация наночастиц золота под действием лазерного излучения ускоряется во внешнем магнитном поле, что приводит к образованию более мелких частиц. Обсуждаются возможные механизмы передачи энергии от плазменного факела золотым наночастицам.

#### Список литературы:

- Shafeev G.A. *Laser*-based formation of nanoparticles // Lasers in Chemistry. V. 2: Influencing matter. Lackner M. Ed., Wiley VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. Wienheim. – 2008. P. – 713 - 741.
- Kawasaki M., Masuda K. Laser Fragmentation of Water-Suspended Gold Flakes via Spherical Submicroparticles to Fine Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. – 2005. – 9379-9388.
- Hashimoto S., *et al.* Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. P. 28-54.

© Антонова Л.Х., 2016, *lpaa@kapella.gpi.ru*.

УДК 538.945

Антонова Ландыш Халяфовна

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник <u>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН</u>

Москва, Россия

## Михайлова Галина Николаевна

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник <u>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН</u>

Москва, Россия

## Троицкий Алексей Владимирович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник <u>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН</u>

Москва, Россия

## Михайлов Борис Петрович

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Москва, Россия

## Просвирнин Дмитрий Викторович

кандидат технических наук

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Москва, Россия

## Демихов Тимофей Евгеньевич,

кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН Москва, Россия

#### Маркелов Антон Викторович

кандидат химических наук, ведущий исследователь

ЗАО «СуперОкс» Москва, Россия

Самойленков Сергей Владимирович кандидат химических наук, Генеральный директор компании ЗАО СуперОкс» ЗАО «СуперОкс» Москва, Россия

Александр Александрович Молодык кандидат химических наук, технический директор 3AO «СуперОкс» Москва, Россия

# ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЯ И МЕХАНИЧЕ-СКИХ СВОЙСТВ НИЗКООМНЫХ КОНТАКТОВ МЕЖДУ ВТСП ЛЕНТАМИ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

Л.Х.Антонова, Г.Н.Михайлова, А.В.Троицкий, Б.П.Михайлов, Д.В.Просвирнин, Т.Е.Демихов, А.В. Маркелов, С.В.Самойленков, А.А.Молодык

Аннотация: Коммерческие гибкие высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) второго поколения на основе сложных купратов меди являются перспективными материалами для создания мощных магнитных установок. Создание качественных контактов для соединения таких проводников представляет большой интерес. Технологии их изготовления довольно сложные. В данной работе исследовались электрические свойства контактов ВТСПлент 2-го поколения на основе GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-х</sub> во внешнем магнитном поле при температуре кипения жидкого азота. Также была измерена механическая прочность контактов на статическое растяжение при комнатной температуре. Изготовление электрических контактов проводили методом соединения лент внахлест с припоями двух типов — сплава Розе и ПОС. Полученные результаты свидетельствуют о том, что контактное сопротивление при T=77К в случае припоя ПОС примерно вдвое ниже, чем для сплава Розе. Изучена зависимость сопротивления контактов от магнитного поля. Магнетосопротивление спаев не зависит от взаимной ориентации ленты и магнитного поля. Для контактов с применением ПОС предел прочности более чем вдвое превышает тот же параметр для контакта, сделанного сплавом Розе.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводниковые ленты, магнитное поле, электрическое сопротивление, предел прочности.

#### The studies of mechanical properties and the magnetoresistance of

#### low-resistance joints in HTS tapes

#### Antonova Landysh Khalyaphovna

Doctor of Philosophy, senior researcher Prokhorov General Physics Institute of RAS Moscow, Russia

#### Troitskii Alexey Vladimirovich

Doctor of Philosophy, senior researcher Prokhorov General Physics Institute of RAS Moscow, Russia

## Mikhailova Galina Nikolayevna

Doctor of physics and mathematicas, Professor, leading researcher Prokhorov General Physics Institute of RAS Moscow, Russia

## Mikhailov Boris Petrovich

Doctor of technical sciences, leading researcher

Institute of Metallurgy and Materials Science. AA Baikov Russian Academy of Sciences

Moscow, Russia

## Prosvirnin Dmitry Viktorovich

Doctor of Philosophy

Institute of Metallurgy and Materials Science. AA Baikov Russian Academy of Sciences

Moscow, Russia

## Demikhov Timophei Evgenyevich

Doctor of Philosophy, researcher Lebedev Physical Institute of RAS

Moscow, Russia

## Markelov Anton Viktorovich

Doctor of Philosophy, leading researcher SuperOx Company Moscow, Russia

#### Samoylenkov Sergey Vladimirovich

Doctor of Philosophy, General Director of SuperOx Company SuperOx Company Moscow, Russia

Molodyk Alexander Alexandrovich

Doctor of Philosophy, Technical director SuperOx Company Moscow, Russia

**Abstract:** Commercial flexible tape conductors of high temperature superconductors (HTSs) based on complex copper cuprates have prospects for development of power magnetic devices. Manufacturing of reliable solder contacts for joining of these conductors is of great interest. In this paper the analysis of the electrical properties of contacts in 2-G GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> tapes are investigated in an external magnetic field at T = 77K. The mechanical tensile strength of initial tape conductors and contacts is measured at room temperature. Electrical contacts were made by joining spliced tapes with solders of two types—Rose's and PbSn alloys. The joint resistance at T = 77 K in the case of PbSn solder is approximately half that in the case of Rose's alloy. The magnetoresistance of solder joints is measured at 77K. The contact magnetoresistance independent on the orientation of the magnetic field. The ultimate strength of contacts with the application of the PbSn alloy exceeded the same parameter for the contact produced by Rose's alloy by more than a factor of two.

**Keywords:** high-temperature superconductors tapes, magnetic field, ultimate strength, electric resistance.

Коммерческие гибкие высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) второго поколения на основе сложных купратов меди являются перспективными материалами для создания мощных магнитных установок. Создание качественных контактов для соединения таких проводников представляет большой интерес. Технологии их изготовления довольно сложные [1, 2]. В данной работе исследовались электрические свойства контактов во внешнем магнитном поле при температуре кипения жидкого азота ВТСП-лент 2-го поколения на основе GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Также была измерена механическая прочность контактов на растяжение при комнатной температуре.

В качестве образцов использовали ВТСП ленты 2G на основе соединения  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  шириной 4 мм и 12 мм (компания СуперОкс),



Рисунок 1. Зависимость критического тока от магнитного поля при T=77K GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> ленты шириной 4 мм (*B* // *I*).

полученные методом лазерного напыления [3]. Лента имеет следующую структуру: сверхпроводящий слой толщиной 1 мкм нанесен на буферные слои нанометровых размеров, сверху покрыт 1,5 мкм серебра. Подложка из-

готовлена из сплава хастеллой 276 толщиной 60 мкм. Стабилизирующие покрытие - пленка меди 20 мкм. Для исходной ленты шириной 4 мм критический ток  $I_c$  составлял 130 А при T = 77 К и 350 А для ленты шириной 12 мм, критическая температура  $T_c$  для обеих лент была равна 93 К. Зависимость критического тока от магнитного поля для 4 мм ленты приведена на рис. 1.

Изготовление электрических контактов проводили методом соединения лент внахлест (Рис.2). Геометрическое расположение отрезков ленты было выбрано таким, чтобы слои сверхпроводника в обоих проводниках располагались на ближайшем возможном расстоянии. Длина спаянных контактов варьировалась от 5 до 50 мм. Использовались следующие припои: сплав Розе ( $32 \pm 0.5 \%$  Pb,  $18 \pm 0.5 \%$  Sn,  $50 \pm 0.5 \%$  Bi,  $T_{nn} = 94$  °C, удельное сопротивление  $\rho = 67 \cdot 10^{-6}$  Ом · см<sup>-1</sup> [4]), ПОС61 (59 – 61 % Sn, 39 – 41 % Pb,  $T_{nn} = 190$  °C, удельное сопротивление 13,9·10–6 Ом · см<sup>-1</sup> [5]).



Рисунок 2. Схематическое изображение поперечного сечения контакта ВТСП лент: 1 — ВТСП плёнка GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7 – δ</sub>, 2 — серебро, 3 — подложка, 4 — стабилизирующая медь, 5 — припой, 6 — токовводы.



Рисунок 3. Установка для изготовления контактов.

Установка для изготовления контактов представлена на рис. 3. Измерения электрического сопротивления полученных контактов проводили четырех-зондовым методом на постоянном токе при T = 77 К. Магнитное поле создавалось с помощью безжидкостной магнитной установки на 8 Тл с криорефрижератором с отверстием диаметром 50 мм при комнатной температуре (Рис.4.). В "теплый" объем криостата с магнитом заливали жидкий азот и помещали вставку с образцом, которая позволяла проводить измерения, как в продольной, так и в поперечной ориентации контактной области относительно магнитного поля.



Рисунок 4. Криомагнитная безжидкостная система с индукцией 8 Тл.

Механические свойства исходных лент и контактов определяли при статическом напряжении при комнатной температуре. Испытания проводили на установке Instron-5848, которая записывает диаграмму напряжения, выражающую зависимость удлинения образца от действующей нагрузки.

На рис. 4 приведены зависимости контактного сопротивления от величины индукции внешнего магнитного поля для сплава Розе и ПОС, соответственно, измеренного в продольном поле при T = 77 К, в условиях, когда ленточные проводники находятся в сверхпроводящем состоянии. Сопротивление контакта из сплава Розе во всём исследованном интервале магнитных полей существенно (приблизительно в два раза) выше, чем сопротивление контакта из ПОС. Это объясняется более высоким удельным сопротивлением сплава Розе. Из графиков видно, что зависимость от магнитного поля для обоих контактных сопротивлений слабая и выходит на насыщение при B = 3 Тл. Максимальное увеличение сопротивления контакта для сплава Розе составляет примерно 26,3 %, а для ПОС — 11,3 % в поле 3 Тл. Измерения в поперечном поле дали аналогичный результат. Это неудивительно, так как в сплавах анизотропии свойств не наблюдается. Магнетосопротивление спаев не зависит от взаимной ориентации ленты и магнитного поля. Для контактов с применением ПОС61 предел прочности более чем вдвое превышает тот же параметр для контакта, сделанного сплавом Розе. В последнем случае предел прочности на растяжение ниже, чем критическое напряжение деградации сверхпроводника [6].



Рисунок 4. Зависимость сопротивления контактов: 1 — № 3 (сплав ПОС), 2 — № 4 (сплав Розе) от магнитного поля при T = 77 К. Длина контактов 5 мм.

#### Список литературы:

- Duckworth R.C., Zhang Y., Gouge M. J.*et al.* Voltage distribution and mechanical strength in splice joints made from as manufactured YBCO coated conductors // AIP Conf. Proc. – 2010. – P. 370 – 379.
- Park Y., Lee M., Ann H., Choi Y.H., Lee H. A superconducting joint for GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> - coated conductors // NPG Asia Materials. – 2014. –e98; doi: 10.1038/ am.2014.18.

- Lee S., Petrykin V., Molodyk A., Samoilenkov S. *et al.* Development and production of second generation high Tc superconducting tapes at SuperOx and first tests of model cables // Supercond. Sci. Technol. – 2014. – 044022.
- Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева и Е.З.Мелихова. М.: Энергоатомиздат. – 1991. 1232 с.
- Справочник по физико-техническим основам криогеники. Под ред. М.П.Малкова. М.: Энергоатомиздат. – 1985. 432 с.
- Троицкий А. В., Антонова Л. Х., Михайлова Г. Н. и др. Поведение в магнитных полях и механические свойства низкоомных соединений GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7 – δ</sub> 2G лент // Перспективные материалы. – 2015. – С. 56-62.

Антонова Л.Х., 2016, *lpaa@kapella.gpi.ru*.

УДК 538.95

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ЛО-КАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛЕ МОНОСУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ

С.М. Асадов<sup>1</sup>, С.Н. Мустафаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт Катализа и Неорганической Химии Национальной Академии Наук Азербайджана. АZ–1143 Баку, проспект Г. Джавида 113

E-mail: salim7777@gmail.com

<sup>2</sup>Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана

АZ-1143 Баку, проспект Г. Джавида 131

E-mail: solmust@gmail.com

#### Аннотация

Установлено, что при температурах 140-238 К в слоистых монокристаллах GaS поперек их естественных слоёв в постоянном и на переменном электрическом поле (в диапазоне частот  $5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$  Hz) имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным в окрестности уровня Ферми состояниям. При T < 140 К в монокристаллах GaS установлено наличие безактивационной прыжковой проводимости. Оценены плотность состояний вблизи уровня Ферми и их энергетический разброс, средние расстояния прыжков в области активационной прыжковой проводимости, энергия активации прыжков, а также изучено влияние электронного облучения с энергией 4 MeV и дозой  $2 \cdot 10^{12} - 10^{13}$  е/сm<sup>2</sup> на электропроводность монокристаллов GaS и параметры локализованных в их запрещенной зоне состояний.

Ключевые слова: монокристаллы GaS, электрическое поле, электронное облучение, проводимость, параметры локализованных состояний.

В соответствии с *T*-х диаграммой в системе Ga-S образуются два соединения - GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> соответственно. GaS плавится конгруентно при 1235  $\pm$  5 K. Слоистые монокристаллы сульфида галлия обладают довольно высоким удельным сопротивлением и широкой запрещенной зоной ( $E_g = 2.5 \text{ eV}$ ) при 300 К. Результаты изучения электрических и тепловых свойств кристаллов GaS приведены в [1,2].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния электронного облучения на электрические свойства монокристаллов GaS, выяснение механизма переноса заряда в них на постоянном токе и определение параметров локализованных в запрещенной зоне состояний.

Исследованные нами монокристаллы GaS были выращены методом Бриджмена и обладали *p*-типом проводимости. Полученные монокристаллы GaS имели гексагональную структуру; параметры решетки составляли a = 3.58; c = 15.47 Å.

Для измерений электрических параметров из монокристаллов GaS скалывались пластинки толщиной ~300 µm, на которые наносились контакты из серебряной пасты. Образцы были изготовлены в сэндвич-структуре так, что постоянное электрическое поле прикладывалось вдоль кристаллографической С–оси кристаллов, т.е. поперек их естественных слоёв. Амплитуда приложенного к образцам постоянного электрического поля соответствовала омической области вольтамперной характеристики. Электрические измерения проведены в температурном диапазоне 116–294 К. В процессе измерений образцы устанавливались в криостате с системой стабилизации температуры (точность стабилизации 0.02 К).

Источником электронного облучения служил электронный линейный ускоритель ЭЛУ-4. Образцы из монокристалла GaS облучались потоком электронов с энергией 4 MeV. Доза  $e^-$  облучения изменялась в пределах от  $2 \cdot 10^{12}$  до  $10^{13}$  e/cm<sup>2</sup>.

На рис. 1 приведены температурные зависимости проводимости монокристалла GaS как до электронного облучения (кривая 1), так и после облучения дозами  $2 \cdot 10^{12}$  e/cm<sup>2</sup> (кривая 2) и  $10^{13}$  e/cm<sup>2</sup> (кривая 3). Под действием электронного облучения происходит увеличение проводимости во всей исследованной области температур.

Как видно из рис. 1 зависимости  $\sigma(10^3/T)$  во всех трех случаях характеризовались вначале монотонным спадом, а затем при низких температурах становились практически температурно-независимыми. Указанные выше экспериментальные факты свидетельствуют о том, что в монокристаллах GaS имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по состояниям, лежащим в узкой полосе энергий ( $\Delta W$ ) вблизи уровня Ферми.



Рис. 1. Температурные зависимости проводимости монокристалла GaS до (кривая *1*) и после  $e^-$  - облучения дозами 2·10<sup>12</sup> (кривая *2*) и 10<sup>13</sup> e/cm<sup>2</sup> (кривая *3*) в координатах Аррениуса.

При таком типе проводимости зависимость  $\lg \sigma = f(T^{-1/4})$  должна представлять собой прямую с наклоном  $T_0[3]$ :

$$\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \tag{1}$$

$$T_0 = 16/(N_F \cdot ka^3),$$
 (2)

где N<sub>F</sub> – плотность состояний в окрестности уровня Ферми; *k* – постоянная Больцмана; *a* – радиус локализации.

На рис. 2 представлены зависимости  $\lg \sigma = f(T^{-1/4})$ для монокристалла GaS. Как видно из этого рисунка температурные зависимости проводимости, построенные в координатах Мотта, в области температур 140–238 К ложатся на прямые линии.



Рис. 2. Температурные зависимости проводимости монокристалла GaS до (кривая *1*) и после  $e^-$  - облучения дозами 2·10<sup>12</sup> (кривая *2*) и 10<sup>13</sup> e/cm<sup>2</sup> (кривая *3*) в координатах Мотта.

Экспериментально найденные значения наклонов этих прямых ( $T_0$ )до и после электронного облучения приведены в таблице. При температурах T = 116-140 К, как было указано выше, температурная зависимость проводимости GaS как до, так и после электронного облучения, сходила на нет, что свидетельствует о наличии в изученных монокристаллах безактивационной прыжковой проводимости.

По формуле (2) оценена плотность состояний вблизи уровня Ферми ( $N_F$ ) в монокристалле GaS. При вычислениях  $N_F$  для радиуса локализации взято значение a = 14 Å, определенное экспериментально для монокристалла GaS в [4]. Полученные для  $N_F$  значения также приведены в таблице, откуда видно, что после  $e^-$  облучения монокристалла GaS плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний уменьшается. Это связано с тем, что

при дозах  $e^-$  - облучения в пределах от 2·10<sup>12</sup> до 10<sup>13</sup> е/сm<sup>2</sup> в монокристалле GaS происходит отжиг дефектов (эффект малых доз).

По формуле [3]:

$$R(T) = (3/8) \cdot aT_0^{1/4} \cdot T^{-1/4}, \tag{3}$$

определили расстояние прыжков носителей заряда. Полученные для  $R_a$  средние значения в интервале температур 140–238 К до и после  $e^-$  облучения монокристалла GaS (таблица) показывают, что по мере накопления дозы облучения расстояние прыжков увеличивается.

Как видно (таблица) среднее расстояние прыжков в монокристалле GaS более чем в три раза превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда. Из условия [3]:

$$(4/3) \cdot \pi R^3 N_F \cdot (\Delta W/2) = 1 , \qquad (4)$$

определен энергетический разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми (△W)в монокристалле GaS. Полученные для △W значения помещены в таблице.

Параметры локализованных состояний в монокристалле GaS, полученные из электрических измерений на постоянном токе до и после электронного облучения

Доза <i>e</i> <sup>-</sup> - облучения Ф, е/сm <sup>2</sup>	Т <sub>0</sub> , К	$N_F$ , $eV^{-1} \cdot cm^{-3}$	$R_{a}, Å$	R/a	$\Delta W$ , eV	$\Delta \varepsilon$ , eV
0	$1.1 \cdot 10^{6}$	6.2·10 <sup>19</sup>	46	3.3	0.08	0.07
$2 \cdot 10^{12}$	$1.8 \cdot 10^{6}$	$3.8 \cdot 10^{19}$	52	3.7	0.09	0.08
10 <sup>13</sup>	$2.1 \cdot 10^{6}$	$3.3 \cdot 10^{19}$	53	3.8	0.10	0.09

Табличные данные показывают, что по мере накопления дозы  $e^-$  облучения ( $\Phi$ ) в образце GaS энергетическая полоса локализованных вблизи уровня Ферми состояний расширяется.

Облучение монокристалла GaS стимулирует отжиг и миграцию имеющихся в кристалле дефектов [5], что и приводит, по-видимому, к энергетическому перераспределению локальных состояний в окрестности уровня Ферми, в частности, их размытию. Аналогичные значения для  $\Delta W$  были получены также из электрических измерений электронно-облученного монокристалла GaS в переменных электрических полях (в диапазоне частот 5·10<sup>4</sup>– 3.5·10<sup>7</sup> Hz). Т.е. прыжковый перенос заряда в монокристалле GaS осуществляется по этой энергетической полосе. По формуле [6]

$$\Delta \varepsilon(T) = \frac{(kT)^{3/4}}{\left(N_F \cdot a^3\right)^{1/4}}$$
(5)

оценена энергия активации прыжков в монокристалле GaS. Вычисленные при 200 К значения  $\Delta \varepsilon$  приведены в последнем столбце таблицы. Значения  $\Delta \varepsilon$  были несколько меньше значений  $\Delta W$ . По мере накопления дозы электронного облучения в монокристалле GaS энергия активации прыжков увеличивалась.

Таким образом, облучение монокристалла GaS потоком электронов с энергией 4 MeV и дозами  $2 \cdot 10^{12}$  и  $10^{13}$  e/cm<sup>2</sup> приводит к появлению радиационных дефектов. Эти дефекты некоторым образом компенсируют изначальные дефекты структуры монокристалла. В результате этого проводимость монокристалла GaS на постоянном токе растет по мере накопления дозы облучения, а параметры локализованных в запрещенной зоне состояний соответствующим образом изменяются.

## Список литературы

1. Мустафаева С.Н., Асадов М.М. Токи изотермической релаксации в кристаллах моносульфида галлия, легированного иттербием // Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 2. С. 212-215.

2. Алжданов М.А., Наджафзаде М.Д., Сеидов З.Ю. Теплопроводность сульфида галлия // ФТТ. 1999. Т. 41. № 1. С. 24-25.

Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.
 М.: Мир, 1974. 472 с.

4. Augelli V., Manfredotti C., Murri R., Piccolo R., Vasanelli L.L. // Nuovo Cimento. 1977. B. 38. № 2. 327-336.

5. Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучений на полупроводники. М.: Наука, 1988. 191 с.

6. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 351 с.

## УДК 544.478.023.57

Беленов Сергей Валерьевич, к.х.н., старший научный сотрудник

НИИ Физической и органической химии

Южного федерального университета

Ростов-на-Дону, Россия

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РtCu/С ЭЛЕКТРОКАТА-ЛИЗАТОРОВ НА ИХ СТРУКТУРУ, СТАБИЛЬНОСТЬ И КАТАЛИТИ-ЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕ-НИЯ КИСЛОРОДА

Беленов С.В.

Аннотация: Для успешной коммерциализации низкотемпературных топливных элементов необходимо снизить стоимость используемых катализаторов

при сохранении их высокой активности. Решением данной проблемы может быть получение Me@Pt (Me = Ag, Cu, Ni, Co, Cr) наночастиц со структурой оболочка-ядро на поверхности высокодисперсного углеродного носителя. Целью данной работы было изучение влияния условий термической обработки в инертной атмосфере на структуру, активность в реакции электровосстановления кислорода и коррозионно-морфологическую стабильность PtCu наночастиц с различной архитектурой нанесенных на высокодисперсный углеродный носитель. Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения подтвердили формирование биметаллических наночастиц со структурой оболочка-ядро с размером в диапазоне 2 - 10 нанометров. Было показано, что ряд полученных нами Cu@Pt/C катализаторов со струкоболочка-ядро демонстрируют турой большую коррозионноморфологическую стабильность по результатам длительного электрохимического тестирования, по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором. Установлено, что в диапазоне температур 280 – 300 ° С происходит резкое уменьшение параметра кристаллической решетки, что может быть связано с перестройкой архитектуры биметаллических наночастиц, что подтверждается данными EXAFS и XANES спектроскопии.

Ключевые слова: платиносодержащие катализаторы, наночастицы, реакция электровосстановления кислорода, структура оболочка-ядро, рентгенография.

# Effect of heat treatment PtCu/C electrocatalysts on their structure, stability and catalytic activity in the oxygen electroreduction

Belenov Sergey Valerievich PhD, scientist Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University,

#### Rostov-on-Don, Russia

Abstract: To reduce the cost of power, produced by low temperature fuel cells, it is necessary to significantly reduce the noble metal loading in the catalyst layer, without reducing the catalyst's specific characteristics and stability. The composite materials containing Me@Pt (Me = Ag, Cu, Ni, Co, Cr) nanoparticles with «coreshell» structure deposited onto supports are most promising solution of this problem The aim of this work was to study the electrochemical performance and the structural stability of Cu@Pt/C electrocatalysts with "core-shell" structure, prepared by wet-synthesis. It was also important to evaluate a possibility of the positive effect of catalyst thermal and corrosion treatment on its stability and catalytic activity in the ORR. The results of high resolution transmission electron microscopy confirmed the formation of bimetallic nanoparticles with core-shell structure with a size in the range of 2 - 10 nm. Electrocatalysts based on Cu@Pt/C and hollow type Pt nanoparticles, which show increased stability in comparing with commercial Pt/C catalyst, have been prepared. It was found that in the temperature range 280 - 300 ° C there is a jump reduction in the lattice parameter, which may be related to the restructuring of the architecture of bimetallic nanoparticles which is confirmed by EXAFS and XANES spectroscopy.

**Keywords:** platinum based catalysts, nanoparticles, oxygen electroreduction reaction, core-shell nanoparticles, X-ray diffractions

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) являются перспективными и экологически чистыми источниками электрической энергии с высокими КПД. Высокая стоимость и недостаточный срок службы таких устройств мешает их широкому внедрению. Одним из перспективных путей повышения активности платиносодержащих катализаторов для низкотемпературных топливных элементов является создание наночастиц с архитектурой оболочка-ядро. где в ядре содержится менее благородный компонент (Cu, Ni, Co Cr), а платиновая оболочка обеспечивает высокую стабильность и активность материала. Известно, что постобработка платиносодержащих катализаторов может улучшать их функциональные свойства [1-2].

Целью данной работы было изучение влияния условий термической обработки в инертной атмосфере на структуру, активность в реакции электровосстановления кислорода и коррозионно-морфологическую стабильность PtCu наночастиц с различной архитектурой нанесенных на высокодисперсный углеродный носитель.

PtCu/C катализаторы были получены методом синтеза в жидкой фазе с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя [1,3]. Температурную обработку проводили в атмосфере аргона в диапазоне температур 200 – 350 ° C в течение 1 часа.

Фотографии просвечивающей электронной микроскопии получали с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL, Japan) при напряжении 200 кВ и разрешении 0.2 нм. Для определения соотношения металлов в исследуемых Pt-Cu/C образцах использовался метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на спектрометре ARL OPTIM'X. Характеристика структуры синтезированных PtCu наночастиц проводилась методом EXAFS на L3- Pt и Cu Ккраях (синхротронный центр BESSY II, Берлин). В данной работе использовалась методика обработки EXAFS, описанная в работе [2] применяется для определения атомной структуры наночастиц Cu@Pt. Активность катализаторов оценивали методом циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде в стандартной трехэлектродной ячейке [3,4].

Было показано, что в диапазоне температур 280 – 300 ° С происходит резкое уменьшение параметра кристаллической решетки (сдвиг максимумов отражения на порошковых дифрактограммах) для Pt<sub>0,8</sub>Cu/C катализаторов со структурой оболочка-ядро (рисунок 1). В тоже время для PtCu/C материалов со структурой твердого раствора в процессе термической обработки во всем

изученном диапазоне сдвига максимумов на рентгенограммах не наблюдается.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения подтвердили формирование биметаллических наночастиц со структурой оболочка-ядро с размером в диапазоне 2 - 10 нанометров (рисунок 2 а,с). Для данного материала после термической обработки при 300 ° С характерно увеличение среднего размера наночастиц и уширение дисперсии размерного распределения (рисунок 2 d) по данным просвечивающей электронной микроскопии. В отличии материала до обработки на фотографиях ПЭМ для катализатора после термической обработки практически не наблюдается биметаллических наночастиц со структурой оболочка-ядро (рисунок 2 b).

Данный факт можно объяснить перестройкой архитектуры наночастиц со структурой оболочка –ядро при в диапазоне температур 280 – 300 ° С, что подтверждается данными EXAFS и XANES спектроскопии.



Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы Cu@Pt/C катализаторов: (а) в состоянии «как получено» и после термической обработки в инертной атмосфере в течение 1-го часа при температуре (b) 250 ° C, (c) 280 ° C, (d) 300 ° C, (e) 350 ° C.



Рисунок 2. Фотографии просвечивающей электронной микроскопии Cu@Pt/C катализаторов: (а) в состоянии «как получено», (b) после термической обработки при 300 ° C и соответствующие гистограммы распределения наночастиц по размерам для этих материалов (c,d).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 16-38-60112 мол\_а\_дк. Автор выражает благодарность сотрудникам ЮФУ: Волочаеву В.В., Прядченко В.В., Срабионяну В.В. и сотруднику МИ-СиС Табачковой Н.Ю.

#### Список литературы:

1. Guterman V.E., Belenov S.V., Pakharev A.Yu., Min M., Tabachkova N.Yu., Mikheykina E.B., Vysochina L.L., Lastovina T.A. Pt-M/C (M =

Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. - 41. - 1609 - 1626.

- Srabionyan V.V., Pryadchenko V.V, Kurzin A.A., Belenov S.V., Avakyan L.A., Guterman V.E., Bugaev L.A. Atomic Structure of PtCu Nanoparticles in PtCu/C Catalysts from EXAFS Spectroscopy Data // Int. J. Fizika Tverdogo Tela. – 2016. – 58. - 730–739
- Guterman V.E., Lastovina T.A., Belenov S.V., Tabachkova N.Yu., Vlasenko V.G., Khodos I.I., Balakshina E.N. PtM/C (M = Ni, Cu, or Ag) Electrocatalysts: Effects of Alloying Components on Morphology and Electrochemically Active Surface Areas, J. of Solid State Electrochemistry, 2014, Volume 18, Issue 5,
- 4. А. А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, В.А. Волочаев, С.В. Беленов, Влияние условий синтеза в жидкой фазе на микроструктуру и активную площадь поверхности Pt/C катализаторов, Неорганические материалы, 2015, Т. 51, № 12, С. 1355-1360.

© Беленов С.В, 2016.

#### УДК 538.915

Бобенко Надежда Георгиевна К.ф.-м.н., м.н.с., ЛФНС, ИФПМ СО РАН, Томск, Россия Егорушкин Валерий Ефимович Д.ф.-м.н., в.н.с., ЛФНС, ИФПМ СО РАН, Томск, Россия Мельникова Наталия Васильевна Д.ф.-м.н., с.н.с., ЛНМиПТ, ТГУ, Томск, Россия Пономарев Александр Николаевич К.ф.-м.н., н.с., ЛФНС, ИФПМ СО РАН, Томск, Россия Доцент, ВМ, ФТИ НИ ТПУ, Томск, Россия Белослудцева Анна Алексеевна студентка, ФВС, ТУСУР, Томск, Россия

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ГРАФЕНА

Бобенко Н.Г., Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., Пономарёв А.Н.,

Белослудцева А.А.

Экспериментальные исследования показывают, что определяющую роль в формировании особенностей поведения электронных свойств графена играет модификация структуры материала и природа внешних воздействий. Эти воздействия могут приводить к появлениям (исчезновениям) щели на уровне Ферми в плотности электронных состояний.

В результате экспериментальных наблюдений [1] удалось установить, что на поверхности углеродных материалов дефекты располагаются не хаотически, а образуют упорядоченные структуры (на одном квадратном микрометре поверхности углеродного материала может быть до двух тысяч дефектов).



Рис. 1. Пространственные изображения различных типов дефектов с использованием наночастиц Pd [1].

В [2] показано, что взаимодействие графена с подложкой может создавать в электронной подсистеме графена запрещенную зону таким образом, что симметрия графенового листа сохраняется по меньшей мере для одного слоя. Это объясняет, почему эпитаксиальный графен может иметь электронные свойства такие же, как изолированный лист графена.

Помимо подложки, легировать графен могут и газы с образованием различных типов примесных конфигураций (замещающая, пиридиновая, пиррольная и др.), каждая из которых может приводить к различным изменениям электронных свойств графена [3].



Рис. 2. Измерения дифференциальной проводимости(с), полученные на слое 1 и слое 0 (SiC) (а) [2].

Замещающий азот имеет наиболее выраженный легирующий эффект среди различных типов примесей. Кроме того, в случае замещения не нарушается кристаллическая структура и не образуются вакансии, эффективно рассеивающие электроны, благодаря чему сохраняется высокая подвижность носителей заряда, столь необходимая в электронных устройствах.



Рис. 3. 1 — пиридиновый азот, 2 — пиррольный азот, 3 — замещающий азот (графитоподобный) [3].

Нами проведены теоретическое исследование ПЭС металлизированного эпитаксиального графена с примесями и структурными областями типа ближнего порядка и анализ возможности влияния на появление, исчезновение и ширину щели в ПЭС путем изменения только концентрации и местоположения дефектов в структуре графена. Принципиальным в нашем подходе является то, что мы предполагаем наличие в графеновом слое ближнеупорядоченных структур, возникающих в процессе синтеза графена.

В своей работе мы использовали понятие параметра ближнего порядка [4]. Для бездефектной структуры сумма параметров ближнего порядка оказывается равна 0. В случае расположения топологических дефектов в первой координационной сфере  $\alpha$ >0, а в случае наличия атомов отличных от углерода в первой координационной сфере, считается  $\alpha$ <0.

Низкотемпературные особенности ПЭС графена были описаны в рамках метода температурных функции Грина [5]. Расчет вклада в ПЭС проводился в приближении времени релаксации с учетом многократного упругого рассеяния электронов на примесях и структурных неоднородностей типа ближнего порядка. В рамках предлагаемой теории было получено следующее выражение для времени релаксации:

$$\frac{1}{2\tau} = \frac{1}{2\tau_{imp}} \left[ 1 + \frac{1-c}{N} \sum_{i=0}^{N} \alpha_i BT \right].$$
 (1)

Здесь  $B = \pi \hbar^{-2} k R^2 m \approx 0.1 \text{ K}^{-1}$ , R – радиус первой координационной сферы, m – масса электрона, с – концентрация примеси, N – число атомов в структурной неоднородности,  $\Sigma \alpha_i$  – сумма параметров ближнего порядка,  $\tau_{imp}^{-1} = 2 \cdot 10^{15} c^{-1}$  – обратное время релаксации электронов на примеси.

Для вклада в ПЭС разупорядоченного графена получено следующее выражение:

$$\Delta \nu = \frac{1}{\hbar^2 \upsilon_F^2} \left[ \frac{\hbar}{2\tau} \ln \left( 1 + \frac{p_0 \upsilon_F (p_0 \upsilon_F - 2\varepsilon)}{\varepsilon^2 + \left(\frac{\hbar}{2\tau}\right)^2} \right) + 2\varepsilon \operatorname{arctg} \left( \frac{p_0 \upsilon_F \left(\frac{\hbar}{2\tau}\right)}{\left(\frac{\hbar}{2\tau}\right)^2 + \left(\varepsilon - p_0 \upsilon_F\right)\varepsilon} \right) \right], \quad (2)$$

где  $p_o$  - импульс электрона,  $\varepsilon = \hbar k \upsilon_F$  - электронный спектр в идеальном графене вблизи энергии Ферми и  $\upsilon_F \approx 10^6$  м/с.

Нами проанализировано влияние знака суммы параметров ближнего порядка на вклад в ПЭС при фиксированной температуре вблизи уровня Ферми. Знак суммы параметров ближнего порядка меняется с отрицательного на положительный при допировании или дегазации графена.

На рис. 4А представлен вклад в ПЭС  $\Delta v(\varepsilon)$  (штрихпунктирная линия), рассчитанный с помощью формулы (2) для параметра  $\Sigma \alpha = -0,6$  (графен с примесями) при T=10 K, а также сумма ПЭС для чистого графена  $v_0$  (штриховая линия) и вклада  $\Delta v(\varepsilon)$  - кривая  $v(\varepsilon)$  (сплошная линия). Полученная за-

висимость соответствует результатам [6], где представлена *ν*(*ε*) для чистого графена (штриховая линия) и гидрированного графена (рис. 4Б).



Рис. 4. (А) – вклад в ПЭС графена, рассчитанный при Т=30К для  $\Sigma \alpha = -0.3$ , плотность электронных состояний чистого графена  $v_0(\varepsilon)$  и полная ПЭС  $v(\varepsilon) = v_0 + \Delta v$ , (В) - расчетная ПЭС, полученная с использованием упрощенной М-модели: пунктирная линия - для чистого графена, сплошная линия - для графена адсорбированного атомами водорода [6].

На рис.5 приведены вклады в ПЭС вблизи уровня Ферми [7] - сплошные черные линии соответствуют экспериментальным данным для графена (A) со следующими значениями геометрической емкости: 4.8, 5.8, и 6.8 FF/м2 (от внешней к внутренней кривой, соответственно). Теоретически ожидаемая плотность состояний для идеально чистой листа графена нарисована пунктирной линией. Отклонение теоретических результатов от приведенных экспериментальных данных может быть связано с дефектностью структуры графена.

Представленные на рис. 6 зависимости рассчитанного вклада в электросопротивление показывают, что смена знака суммы параметров ближнего порядка (6Б) приводит к изменению вида температурного поведения электросопротивления, т.е. с ростом температуры вклад в сопротивление может как увеличиваться, так и уменьшаться.



Рис. 5. (А) С увеличением геометрической емкости ПЭС увеличивается[7].
(Б) вклад в ПЭС, рассчитанный при температуре Т=30К для параметра порядка α=0.1.

Из следующего графика (6В) видно, что изменение концентрации примесей не приводит к смене характера температурной зависимости проводимости, а лишь меняет значение сопротивления.

Аналогичная особенность наблюдается и в эксперименте [8], где исследовалась температурная зависимость максимального сопротивления для однослойного (круги) и двухслойного (квадраты) графена (6А).



Рис. 6. Температурная зависимость максимального сопротивления для однослойного (круги) и двухслойного (квадраты) графена [8] (А). Вклад в уд. сопротивление, рассчитанное для разных концентраций примесей (Б) и разных параметров  $\alpha$ =0.1 и  $\alpha$ =-0.1 (В).

В настоящей работе было показано, что за изменение типа проводимости графена отвечают именно способ упорядочения чужеродных атомов в графене и концентрация примесей. Поэтому, имея экспериментальные данные по электронным свойствам графена, мы можем предположить, какова структура этого материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00398 мол\_а.

#### Литература

1. E.O. Pentsak, A.S. Kashin, M.V. Polynski, K.O. Kvashnina, P. Glatzel and V. P. Ananikov. Chem. Sci., 2015,6, 3302-3313

2. J Hass, W A de Heer and E H Conrad. J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 323202

3. Д.Ю. Усачёв и др. Физика твердого тела, 2013, том 55, вып. 6

4. В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон. Ближний порядок в твердых растворах, «Наука», С. 256. 1977.

5. Abrikosov A.A., Gorkov L.P., Dzyaloshinskii I.E. Methods of quantum field theory in statistical physics. M.: Наука. 1962.

6. Tan Y.-W., Zhang Y., Stormer H.L. et all. Eur. Phys. J. Special Topics. 2007. V. 148. P. 15–18.

7. S.Dröscher, P. Roulleau, F. Molitor, P. et all, Appl. Phys. Lett. V. 96. PP. 152104-1-152104-3. 2010.

8. S.V. Morosov et al., Phys Rev Lett, vol. 100, pp. 016602, 2008.

#### УДК 538.915

Бобенко Надежда Георгиевна К.ф.-м.н., м.н.с., ЛФНС, ИФПМ СО РАН, Томск, Россия Егорушкин Валерий Ефимович Д.ф.-м.н., в.н.с., ЛФНС, ИФПМ СО РАН, Томск, Россия Мельникова Наталия Васильевна Д.ф.-м.н., с.н.с., ЛНМиПТ, ТГУ, Томск, Россия Пономарев Александр Николаевич К.ф.-м.н., н.с., ЛФНС, ИФПМ СО РАН, Томск, Россия Доцент, ВМ, ФТИ НИ ТПУ, Томск, Россия Белослудцева Анна Алексеевна студентка, ФВС, ТУСУР, Томск, Россия

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА ЭЛЕК-ТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА

Бобенко Н.Г., Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., Пономарёв А.Н., Белослудцева А.А.

Аннотация: Одним из наиболее активно развивающихся направлений современного материаловедения является исследование графена и материалов на его основе. Современные экспериментальные исследования позволили обнаружить на поверхности графена дефекты, которые образуют упорядоченные структуры разных конфигураций. В работе исследованы плотность электронных состояний графена, электросопротивление и показано, что за изменение типа проводимости графена отвечают именно тип упорядочения чужеродных атом в графене и концентрация примесей.

Ключевые слова: графен, низкие температуры, наноматериалы, электронные свойства, ближний порядок.

Графен характеризуется высокой подвижностью носителей заряда, теплопроводностью, электропроводностью, а также зависимостью этих свойств от модификации структуры материала и от природы внешних воздействий, что позволяет рассматривать данный материал и его производные в качестве наиболее перспективных компонентов электронных устройств нового типа. В результате экспериментальных наблюдений удалось установить, что на по-

верхности графена дефекты располагаются не хаотически, а образуют упорядоченные структуры (до двух тысяч дефектов на одном квадратном микрометре поверхности углеродного материала).

Принципиальным в нашем подходе является то, что мы предполагаем наличие в графеновом слое ближнеупорядоченных структур, возникающих в процессе синтеза графена, а также последующей сорбции газов на его поверхности. Нами были получены значения параметров ближнего порядка для основных конфигураций сорбированных атомов в изолированном графене.

Проведенное в настоящей работе теоретическое исследование электронных свойств металлизированного эпитаксиального графена с примесями и структурными областями типа ближнего порядка позволило получить выражения для ПЭС и сопротивления, которые включают в себя зависимости в явном виде от следующих величин: температуры, концентрации дефектов и типов ближнего порядка (структурной неоднородности). Анализ полученного выражения для ПЭС и сопротивления. позволил сделать следующие выводы:

1. Адсорбция газов графеном приводит к появлению щели в ПЭС на уровне Ферми, что может быть объяснено отрицательным вкладом в ПЭС от рассеяния электронов на ближнеупорядоченной структуре графена, поскольку  $\Sigma \alpha < 0$ . Этот результат согласуется с данными [1].

2. Изменение дефектности структуры графена приводит к металлизации, которая имеет место при увеличении вклада в ПЭС на уровне Ферми, что связано с изменением структуры графена, когда  $\Sigma \alpha > 0$  [1].

3. Глубина минимума ПЭС зависит от температуры. С ростом температуры глубина минимума увеличивается в графене без примесей (металлизация) и уменьшается в графене, насыщенном газом, что подтверждается экспериментальными данными [2].

4. Смена знака суммы параметров ближнего порядка приводит к изменению вида температурного поведения проводимости, т.е. с ростом температуры вклад от рассеяния электронов на ближнеупорядоченных областях со-

противление может как увеличиваться, так и уменьшаться. Подобные зависимости обнаружены в [3].

5. Изменение концентрации примесей не приводит к смену характера температурной зависимости проводимости, а лишь меняет значение сопротивления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00398 мол а.

#### Список литературы:

- 1. J Hass, W A de Heer and E H Conrad. J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 323202
- 2. Д.Ю. Усачёв и др. Физика твердого тела, 2013, том 55, вып. 6
- 3. S.V. Morosov et al., Phys Rev Lett, vol. 100, pp. 016602, 2008.

УДК 538.915+ 538.935+ 537.9

#### О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ

#### ЭФФЕКТИВНОСТИ ВИСМУТА НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕМ

Е. Н. Грибанов, О. И. Марков, Ю.В. Хрипунов

Евгений Николаевич Грибанов, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева», Россия, Орёл, gribanoven@mail.ru, +79290609201

Олег Иванович Марков, доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева», Россия, Орёл, <u>o.i.markov@mail.ru</u>, +79102029407

## Юрий Вадимович Хрипунов, кандидат физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева», Россия, Орёл, phyrexia@yandex.ru, +79202861986

В докладе обсуждается возможность использования наноструктурированного висмута с целью повышения его термоэффективности. Приводятся результаты первого этапа моделирования-квантовохимического расчета кластеров висмута. Моделируются геометрические и энергетические параметры кластеров. Сделана оценка области структур с полупроводниковой запрещенной зоной.

Ключевые слова: нанокластер, висмут, моделирование, квантово-химические методы, наноструктурирование, термоэлектрики.

# About the possibility of increasing the thermoelectric efficiency of bismuth by nanostructuring

The report discussed the possibility of using nanostructured bismuth to improve its thermal efficiency. The results of the first stage of the quantum-chemical simulation of bismuth clusters are shown. Geometric and energy parameters of the clusters are modeled. The estimation of the area of structures with the semiconductor band gap.

Keywords: nanocluster, bismuth, modeling, quantum-chemical methods, nanostructuring, thermoelectrics.

Практические применения висмута в частности в термоэлектричестве, по мнению ведущих ученых, являются многообещающими [1-3]. Повышение термоэлектрической эффективности чистого висмута может быть осуществлено увеличением модуля дифференциальной термоэдс и, в меньшей степени, уменьшением теплопроводности. Очевидно, что возрастание абсолютного значения термоэдс возможно при переходе вещества от полуметаллического к полупроводниковому состоянию. Одним из возможных подходов состоит в наноструктурировании материала. Известно, что, применяя наноструктурирование, можно конструировать материалы с заданным электронным энергетическим спектром и требуемыми физическими свойствами. Цен-
ность наноструктурированных материалов определяется размерными эффектами, обусловленными наличием в них кристаллитов и кластеров. В нанокластерах энергетические зоны, перекрывающиеся в объемном висмуте, могут быть разделенными запрещенной зоной. Изменение размера кластера ведет к перестройке зонной структуры и ее ширины и, соответственно, к изменению ширины щели. Этот переход сопровождается тем, что плотность состояний электронов изменяет свой вид от дельтаобразной для отдельных уровней электронов в случае малых нанокластеров до корневой энергетической зависимости для массивного кристалла.

Наноструктуры с туннельно-прозрачными барьерами на основе висмута могут представлять интерес как эффективные термоэлектрики. Цель работы – выявить возможность повышения термоэлектрической эффективности наноструктурированного висмута, в связи, с чем проведено теоретическое исследование физико-химических характеристик нанокластеров висмута.

На первом этапе моделирования рассматривались кластеры висмута  $Bi_n$ , где *n*- количество атомов (8, 18, 50, 98, 162) [4-6]. Расчет проводился полуэмпирическим методом РМЗ, методами Хартри - Фока (HF) и функционала плотности (DFT) с использованием программного пакета Gaussian 03W [7]. Поскольку массивный монокристалл висмута имеет слоистое строение, изначально предполагалась слоевая трехмерная структура кластеров висмута. Особенность выбранных для расчета конфигураций состоит в том, что их поверхность не содержит радикальных атомов висмута, т.е. химически устойчива. В качестве примера на рис.1 приводится геометрическая конфигурация кластера висмута  $Bi_{18}$ .

Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов в кластере висмута, полученные с помощью разных расчетных схем представлены на рис.2.



Рис. 1. Геометрическая конфигурация кластера Ві<sub>18</sub>



Рис. 2. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере. 1-расчет полуэмпирическим методом РМЗ, 2- методом Хартри – Фока RHF/CEP-121G, 3- методом функционала плотности DFT/B3LYP CEP-121G

Кривые 1 и 2, рассчитанные методами РМЗ и Хартри - Фока достаточно согласованно показывают, что малые кластеры *Bi* представляют собой изоляторы. Метод функционала плотности (кривая 3) предсказывает меньший энергетический зазор, характерный для полупроводникового состояния. Данные различия результатов величины  $E_g$  можно объяснить отсутствием учета энергии электронной корреляции для методов, основанных на теории Хартри

- Фока. Основным результатом этого этапа является предсказание перехода изолятор-металл, обусловленный перестройкой электронной структуры кластера.

Экстраполяция кривых в направлении кластеров большего размера позволяет сделать оценку области перехода кластеров висмута в бесщелевое состояние, за которым наступает полуметаллическое состояние. Для первой кривой, полученной полуэмпирическим методом с параметризацией это *N*=5500, для второй, полученной методом Хартри – Фока, *N*=1400 и для третьей, полученной методом функционала плотности с учетом корреляций, *N*=700. Совершенно ясно, что в данном случае корректно говорить только об оценке порядка числа атомов в висмутовом кластере с бесщелевым состоянием, которое должно составлять несколько тысяч.

Немаловажным параметром для наноструктурированных термоэлектриков является химическая активность кластеров, характеризуемая энергией ионизации (E<sub>i</sub>). Изменение энергии ионизации кластеров с размером позволяют рассмотреть эффективный подход к изучению эволюции свойств кластеров к свойствам массивного материала, поскольку определяет способность к переносу электронов в химических реакциях. Проведенные исследования позволили установить энергию ионизации атомов для каждого кластера. Для структур с малым количеством атомов изменения энергии ионизации более значительны [4,5]. Энергия ионизации, рассчитанная методом Хартри – Фока, резко уменьшается для малых кластеров N<50, затем асимптотически стремится к постоянному значению. В случае металлических кластеров расчеты их основных характеристик приводили к качественно близким результатам при использовании методов DFT. Метод функционала плотности дает несколько большие значения энергии, которые лучше согласуются с предельными величинами: энергией ионизации атома висмута 7,3 эВ, и работой выхода для поликристалла висмута, равной 4,4 эВ. Метод РМЗ непригоден для расчета потенциалов ионизации.

Еще одной рассчитанной характеристикой наноструктур была энергия диссоциации ( $E_D$ ) [4,5]. Большое значение энергия диссоциации имеет в термодинамике, в кинетике возможных химических реакций и является важной физической величиной, характеризующей стабильность кластеров. Известно, что при расчете этой величины метод HF не дает удовлетворительных результатов [8], поэтому расчет проведен с использованием метода DFT. Сначала наблюдается резкое падение энергии диссоциации от N=8 до N=18, затем при N=18-50 понижение стабилизируется и далее следует медленное снижение в пределах ~ 1 эВ. Полученные значения энергии диссоциации для кластеров с  $N \ge 98$  достаточно хорошо согласуются с экспериментально измеренной энергии связи для массивного висмута 2.15 эВ [9].

#### Выводы

В заключение следует отметить, что в результате моделирования кластеров висмута полуэмпирическим методом РМЗ и методом Хартри - Фока показано, что кластеры висмута должны обладать полупроводниковыми свойствами в диапазоне размеров  $n=1\div50$ , нанокластеры висмута имеют широкую энергетическую щель и при n>150 находятся в полупроводниковом состоянии. Оценки, сделанные методом функционала плотности дают заниженные значения. Сделанные оценки интервала полупроводниковой области, выявляют возможности управления шириной запрещенной зоны. Полученные данные расчета отражают лишь начальный этап изучения кластеров висмута и позволяют прогнозировать характеристики еще не исследованных наноматериалов на основе висмута и определять параметры технологий создания наноматериалов с заранее заданными свойствами. Такие кластеры могут быть использованы в качестве наноструктурных элементов при конструировании наноструктурированных термоэлектрических материалов.

#### Библиографический список

1. Наноструктурные материалы [Текст] / под ред. Р. Ханника, А. Хилл. - М.: Техносфера, 2009. – 488 с.

2. Goldsmid, H.J. Bismuth-the Thermoelectric Materials of the Future? [Text] /H.J. Goldsmid // Proceedings of the XXV Int. Conf. on Thermoelectrics. -Wien. Austria. 2006. - P.5-10.

3. Физика полуметаллов и низкоразмерных структур на их основе [Текст]: учебное пособие / В. М. Грабов, В. А. Комаров, И. И. Худякова, В. А. Яковлева. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – 293с.

4. Грибанов Е.Н., Марков О.И., Хрипунов Ю.В. Когда висмут становится полуметаллом?//Российские нанотехнологии.2011. Т. 6. № 9-10.С. 89-91.

5. Грибанов, Е.Н. Расчет кластеров висмута квантово-химическими методами / Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Химическая физика и мезоскопия. -2012. -Т. 14. -№ 1. -С. 40-46.

6. Грибанов Е.Н., Марков О.И., Хрипунов Ю.В. Квантово-химическое моделирование гидрированных кластеров висмута.// Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. - Вып. 5. - С.73-78.

7. Gaussian 03 / Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and etc. - Gaussian 03, Revision B-03. Gaussian, Inc., - Pittsburgh, PA, 2003. - [Электронный ресурс]: режим доступа: <u>http://www.gaussian.com</u>, свободный.

8. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001 – 519 с

9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. -789 с.

Eugene N. Gribanov, candidate of chemical Sciences, "Orel state University. I. S. Turgenev", Russia, Orel, gribanoven@mail.ru, +79290609201

Oleg I. Markov, doctor of physico-mathematical Sciences, "Orel state University. I. S. Turgenev", Russia, Orel, o.i.markov@mail.ru, +79102029407

Yuri V. Khripunov, candidate of physico-mathematical Sciences, "Orel state University. I. S. Turgenev", Russia, Orel, phyrexia@yandex.ru, +79202861986

# ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕК-ТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОГО МАНИПУЛИРОВА-НИЯ НАНООБЪЕКТАМИ

В.В. Коледов, П.В. Лега, А.В. Иржак, А.М. Жихарев, М.Ю. Березин, Н.Н. Касьянов, В.Г. Шавров, А.В. Шеляков, Н.Ю. Табачкова, В.С. Калашников

Миниатюризация – важнейшая составляющая в современной технологии. Были предложены многочисленные инструменты для микроманипулирования, основанные на различных принципах, однако, создать наноинструменты, имеющие размеры порядка размеров манипулируемых нанообъектов возможно только на основе функциональных материалов с эффектом памяти формы. В данной работе дается обзор работ коллектива авторов, направленных на создание практической системы манипулирования реальными нанообъектами, состоящей из нанопинцета на основе биметаллического композита Ti<sub>2</sub>NiCu/Pt с эффектом памяти формы и устройства локального нагрева [1-5]. Нанопинцет имеет размеры порядка 15х10х1 мкм<sup>3</sup>. Он сформирован в вакуумной камере установки фокусированного ионного пучка (ФИП) методом ионного травления и ионно-стимулированного химического осаждения платины. Нанопинцет может управляться как с помощью облучения лазерным источником нагрева, так и с помощью системы резистивного нагрева кончика иглы, на которой он расположен. Схематическое изображение системы приведено на рис. 1. Данная термоуправляемая система может быть установлена в камеру практически любого сканирующего электронного или ионного микроскопа и присоединена к стандартному манипулятору, например,  $Zyvex \mathbb{R}$ , Kleindiek® или др. В докладе обсуждаются примеры практического применения новой системы для наноманипулирования реальными нанообъектами, такими, как стопки графеновых слоев, микробиобъекты (рис. 2). Данная работа поддержана Российским Научным Фондом Грант No. 14-19-

01644.



Рис. 1. Схематическое изображение Рис. 2. Пример трехмерного системы манипулирования для нанообъектами. 1 цанга для установки в ФИП. 2 – вольфрамовая игла. 3 – подводящие провода. 4 – латунный конус. 5 – изолированные 6 контактные площадки. полупроводниковый диод с тонкими золотыми проводами. 7 – нанопинцет на кончике вольфрамовой иглы



манипулирования нанопинцетом волоском комара в камере ФИП. На рисунке изображен захват объекта. В дальнейшем, объект будет перенесен и припаян на медную сеточку для дальнейшего исследования объекта.

#### Литература

- 1. Irzhak A V et al 2010. Tech. Phys. L. 36(4) 329
- 2. Lega P V et al. 2015 J. Commun. Technol. Electron. 60(10) 1124-33
- 3. Dikan V A et al. 20016 J. Commun. Technol. Electron. 61 293
- 4. Irzhak A V et al. 2010 J. Commun. Technol. Electron. 55 818.
- 5. Zakharov et al. 2012 Smart Materials and Structures. 21 052001

Аннатоция. Создана и проверена экспериментально новая система для трехмерного манипулирования нанообъектами. Система состоит ИЗ композитного нанопинцета на основе сплава Ti<sub>2</sub>NiCu с эффектом памяти формы и слоя платины, помещенного на кончик вольфрамовой иглы, оснащенной диодом, выполняющим роль как нагревательного, так и измерительного конструкции. Продемонстрировано элемента

манипулирование различными микро- и нанообъектами в вакуумной камере сканирующего электронного микроскопа.

**Abstract.** New system for 3D manipulation of nanoobjects was developed and studied. The design consists of the bimetal composite nanotweezers based on Ti<sub>2</sub>NiCu alloy with shape memory effect and Pt layer placed on a tip of electrochemically etched tungsten needle with the semiconductor diode plays both role of resistive element of the heater and temperature sensor for feedback control loop closing. The device is compatible with existing positioning systems like OmniProbe®, Kleindiek®, etc. and may find applications in various tasks of nanotechnology connected with 3D manipulation of different kinds of micro- and nanoobjects.

# УДК 629.78 ПРОБЛЕМЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОСМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ В РАМКАХ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОГРАММ СОЮЗНОГО ГОСУДАР-

# CTBA.

В.А. Кулаков, М.К. Зайцева.

#### V.A. Kulakov, M.K. Zayceva.

«The problems and results of the creation of nanostructured materials for space purposes within the framework of scientific and technical programs of the Union State».

Сведения об авторах:

Вячеслав Александрович Кулаков, кандидат технических наук, главный научный сотрудник «Научно-исследовательского института космических систем имени А.А. Максимова» – филиала Федерального государственного унитарного предприятия «Государственный космический научнопроизводственный центр имени М.В. Хруничева» («НИИ КС имени А.А. Максимова» - филиала ФГУП «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева»), РФ, Московская обл., г. Королев, e-mail: <u>niiks952@mail.ru</u>, тел. 89096633751.

Марина Константиновна Зайцева, ведущий научный сотрудник «Научно-исследовательского института космических систем имени А.А. Максимова» – филиала Федерального государственного унитарного предприятия «Государственный космический научно-производственный центр имени М.В. Хруничева» («НИИ КС имени А.А. Максимова» - филиала ФГУП «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева»), РФ, Московская обл., г. Королев, e-mail: niiks952@mail.ru, тел. 89859695828.

#### Аннотация и ключевые слова

В статье приводятся основные направления решения актуальной проблемы снижения массы и габаритов элементов устройств и систем ракетно-космической техники путем совершенствования технических характеристик ключевых элементов на основе разработки нанотехнологий, функциональных материалов для космических средств.

Новизна работы заключается в комплексном программно-целевом подходе к созданию на принципиально новом уровне наноэлектронных устройств, специального технологического оборудования, систем терморегулирования и электропитания, теплонапряженных узлов двигательных установок, малых космических аппаратов и др.

Ключевые слова: Программа, нанотехнологии, наноматериалы, ракетнокосмическая техника, наноструктуры.

## Annotation and key points

The article presents the main directions of solving the urgent problem of reducing the weight and dimensions of the elements of space engineering devices and systems by improving the technical characteristics of the key elements on the basis of the development of nanotechnology, functional materials for space technics. The scientific novelty of the work lies in the integrated program approach to the creation of nanoelectronic devices on a fundamentally new level, special technological equipment, thermal control system and power supply system, heat-stressed propulsion units, small spacecrafts and others.

Key points: The program, nanotechnologies, nanomaterials, rocket and space technology, nanostructures.

Прогресс в создании космических средств с принципиально новым уровнем тактико-технических характеристик связан с проведением теоретических и экспериментальных работ в области нанотехнологий, наноматериалов и наноустройств и внедрением в перспективной ракетно-космической техники (РКТ) полученных результатов.

NASA в соответствии со стратегическим планом «Быстрее, лучше, дешевле» и программой «Национальная нанотехнологическая инициатива» активизирует создание и внедрение микроузлов космической техники на основе современных достижений нанотехнологий /1/.

В России в соответствии с Президентской инициативой «Стратегия развития наноиндустрии» инструментами государственной политики являлись «Программа развития наноиндустрии в Российской Федерации до 2015 года» и Федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2011 годы», координатором которой является Министерство образования и науки Российской Федерации.

Уровни развития нанотехнологий, особенно в части фундаментальных исследований, в России и ведущих зарубежных странах примерно одинаковы. В сфере реализации и коммерциализации нанотехнологий лидерами являются США и Япония. Есть основания полагать, что Российская Федерация займет свою нишу в мировой наноиндустрии, в том числе в ракетно-космической отрасли, на основе решения проблемных задач применения нанотехнологии в ракетно-космической промышленности /2, 3/.

Направления разработки и внедрения нанотехнологий в РКТ демонстрируется рисунком 1.

Нанотехнологии востребованы при создании космических средств различного целевого назначения, в том числе малых космических аппаратов (МКА) /4/.



Рисунок 1 – Направления разработки и внедрения нанотехнологий.

В перспективе более 80% численного состава орбитальных группировок космических систем будут составлять экономичные и функционально эффективные МКА, создаваемые на основе нанотехнологий.

Результаты фундаментальных и поисковых исследований показали, что актуальной проблемой, сдерживающей дальнейшее развитие ракетнокосмической техники, является ограниченность возможности снижения масс и габаритов изделий, создаваемых с использованием традиционных материалов и технологий; и эффективным путем ее решения является создание на основе нанотехнологий наноструктурных материалов космического назначения в соответствии с успешно завершенной научно-технической программой Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» («Нанотехнология-СГ») на 2009-2012 годы, головной организацией-исполнителем российской части которой являлся «НИИ КС имени А.А.Максимова» - филиал ФГУП «ГКНПЦ им. М.В.Хруничева» /5, 6/.

Целью Программы являлась разработка новых и дальнейшее развитие существующих базовых нанотехнологий создания материалов с заданными свойствами, покрытий, устройств и систем для совершенствования габаритно-массовых и других характеристик ракетно-космической техники; адаптация базовых нанотехнологий ракетно-космической отрасли к другим высокотехнологическим отраслям техники.

Работы в части российской стороны выполнялись «НИИ КС имени А.А. Максимова» – филиалом ФГУП «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева» в кооперации с предприятиями космической отрасли и институтами Российской академии наук и высшей школы.

Применительно к теме доклада приведены некоторые результаты разработки наноструктурных материалов для РКТ.

Совместно с КБ «Арматура» проведены исследования по повышению прочностных характеристик аустенитной стали 12Х18Н10Т пневмогидросистем и бортовых разъемных соединений на основе применения методов объемного упрочнения /7/.

Нанотехнологический подход предусматривает решение этой задачи путем целенаправленного формирования микро- и нанокристаллической структуры методом интенсивной пластической деформации (ИПД) при гидроформовании /8/.

Динамика процесса наноструктурирования исследовалась идентификацией структурных образований методами атомно-силовой микроскопии (ACM HT-206) и сканирующей электронной микроскопии (CЭМ «Phenom») на разных этапах процесса ИПД, позволившие установить оптимальные параметры режима ИПД комплексной обработки стали 12X18H10T с максимальным увеличением прочностных характеристик /9/.

На рисунке 2 приведен фрагмент комплекса интенсивной пластической деформации.



Рисунок 2 – Комплекс интенсивной пластической деформации.

Совместно с ИХВВ РАН проведены исследования по изготовлению оптических элементов на основе наноструктурированной керамики из халькогенидов цинка.

Основным методом, позволяющим получать эти материалы с предельно высокими оптическими и механическими характеристиками, удовлетворяющими современным требованиям, предъявляемым к оптическим системам, является химическое осаждение из газовой фазы (CVD – метод) /10, 11/.

Одна из важнейших задач при изготовлении оптических элементов – это получение высококачественной поверхности по геометрии, морфологии и чистоте, что в значительной степени определяется эффективностью заключительных операций в технологическом процессе их изготовления, к которым, в частности, относится механическое и химико-механическое полирование (ХМП).

В результате выполненных исследований качества поверхности с помощью атомно-силового микроскопа показано, что уменьшение размера зерна абразива с 5 до 1 мкм (рис. 3) приводит к уменьшению среднеквадратичной и среднеарифметической шероховатости с 9 до 3 нм и с 7 до 2 нм, соответственно.



Рисунок 3 – Двумерное и трехмерное изображение топографии поверхности образца

Результаты исследований позволили определить оптимальные параметры технологического процесса высококачественной обработки поликристаллических материалов на основе керамики из селенида и сульфида цинка.

Совместно с ОАО «Авангард» разработана технология создания терморезистивных сенсоров для контроля уровня и расхода компонентов ракетных топлив с изготовлением экспериментальных образцов терморезистивных пленочных чувствительных элементов сенсоров для криогенных сред и высококипящих компонентов (рис. 4).

Методом атомно-силовой микроскопии показана эффективность выбора в качестве наногидрофобного покрытия для защиты элементов сенсоров от смачивания и коррозии в среде амила, гептила фторопластового лака ФЛ-32Л на полиимидной подложке.



Рисунок 4 – Экспериментальные образцы терморезистивных сенсоров

Увеличение количества нанесенных слоев фторопластового лака до трех на полиимидную подложку уменьшило шероховатость поверхности полиимидной пленки с 10 нм до 2 нм и, соответственно, каплеобразование и влияние смачиваемости на характеристики чувствительного элемента датчика /12, 13/.

Разработаны также технологии создания:

алюминиево-магниевого сплава, легированного цирконием и механолегированного оксидом алюминия, применительно к космическим платформам;

углепластика с эпоксидной матрицей, модифицированной углеродными нанотрубками, для облегченных головных обтекателей;

терморегулирующих покрытий с использованием наноструктур;

однослойных и многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) из УНТобогащенной среды и др.

Интегрированные результаты программы Союзного государства «Нанотехнология-СГ» /14/ демонстрируется гистограммой (рис. 6), из которой следует, что:

- создано 7 автоматизированных рабочих мест;

- разработано 8 комплектов эскизной конструкторской документации на изготовление экспериментальных образцов;

- разработано 30 технологий нанодиапазонной направленности;

- создано 9 единиц специального технологического оборудования;

- разработано 17 экспериментальных образцов.



Рисунок 6 – Интегрированные результаты программы

На основе наноструктурированных материалов следует выделить следующие экспериментальные образцы:

- оптические элементы на основе нанокерамики из халькогенидов цинка;

- наносенсоры для контроля уровня и расхода компонентов ракетных топлив на основе микро- и нанотехнологий;

-материал на основе углеродных наполнителей с эпоксидной матрицей, модифицированной углеродными нанотрубками, для облегченных конструкций головных обтекателей и сухих отсеков ракет-носителей;

- терморегулирующее покрытие с использованием наноструктур;

 клапан невмогидросистем из алюминиевого сплава с нанесенным на внутреннюю поверхность наноструктурированным высокотвердым коррозионностойким покрытием;

 элементы тепловой защиты с применением нанокомпозита легковеса и средней плотности;

- наноструктурные сенсоры магнитного поля на основе металлических нанокластеров в треках тяжелых ионов,

применение которых обеспечит снижение массы элементов космических средств в 1,5 раза, увеличение прочностных характеристик в 1,3-2,0 раза; создание малых космических аппаратов; функциональных систем на базе наноэлементов.

Утвержденная программа Союзного государства «Разработка комплексных технологий создания материалов, устройств и ключевых элементов космических средств и перспективной продукции других отраслей» («Технология-СГ», на 2016-2020 гг.) определяется как программа комплексных технологий с акцентом на разработку устройств и ключевых элементов космических средств, в том числе, на основе нанотехнологий (см. табл. 2).

Проблема	Цель	Решаемые задачи	
Ограничения	Снижение массы и габари-	Создание высокопрочных материалов несущих	
на размер-	тов элементов, устройств и	облегченных конструкций космических средств	
ность выво-	систем ракетно-космической	и элементов их защиты от влияния факторов	
димых полез-	техники и сокращение затрат	космического пространства.	
ных нагрузок	на их разработку и эксплуа-	Разработка ключевых элементов базовых си-	
по массе и	тацию путем совершенство-	стем маломассогабаритных космических аппара-	
габаритам	вания на новом принципи-	TOB.	
	альном уровне технических	Разработка технологических, конструкторских	
	характеристик ключевых	и организационных мер сокращения затрат на	
	элементов космических	разработку и эксплуатацию базовых систем ма-	
	средств	ломассогабаритных космических аппаратов	

Таблица 2 – Проблема, цель и решаемые задачи Программы

Эффективность реализации программ Союзного государства «Нанотехнология-СГ» и «Технология-СГ» демонстрируется рисунком 7.



Рисунок 7 – Ожидаемый эффект внедрения нанотехнологий в РКТ

Литература:

1. DRAFT Nanotechnology Roadmap Technology Area 10, November, 2010.

2. Лукьященко В.И., Жителев А.А., Рябоконь Г.П., Носиков В.Б., Кулаков В.А., «Анализ тенденций микроминиатюризации космических средств». // Материалы конференции VI Международного Форума «Высокие технологии XXI века». – М., 2005г.

3. Кулаков В.А., Лукьященко А.В., Рябоконь Г.П., Зайцева М.К., «Технологическое развитие космической отрасли на основе исследований и разработок в области наноиндустрии». // Материалы конференции IX Международного Форума «Высокие технологии XXI века». – М., 2008 г. – с. 123-127. 4. Дубовой А.Н., Пушкарский С.В., Трошин Е.В. «Нанотехнологии в космонавтике». //Интеграл. №5, 2007.

5. Меньшиков В.А., Пушкарский С.В., Дубовой А.Н., Кулаков В.А., Зайцева М.К. и др. Основные результаты выполнения программы «Нанотехнология-СГ» на период 2010 года. // Материалы XXXV академических чтений по космонавтике «Актуальные проблемы российской космонавтики». – М.: 2011. – с. 313-314.

Дубовой А.Н., Кулаков В.А., Пушкарский С.В., «Нанотехнологии в ракетно-космической технике». // Научный вестник МИРЭА. – 2011 – № 11 – с. 39-45.

7. «Разработка технологии повышения эксплуатационных характеристик изделий ракетно-космической техники путем наноструктурирования материалов». // Технический отчет № 21/010-18-2009. // КБ «Арматура», г. Ковров, 2009 г.

 8. Валиев Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы: Получение, свойства. – М.: Академкнига, 2007.

9. Дубовой А.Н., Кулаков В.А., Носов С.А и др. Использование АСМ НТ-206 в обеспечение работ по программе Союзного государства «Нанотехнология – СГ» // Материалы IX международной конференции «Методологические аспекты СЗМ» - Минск, 2010. С.206-210.

10. Гаврищук Е.М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики. // Неорганические материалы. 2003. Т.39. №9. С.1-19.

11. Гаврищук Е.М., Яшина Э.В. Оптические элементы из сульфида цинка и селенида цинка для инфракрасной техники. // Оптический журнал. 2004.Т.71. №12. С.24-31.

12. «Разработка и создание экспериментальных образцов наносенсоров для контроля уровня и расхода компонентов ракетных топлив на основе микро- и нанотехнологий». // Итоговый отчет №124-ВС04/09-НИИКС-952-5.1.2.-124/12. // НИИ КС, 2012 г.

13. Кулаков В.А., Атомно-силовая микроскопия как метод идентификации наноструктур в технологических процессах получения наноматериалов. // Сборник научных трудов «Ракетно-космическая техника. Информационные системы и технологии» //НИИ КС, 2012 г. – т. 1 с. 525-535.

14. «Анализ и обобщение результатов работ 2012 года по Программе Союзного государства «Нанотехнология-СГ». Разработка рекомендаций по направлениям разработок по реализации результатов при создании перспективных космических средств». // Научно-технический отчет № 124-ВС04/09-НИИКС-952-5.5.2-208/12. // НИИ КС, 2012г.

УДК 538.956

# ЧАСТОТНО-ЗАВИСИМЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВЫРАЩЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ TIGaS<sub>2</sub>

С.Н. Мустафаева<sup>1</sup>, М.М. Асадов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана

АZ-1143 Баку, проспект Г. Джавида 131

E-mail: solmust@gmail.com

<sup>2</sup>Институт Катализа и Неорганической Химии Национальной Академии Наук Азербайджана

АZ-1143 Баку, проспект Г. Джавида 113

E-mail: mirasadov@gmail.com

В выращенных слоистых монокристаллах на основе TlGaS<sub>2</sub> изучена частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь (tg\delta), действительной (є') и мнимой (є'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и ас-проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) поперек слоев кристалла в области частот  $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$  Hz. Установлено, что в изученных легированных монокристаллах TlGaS<sub>2</sub><Ni> (1 мол. % Ni) имеет место релаксационная дисперсия. Частичное замещение атомов металлов (Ga, Tl) в монокристаллах TlGaS<sub>2</sub> никелем приводит к модифицированию дисперсионных кривых  $\varepsilon'(f)$  и  $\varepsilon''(f)$ . При  $f = 5 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^7$  Hz в TlGaS<sub>2</sub><Ni> имеют место потери на электропроводность.

В диапазоне частот  $f = 2 \cdot 10^5 - 10^7$  Hz ас-проводимость монокристалла TlGaS<sub>2</sub><Ni> подчинялась закономерности  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ , характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность (*N*<sub>F</sub>) и разброс ( $\Delta E$ ) состояний, лежащих в окрестности уровня Ферми *N*<sub>F</sub> =  $1.1 \cdot 10^{19}$  eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-3</sup> и  $\Delta E = 6.6 \cdot 10^{-2}$  eV; среднее время ( $\tau$ ) и расстояние (*R*) прыжков  $\tau = 0.2$  mks и *R* = 86 Å.

Ключевые слова: монокристаллы TlGaS<sub>2</sub>, легирование Ni, диэлектрические свойства, проводимость, параметры локализованных состояний.

Соединение TlGaS<sub>2</sub> является широкозонным слоистым полупроводником *p*-типа с температурой плавления  $T_{nn}$ =1165 К, обладает широким спектром практически важных физических характеристик, таких как высокая фото- и рентгеночувствительность. В процессе легирования полупроводников физические свойства зависят от того, какое положение займет легирующая примесь. В тройных полупроводниках вопрос о путях замещения атомами металлов катионных позиций до конца не изучен.

Изучение электрических свойств слоистых монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> на постоянном [1] и переменном токе [2] показало, что при температурах T < 200 К и частотах  $f = 5 \cdot 10^4 - 10^6$  Hz в них имеет место прыжковая dc- и ас-проводимость по локализованным вблизи уровня Фер-

ми состояниям. Было показано, что результаты изучения dc- и аспроводимости кристаллов TlGaS<sub>2</sub>, взятых из одной технологической партии, хорошо согласуются друг с другом. В силу своей слоистости монокристаллы TlGaS<sub>2</sub> склонны к политипизму, поэтому физические параметры этих кристаллов, взятых из разных технологических партий, не всегда согласуются друг с друг с другом.

В предыдущих работах [2–6] были изучены диэлектрические свойства как специально не легированных слоистых монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> [2], так и легированных переходными металлами, в частности, хромом [3], марганцем [4], кобальтом [5,6]. Было показано, что частичное замещение атомов металлов (Ga, Tl) в монокристаллах TlGaS<sub>2</sub> переходными металлами приводит к существенному изменению диэлектрических коэффициентов полученных монокристаллов и изменяет в них природу диэлектрических потерь.

В настоящей работе приведены результаты изучения влияния частичного замещения атомов металлов (Ga, Tl) никелем в монокристалле TlGaS<sub>2</sub> на диэлектрические свойства и электропроводность выращенных монокристаллов, измеренных на переменном токе.

Для синтеза гомогенных образцов на основе TIGaS<sub>2</sub> использован метод прямого синтеза исходных компонентов. В качестве исходных компонентов использовали особо чистые химические элементы: Tl (Tл00), Ga (Ga 5N), S (OCЧ 165), Ni (99.99%). Образцы синтезировали из взятых в стехиометрических соотношениях химических элементов путем непосредственного их сплавления в вакуумированных до  $10^{-3}$  Па кварцевых ампулах при  $1000 \pm 5$ К в течение 5-7 ч. Завершенность синтеза и гомогенность полученных образцов, а также их индивидуальность контролировали методами ДТА и РФА и сопоставлением полученных данных с литературными. Монокристаллы получали из синтезированных TIGaS<sub>2</sub> и TIGaS<sub>2</sub><Ni> (1 мол. % Ni) методом направленной кристаллизации в вакуумированных кварцевых ампулах.

Рентгенографическое исследование кристаллов на основе TlGaS<sub>2</sub> было проведено на порошковом автодифрактометре типа D8-ADVANCE в режиме  $0.5^{\circ} < 20^{\circ} (CuK\alpha$ -излучение;  $\lambda = 1.5418$ Å) при 40 кВ и 40 мА. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура образцов соответствует моноклинной сингонии: *a* = 10.299 Å, *b* = 10.284 Å, *c* = 15.175 Å,  $\beta$  = 99.60°, *z* = 16. пр. гр. C2/c, *V* = 1584.74 Å<sup>3</sup>,  $\rho$  = 5.67 г/см<sup>3</sup>. Установлено, что при легировании образцов TlGaS<sub>2</sub> 1 мол. % Ni параметры кристаллической решетки мало меняются.

Диэлектрические коэффициенты монокристаллов, в частности, TlGaS<sub>2</sub><Ni> (1 мол. % Ni) измерены резонансным методом. Диапазон частот переменного электрического поля составлял 5·10<sup>4</sup>–3.5·10<sup>7</sup> Hz.

Образцы из монокристаллов на основе TlGaS<sub>2</sub> для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической С-оси кристалла. В качестве электродов использована серебряная паста. Толщина монокристаллических образцов составляла 400 mkm, а площадь обкладок –  $7.2 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>.

Все диэлектрические измерения проведены при 300 К. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости  $\pm 0.2$  pF, а по добротности (Q = 1/tg\delta)  $\pm 1.0-1.5$  деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3 – 4 % для  $\epsilon$ ' и 7 % для tgδ.

На рис. 1 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ') образцов TlGaS<sub>2</sub> и TlGaS<sub>2</sub><Ni>. Из рис. 1 видно, что в TlGaS<sub>2</sub> (кривая *I*) во всем изученном диапазоне частот существенной дисперсии  $\varepsilon$ ' не наблюдается. Легирование кристалла TlGaS<sub>2</sub> никелем приводит к заметной диэлектрической дисперсии (рис. *1*, кривая *2*). Так, в TlGaS<sub>2</sub><Ni> с изменением частоты от 5·10<sup>4</sup> до 3.5·10<sup>7</sup> Нz значение  $\varepsilon$ ' уменьшалось от 46.5 до 34.



Рис. 1. Дисперсионные кривые  $\varepsilon'(f)$  для монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> (1) и TlGaS<sub>2</sub><Ni> (2) при 300 K.

Наблюдаемое в экспериментах монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости монокристалла TlGaS<sub>2</sub><Ni> с ростом частоты от  $5 \cdot 10^4$  до  $3.5 \cdot 10^7$  Hz (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о релаксационной дисперсии [7]. Частичное замещение атомов металлов (Ga, Tl) в TlGaS<sub>2</sub> никелем приводило к заметному увеличению є'. Так при  $f = 5 \cdot 10^4$  Hz значение є' TlGaS<sub>2</sub><Ni> в два раза превышало значение є' TlGaS<sub>2</sub>.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) изученных монокристаллов TlGaS<sub>2</sub><Ni> существенно превышали значения tgδ в TlGaS<sub>2</sub> (табл. 1).

	tgδ×10 <sup>4</sup>		
Частота, Гц	TlGaS <sub>2</sub> TlGaS <sub>2</sub> <n< td=""></n<>		
$5.10^{4}$	172 331		
105	125	281	
$2.10^{5}$	94 221		
4·10 <sup>5</sup>	88	3 216	
8·10 <sup>5</sup>	78	178	
1.6.106	60	157	
3.2.106	51	130	
6·10 <sup>6</sup>	45	110	
107	45	108	
1.8.107	50	107	
2.4.107	52	108	
3.107	58 99		
3.5.107	-	105	

# в зависимости от частоты

Гиперболический спад tg $\delta$  с увеличением частоты в монокристаллах TlGaS<sub>2</sub> и TlGaS<sub>2</sub><Ni> свидетельствует о потерях сквозной проводимости [7]. Однако, при  $f > 10^7$  Hz в TlGaS<sub>2</sub> и  $f > 3 \cdot 10^7$  Hz в TlGaS<sub>2</sub><Ni> спад tg $\delta$  сменялся ростом. Этот экспериментальный факт является свидетельством того, что при высоких частотах на фоне потерь на электропроводность начинают проявляться релаксационные потери [7].



Рис. 2. Частотная зависимость мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> (1) и TlGaS<sub>2</sub><Ni> (2).

На рис. 2 приведена частотная зависимость є" монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> (кривая 1) и TlGaS<sub>2</sub><Ni> (кривая 2). В отличие от монокристалла TlGaS<sub>2</sub>, в TlGaS<sub>2</sub><Ni> дисперсионная кривая є"(f) характеризовалась довольно ощутимым спадом во всей изученной области частот. При  $f = 5 \cdot 10^4$  Hz значение є" монокристалла TlGaS<sub>2</sub><Ni> почти в 4 раза превышало значение є" нелегированного монокристалла TlGaS<sub>2</sub>. На рис. 3 представлены экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости монокристалла TlGaS<sub>2</sub><Ni> (кривая 2) при 300 К. На этом же рисунке для сравнения приведена зависимость  $\sigma_{ac}(f)$ для монокристалла TlGaS<sub>2</sub> (кривая *1*).



Рис. 3. Частотно-зависимая проводимость монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> (1) и TlGaS<sub>2</sub><Ni>(2) при T = 300 K.

В частотной области 5·10<sup>4</sup>÷2·10<sup>5</sup> Hz ас-проводимость монокристалла TlGaS<sub>2</sub> изменялась по закону  $\sigma_{ac} \sim f^{0.6}$ , а при  $f = 2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^7$  Hz  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ . При  $f > 2 \cdot 10^7$  Hz имела место квадратичная зависимость  $\sigma_{ac} \sim f^2$ . Дисперсионная кривая  $\sigma_{ac}(f)$  образца TlGaS<sub>2</sub><Ni> также имела три наклона:

$$\sigma_{ac} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3, \tag{1}$$

где  $\sigma_1 \sim f^{0.55}$  в интервале частот  $f = 5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$  Hz;  $\sigma_2 \sim f^{0.8}$  при  $f = 2 \cdot 10^5 - 10^7$ Hz и  $\sigma_3 \sim f$  при  $f > 10^7$  Hz.

Обычная ас-проводимость зонного типа в полупроводниках является в основном частотно-независимой вплоть до  $10^{10}-10^{11}$  Hz. Наблюдаемая нами в монокристаллах на основе TlGaS<sub>2</sub> экспериментальная зависимость  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или локализованные вблизи уровня Ферми состояния [8]. Но так как в экспериментальных условиях проводимость кристаллов по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [9]:

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[ \ln \left( \frac{\nu_{ph}}{f} \right) \right]^4,$$
(2)

где *е* – заряд электрона; *k* – постоянная Больцмана;  $N_{\rm F}$  – плотность состояний вблизи уровня Ферми; *a* = 1/ $\alpha$  – радиус локализации;  $\alpha$  – постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ;  $v_{\rm ph}$  – фононная частота.

Согласно формуле (2) ас-проводимость материала зависит от частоты как  $f[\ln(v_{ph}/f)]^4$ , т.е. при  $f << v_{ph} \sigma_{ac}$  приблизительно пропорциональна  $f^{0.8}$ . С помощью формулы (2) по экспериментально найденным значениям  $\sigma_{ac}(f)$  вычислили плотность состояний на уровне Ферми монокристаллов. Вычисленное значение  $N_F$  для монокристалла TlGaS<sub>2</sub><Ni> составляло  $N_F = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{сm}^{-3}$ . В TlGaS<sub>2</sub> для  $N_F$  было получено значение  $N_F = 5.9 \cdot 10^{18}$  $\text{eV}^{-1} \cdot \text{сm}^{-3}$ . Т.е. легирование монокристалла TlGaS<sub>2</sub> никелем приводило к двухкратному увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми. При вычислениях N<sub>F</sub> для радиуса локализации взято значение a = 14 Å [2]. А значение  $v_{ph}$  для TlGaS<sub>2</sub> порядка  $10^{12}$  Hz взято из [10].

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (*R*) определяется по следующей формуле [8]:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left( \frac{\nu_{ph}}{f} \right).$$
(3)

В формуле (3) значение *f* соответствует средней частоте, при которой наблюдается  $f^{0.8}$  – закон. Вычисленное по формуле (3) значение *R* для монокристалла TlGaS<sub>2</sub><Ni> составляло 86 Å. В TlGaS<sub>2</sub> для *R* было получено значение 81 Å.

Эти значения R примерно в 6 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в монокристаллах TlGaS<sub>2</sub> и TlGaS<sub>2</sub><Ni>.

Значение *R* позволило по формуле

$$\tau^{-1} = v_{\rm ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \tag{4}$$

определить среднее время прыжков в монокристаллах TlGaS<sub>2</sub><Ni>:  $\tau = 0.2$  mks, а в TlGaS<sub>2</sub>  $\tau = 0.1$  mks.

По формуле:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 \cdot N_F} \tag{5}$$

оценен разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний в монокристаллах, в частности, в TlGaS<sub>2</sub><Ni>:  $\Delta E$ = 6.6·10<sup>-2</sup> eV. А по формуле:

$$N_{\rm t} = N_{\rm F} \cdot \Delta E \tag{6}$$

определена концентрация глубоких ловушек в TlGaS<sub>2</sub><Ni>, ответственных за ас-проводимость:  $N_t = 7.5 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. В табл. 2 приведены для сравнения параметры, определенные из измерений диэлектрических свойств монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> и TlGaS<sub>2</sub><Ni> на переменном токе.

Из табл. 2 наглядно видно, что легирование монокристалла TlGaS<sub>2</sub> никелем приводило к увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми, среднего времени и расстояния прыжков. При этом энергетическая полоса локализованных вблизи уровня Ферми состояний сужалась.

Таким образом, экспериментальные результаты по изучению частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов выращенных монокристаллов  $TIGaS_2$  и  $TIGaS_2$ <Ni> позволили установить природу диэлектрических потерь, механизм переноса заряда, оценить плотность состояний вблизи уровня Ферми, их разброс, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрацию глубоких ловушек, ответственных за проводимость на переменном токе. Установлено, что за счет легирования монокристалла  $TIGaS_2$  никелем можно управлять его диэлектрическими свойствами и ас-проводимостью.

Таблица 2. Параметры монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> и TlGaS<sub>2</sub><Ni>, определенные из высокочастотных диэлектрических измерений (T = 300 K)

Кристалл	$N_{\rm F},{\rm eV}^{-1}{\rm cm}^{-3}$	τ, mks	<i>R</i> , Å	$\Delta E$ , eV
TlGaS <sub>2</sub>	$5.9 \cdot 10^{18}$	0.1	81	0.15
TlGaS <sub>2</sub> <ni></ni>	$1.1 \cdot 10^{19}$	0.2	86	0.066

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах TlGaS<sub>2</sub> и TlInS<sub>2</sub> // ΦTT. 1998. Т. 40. № 4. С. 612–615.

2. Мустафаева С.Н. Частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов слоистых монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> // ФТТ. 2004. 46. № 6. С. 979–981.

Мустафаева С.Н. Высокочастотные диэлектрические измерения легированного монокристалла TlGaS<sub>2</sub><Cr> // Журнал Радиоэлектроники. 2008. № 8.
 С. 1–8.

4. Мустафаева С.Н. Диэлектрические свойства монокристаллов TlGa<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S<sub>2</sub>  $(0 \le x < 0.03)$  // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 530–533.

5. Мустафаева С.Н. Дисперсия диэлектрических коэффициентов и *ac*-проводимости монокристаллов TlGa<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S<sub>2</sub> в радиочастотном диапазоне // Журнал Радиоэлектроники. 2009. № 4. С. 1–10.

6. Mustafaeva S.N. Parameters of localized states in  $TIMX_2$  (M = In, Ga; X = S, Se) single crystals doped by transition metals // Book of Abstracts. 16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-16). Technical University Berlin, Germany. Sept. 15-19, 2008. ID:23.

7. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. М.: Высшая шк. 1986. 368 с.

8. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М: Мир. 1974. 472 с.

 Pollak M. Frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Phil. Mag. 1971. V. 23. P. 519–542. 10. Аллахвердиев К.Р., Виноградов Е.А., Нани Р.Х. Колебательный спектр кристалллов TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> и  $\beta$ -TlInS<sub>2</sub> // В кн.: Физические свойства сложных полупроводников. Баку: Элм. 1982. С. 55 – 63

# УДК 546.62+546.681+549.521.4 +662.769

# Низовский Александр Иванович,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатория исследования поверхности Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН г. Новосибирск, Российская Федерация

# Велигжанин Алексей Александрович,

кандидат физико-математических наук, заместитель начальника отдела синхротронных экспериментальных станций НИЦ «Курчатовский институт» г. Москва, Российская Федерация

# Сенин Роман Алексеевич,

кандидат физико-математических наук, заместитель руководителя комплекса синхротрон-нейтронных исследований, НИЦ «Курчатовский институт» г. Москва, Российская Федерация

# Тренихин Михаил Викторович,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН г. Омск, Российская Федерация

# Белькова Софья Валентиновна,

кандидат технических наук, доцент кафедра «Промышленная экология и безопасность» Омский государственный технический университет, г. Омск, Российская Федерация

### Новиков Алексей Алексеевич,

доктор технических наук, профессор кафедра «Машиностроение и материаловедение», Омский государственный технический университет, г. Омск, Российская Федерация

#### Зубавичус Ян Витаутасович,

доктор физико-математических наук, начальник отдела синхротронных экспериментальных станций НИЦ «Курчатовский институт» г. Москва, Российская Федерация

# Бухтияров Валерий Иванович,

доктор химических наук, чл.-корр. РАН, директор Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Ga-In ЭВТЕКТИКИ С КОММЕРЧЕСКИМИ АЛЮМИНИЕВЫМИ СПЛАВАМИ. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУК-ТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА С ВЫСОКОЙ АКТИВНОСТЬЮ В РЕАКЦИИ С ВОДОЙ

Низовский А. И., Велигжанин А. А., Сенин Р. А., Тренихин М. В., Тренихин М. В., Белькова С. В., Новиков А. А., Зубавичус Я.В.

Аннотация: Одним из направлений водородной энергетики является создание компактных водородных картриджей для питания топливных водородных элементов небольшой мощности ~10 Вт. В данной работе рассматривается возможность получения водорода в реакции с водой материала полученного из коммерческого алюминиевого сплава, активированного по специальной методике. Целью работы было изучение особенностей формирования состояния алюминия, высокоактивного в реакции получения водорода из воды. С использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской томографии на синхротронном излучении (СИ) показано, что высокая реакционная способность возникает, когда компоненты эвтектики Ga-In проникают по межзеренным границам всего объема исходного алюминиевого сплава, образуя наноструктурированную систему. С использованием комплекса физико-химических методов (РФЭС, XAS, РЭМ с элементным анализом, РФА и др.) показано, что высокоактивное состояние сохраняется до тех пор, пока компоненты эвтектики остаются в металлическом состоянии, а их окисление приводит к дезактивации продукта.

Предполагается, что механизм реакции с водой связан с образованием тройного жидкого сплава Al-Ga-In (~1% Al), который образуется по границам зерен и через который происходит перенос алюминия из зерна металла на границу раздела Al-Ga-In/вода с последующим образованием гидроксида и выделением водорода. Параметры элементарной ячейки активированного материала не отличаются от исходного, т.е. активированный алюминий не представляет собой какую-либо новую алюминийсодержащую фазу. Показано, что высокая реакционная способность обусловлена формированием наноструктурированной системы, морфология которой определяется особенностями исходного коммерческого алюминиевого сплава.

Ключевые слова: зернограничная диффузия, Ga-In эвтектика, водородная энергетика, алюминий

# The interaction of Ga-In eutectic with commercial aluminum alloys. The formation of a nanostructured material with high activity in the reaction with water

Nizovskii Alexandr Ivanovich, Candidate of Chemistry, Senior Researcher Boreskov Institute of Catalysis SB RAS Novosibirsk, Russian Federation

### Veligzhanin Alexey Alexandrovich,

philosophy doctor in physics, deputy head of synchrotron experimental stations department NRC «Kurchatov Institute» Moscow, Russian Federation

### Senin Roman Alexeevich,

philosophy doctor in physics, deputy head of Kurchatov complex of synchrotronneutron investigations, NRC «Kurchatov Institute» Moscow, Russian Federation

**Trenikhin Mihail Viktorovich,** Candidate of Chemistry, Senior Researcher Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS Omsk, Russian Federation

#### Belkova Sofya Valentinovna,

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department "Industrial Ecology and Safety" Omsk State Technical University Omsk, Russian Federation

#### Novikov Aleksey Alekseevich,

Doctor of Science, Professor Department "Mechanical engineering and materials science" Omsk State Technical University Omsk, Russian Federation

#### Zubavichus Yan Vitautasovich,

doctor of sciences in physics head of synchrotron experimental stations department NRC «Kurchatov Institute» Moscow, Russian Federation

#### Bukhtiyarov Valerii Ivanovich,

Doctor of Chemistry, Professor Director, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

**Abstract:** One of the areas of hydrogen energetics is the creation of compact hydrogen cartridges for fuel cells with small power (~10 W). In this paper, we consider the possibility of obtaining hydrogen by a reaction between the material obtained from a commercial aluminum alloy activated by a special technique and water. The aim of this work was to study the features of the formation of the aluminum state highly active in the reaction of producing hydrogen from water. Using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray tomography on a synchrotron radiation (SR), it has been shown that a high reactivity arises when the components of Ga-In eutectic penetrated along grain boundaries of the total volume of original aluminum alloy to form a nanostructured system. With the help of the physicochemical methods (XPS, XAS, SEM with elemental analysis, XRD, etc.) it has been shown that highly reactive state was maintained as long as the eutectic components remain in the metallic state, and their oxidation leads to deactivation of a product.

It is assumed that the mechanism of the reaction with water is associated with formation of the ternary Al-Ga-In (~ 1% Al) liquid alloy which is formed along grain boundaries and through which the aluminum is transferred from the metal grain to the Al-Ga-In/water interface with subsequent formation of hydroxide and hydrogen. The unit cell parameters of the activated material do not differ from those of the original one, i.e. activated aluminum does not represent any new aluminum-containing phase. It is shown that the high reactivity is caused by the formation of nanostructured system and its morphology is determined by the characteristics of the initial commercial aluminum alloy.

**Keywords:** grain-boundary diffusion, a Ga-In eutectics, hydrogen energy, aluminum

Целью данной работы было изучение особенностей формирования состояния алюминия, высокоактивного в реакции получения водорода из воды. Эта задача связана с получением в полевых условиях водорода для компактных топливных элементов. Проблема возникла давно, достаточно глубоко исследована и описана [1,2]. Принципиальным отличием данной работы является использование для получения водорода не специально приготовленных алюминиевых сплавов, проведение реакции с водой в жестких условиях, а формирование активного состояния различных коммерческих алюминиевых сплавов с помощью обработки исходного материала жидким эвтектическим сплавом Ga-In. С использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской томографии на синхротронном излучении (СИ) показано, что высокая реакционная способность возникает, когда компоненты эвтектики Ga-In проникают по межзеренным границам всего объема исходного алюминиевого сплава, образуя наноструктурированную систему. С использованием комплекса физико-химических методов (РФЭС, XAS, РЭМ с элементным анализом, РФА и др.) показано, что высокоактивное состояние сохраняется до тех пор, пока компоненты эвтектики остаются в металлическом состоянии, а их окисление приводит к дезактивации продукта [3].

При контакте активированного материала с водой сначала образуется высокодисперсный порошок темного цвета, обладающий высокой реакционной способностью по отношению к воде и спиртам, которая сохраняется длительное время при хранении порошка в сухой атмосфере. Рентгенофазовый анализ данного продукта показывает, что он состоит из металлического алюминия с небольшими примесями металлического In и гидроксидов алюминия. Дальнейшее его взаимодействие с водой приводит к интенсивному выделению водорода и образованию гидроксидов алюминия. Интерметаллиды алюминия, входящие в состав исходных коммерческих сплавов, выделяются из реакционной среды в виде осадков. При реакции активированного материала с одноатомными спиртами происходит образование соответствующих алкоголятов.



Рис. 1. Рентгеновские томограммы продуктов активирования: a - Д1Т; b - АМг5; c - Д16Т; d - А1.
На рис.1 представлены рентгеновские томограммы продуктов активирования, полученные с использованием синхротронного излучения в НИЦ «Курчатовский институт». Видно, что в разных сплавах распределение компонентов Ga-In эвтектики в массе материала существенно отличается и определяется зернограничной структурой исходного материала. Активность в реакции с водой, определяемая по эффективности выделения водорода, также отличалась для разных коммерческих сплавов. Продуктом реакции является смесь гидроксидов алюминия, обычно, бемит и псевдодобемит. В некоторых экспериментах получались еще дополнительно нордстрандит и баерит. Предполагается, что ключевой стадией реакции взаимодействия с водой является перенос алюминия из зерна сплава на границу раздела твердое тело/вода через тройную эвтектику Al-Ga-In.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.44.2.9).

### Список литературы:

- Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2009. V. 13. P.845–853.
- Zhen-Yan Deng, Jose M. F. Ferreira, Yoshio Sakka. Hydrogen-Generation Materials for Portable Applications // J. Am. Ceram. Soc. -2008. V. 91. N 12. P. 3825–3834.
- Низовский А.И., Бухтияров В.И., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Мурзин В.Ю, Чернышов А.А., Хлебников А.С., Сенин Р.А., Казаков И.В., Воробьев В.В. Особенности взаимодействия алюминия с эвтектикой Ga<sub>85</sub>In<sub>25</sub> по данным рентгеновской синхротронной диагностики // Кристаллография. - 2012. Т.57. № 7. С.774-781.

© Низовский А.И., Велигжанин А.А., Сенин Р.А., Тренихин М.В., Белькова С.В., Новиков А.А., Зубавичус Я.В., Бухтияров, В.И., 2016.

# СТРУКТУРНЫЙ УРОВЕНЬ ОРГАНИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ ЦИРКОНИЯ.

### Славов Владимир Ионович

профессор, д.т.н.

Череповецкое высшее военно-инженерное училище радиоэлектроники.

### vislavov@yandex.ru.

Developed structural periodic system of chemical elements. The analysis of the crystal lattices of Zirconia, having the charge of the nucleus Z and the structure factor S. Formulas for calculating the parameters of the unit cells in different crystal systems with the introduction of crystallographic concepts of relativity. Under the new formula using the concept of recognizing the discriminant of the calculated coefficients of linear expansion throughout the temperature range. The results are useful for engineering nanostructured materials.

Ключевые слова: структурная периодическая система химических элементов,

структурный фактор, принцип относительности в кристаллографии, распознающий дискриминант, формы, ориентации, размеры атомов.

Идеи периодичности Д.И. Менделеева, упорядочивания кристаллов в пространстве Е.С. Фёдорова и относительности А. Эйнштейна – учёных в разное время исследовавших Природу в разных направлениях, привели к органическому синтезу в единой симметрийной теории поля и кристаллического тела, послужили поводом для разработки полевой кристаллографии и физико-математического анализа химических элементов [1,2].

Все известные формы периодической системы химических элементов являются основой фундаментальных закономерностей строения атомов и ядер.

Закономерности строения кристаллической структуры химических элементов являются прерогативой структурной периодической системы, в которой наряду с зарядом ядра Z важную роль играет структурный фактор S и соответствующие ему кристаллографические индексы (hkl), сумма квадратов которых равна S<sup>2</sup>. Принцип её построения: в одну таблицу объединены периодические системы натурального ряда чисел, кристаллографических индексов и химических элементов, последовательность которых смещена относительно системы заряда ядра на 13 позиций (S = Z+13). Цирконий имеет заряд Z = 40, структурный фактор S = 53 ( $_{40}$ Zr<sup>53</sup>) и соответствующие структурному фактору S индексы (hkl): (146) и (270).

Таблица 1. Структурная периодическая система химических элементов.

				Гр	уппы			
Перио- ды	I	11	11	IV	V	VI	VII	VIII
1	0	1	2	3	4	5	6	7
2	8	9	10	11	12	13	₁H <sup>14</sup> 231	<sub>2</sub> He <sup>15</sup>
3	3Li <sup>16</sup> 004	<sub>4</sub> Be <sup>17</sup> 140,22 3	₅ B <sup>18</sup> 114,33 0	<sub>6</sub> C <sup>19</sup> 133	<sub>7</sub> N <sup>20</sup> 240	<sub>8</sub> O <sup>21</sup> 241	<sub>9</sub> F <sup>22</sup> 233	<sup>10</sup> Ne <sup>2</sup> 3
4	11Na <sup>2</sup> 4 224	<sup>12</sup> Mg <sup>2</sup> 5 349,500	<sub>13</sub> Al <sup>26</sup> 134,150	<sub>14</sub> Si <sup>27</sup> 333,115	<sub>15</sub> P <sup>28</sup>	<sub>16</sub> S <sup>29</sup> 234, 250	17C  <sup>30</sup> 125	<sub>18</sub> Ar <sup>31</sup> -
5	₁9K <sup>32</sup> 440	<sub>20</sub> Ca <sup>33</sup> 144,225	<sub>21</sub> Sc <sup>34</sup> 334,350	<sub>22</sub> Ti <sup>35</sup> 135	<sub>23</sub> V <sup>36</sup> 244,60 0	<sub>24</sub> Cr <sup>37</sup> 160	25 Mn <sup>38</sup> 116,22 5	<sub>26</sub> Fe <sup>3</sup> 9

	<sub>27</sub> Co <sup>4</sup>	<sub>28</sub> Ni <sup>41</sup>	<sub>29</sub> Cu <sup>42</sup>	₃₀Zn <sup>43</sup>	₃₁Ga <sup>4</sup>	<sub>32</sub> Ge <sup>4</sup>	<sub>33</sub> As <sup>4</sup>	<sub>34</sub> Se <sup>4</sup>
6	0	126,344,	145	335	4	5	6	7
Ũ	260	450			226	245,36	361	-
						0		
	₃₅Br <sup>48</sup>	₃₅Kr <sup>49</sup>	37Rb <sup>50</sup>	₃₅Sr <sup>51</sup>	<sub>39</sub> Y <sup>52</sup>	40	$_{41}\text{Nb}^{54}$	<sub>42</sub> Mb <sup>55</sup>
7	444	236,700	345,550,	740,256,	460	Zr <sup>53</sup>	621,255	-
			170	180		461,27	, 336	
						0		
	43Tc56	$_{44}$ Ru <sup>57</sup>	$_{45}\mathrm{Rh}^{58}$	46	<sub>47</sub> Ag <sup>60</sup>	$_{\rm 48}{\rm Cd}^{\rm 6}$	49ln <sup>62</sup>	50
8	246	227,445	370	Pd <sup>59</sup>	-	1	237,56	Sn <sup>56</sup>
				713,		463,56	1	-
				553		0		

Квадрат структурного фактора в трёхмерном пространстве равен сумме квадратов трёх целых чисел  $S^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$ . Для циркония имеется 6 таких вариантов, но только два из них предоставляют возможность совпадения симметрии форм кристаллического тела и поля напряжений (табл 2). Остальные варианты:  $53^2 = 48^2 + 21^2 + 8^2$ ,  $53^2 = 48^2 + 19^2 + 12^2$ ,

 $53^2 = 44^2 + 27^2 + 12^2$  и  $53^2 = 27^2 + 36^2 + 28^2$  не дают рацтональных решений.

Рациональные комбинации (hkl) кодируюся группами симметрии ориентаций (ГСО).

### Прогноз симметрии кристаллических структур циркония.

Поиск возможных квадратичных равенств трёхмерного (3D) пространства проводили по компьюторной программе "Matrix".

Таблица 2. Квадратичные равенства, ориентационные матрицы, их группы симметрии.

	< 2 >
	1 1 0 3
6 4 5 1	1 1 1 4
$53^2 = 51^2 + 12^2 + 8^2$	1 1 7 4

146 117 222 220	кубическая						
270 155	4. m						
	<1> <3> <3>						
6 6 5 5	1 0 0 2 1 6 0 6 1 6 0 6						
	0 1 6 6 0 0 1 2 6 1 0 6						
$53^2 = 37^2 + 36^2 + 12^2$	0 2 7 6 6 1 4 6 0 0 1 2						
146 160 244 222	гексагональная кубическая тетрагональная						
270 600	2 2						

Для определения сингонии решёток химического элемента каждой ГСО находят место в разработанных ранее таблицах: ГСО – группа симметрии поля [3]. Расстановку минусовых знаков над индексами (прямоугольные призмы) доверяем читателям.

Таблица 3. 15 ГСО кристаллов в поле напряжений группы симметрии 4·m.

Номер типа	Сингония кристалла									
ориентации										
n	Кубическ.	Гексагон.	Тетрагон.	Ромбоэдр.	Ромбич.	Монокл.	Трикл.			
	<2>	<6>	<7>		<7>	<6>				
<1>	110 3	311 4	531 4		321 7	311 4				
	111 4	011 3	013 3		111 4	112 7				
	113 4	130 3	134 3		133 4	121 7				
	<5>	<3>	<5>	<6>						
<2>	331 4	310 3	332 7	211 7						
	110 3	131 4	113 4	111 4						

	013 3	133 4	533 4	113 4		
	<6>		<4>			
	111 2		111 /			
<3>	411 5		111 4			
	113 4		110 3			
	115 /		12/1 2			
	115 4		154 5			
	<7>					
	421 2					
<4>	431 3					
	111 4					
	125 /					
	155 4					
	<4>					
	111 /					
<5>	111 4					
	112 7					
	172 7					
	125 /					
	<5>					
	331 /					
<6>	551 4					
	123 7					
	233 7					
	233 /					
	<7>					
	531 4					
<7>	551 1					
	112 7					
	231 7					

### Таблица 4. 15 ГСО кристаллов в поле напряжений группы симметрии 2.

Номер	Сингония кристалла								
ориентации n	Кубич.	Гексагон.	Тетрагон.	Ромбоэдр.	Ромбич.	Монокл.	Трикл.		
<1>	<3>	<6>	<3>		<5>	<6>			

	210 6	221 2	140 2		322 2	221 2	
	001 2	212 2	412 6		230 6	012 6	
	122 2	012 6	416 6		203 6	542 6	
	<5>	<1>	<3>	<7>			
	322 2	001 2	210 6	621 2			
<2>	230 6	210 6	120 6	012 6			
	221 2	120 6	001 2	122 2			
	<6>		<5>				
~2>	221 2		322 2				
<3>	230 6		221 2				
	122 2		230 6				
	<3>						
	210 6						
<b>~4</b> >	001 2						
	120 6						
	<7>						
~5>	621 2						
	122 2						
	012 6						
	<7>						
-6-	621 2						
	012 6						
	142 6						
	<3>						
~7>	210 6						
	120 6						
		1			1		

Принцип относительности в кристаллографии кратко сформулирован в работе [2]. Были рассчитаны таблицы ГСО кристаллов всех сингоний в полях 14 групп симметрии.

Принцип относительности также учитывает расположение виртуального "наблюдателя", видящего ряды атомов кристаллической системы с разных точек зрения. Данные о кристаллических решётках Zr и параметрах элементарных ячеек взяты из источника [4].

### Расчёт параметров кристаллических решёток циркония.

При расчётах параметров решёток принимается концепция плотных упаковок атомов.

**а–Zr.** Р6<sub>3</sub>/mmc. Параметры гексагональной решётки:  $a = 3,2321 \stackrel{0}{A}$ ,  $c = 5,1477 \stackrel{0}{A}$ 

Объём атома, видимый "наблюдателем" в а - направлении:

$$\mathbf{V}_{a} = \frac{10}{N_{A}} \cdot \frac{A}{\mu_{a}} \cdot 10^{-24} \tilde{n} \hat{i}^{3} = \frac{10}{6,02214} \cdot \frac{91,224}{4,48647} \cdot 10^{-24} \text{cm}^{3} = 33,764 \overset{0}{A}^{3}.$$

 $\mu_a = 4,48647 \text{ г/см}^3 - объёмная плотность атомов в направлении$ **а.** 

 $V_{\Sigma a} = V_a$ . Параметр решётки **a** =  $\sqrt[3]{V_{\Sigma a}} = 3,2321 \stackrel{0}{A}$ .

Объём атома, видимый "наблюдателем" в с-направлении:

$$\mathbf{V}_{c} = \frac{10}{N_{A}} \cdot \frac{A}{\mu_{c}} \cdot 10^{-24} \tilde{n} \hat{i}^{3} = \frac{10}{6,02214} \cdot \frac{91,224}{6,663} \cdot 10^{-24} \text{ cm}^{3} = 22,7347 \overset{0}{A}^{3}.$$

 $\mu_c = 6,663 \text{ г/см}^3 - объёмная плотность в с-направлении.$ 

Объём 6 атомов в данном ряду  $V_{\Sigma c} = 6 \cdot V_c = 136,408 \stackrel{0}{A} ^{3}$ .

Параметр элементарной ячейки  $\mathbf{c} = \sqrt[3]{V_{\Sigma c}} = 5,1477 \stackrel{0}{A}$ .

 $\beta$ –**Zr.** Im3m. Параметр ОЦК решётки **a** = 3,616 $\overset{\circ}{A}$ .

Объём атома V =  $\frac{10}{N_A} \cdot \frac{A}{d} \cdot 10^{-24} \tilde{m}^{3} = \frac{10}{6,02214} \cdot \frac{91,224}{6,40786} \cdot 10^{-24} \text{сm}^{3} = 23,64 \overset{0}{A}^{3}.$ 

D = 6,40786 - объёмная плотность циркония.

Объём ячейки V<sub>Σ</sub> = 2·V = 47,280  $\overset{0}{A}$ <sup>3</sup>. Параметр ОЦК решётки **a** =  $\sqrt[3]{V_{\Sigma}}$  = 3,616  $\overset{0}{A}$ .

**ФВД.**  $P\bar{3}m1$ . Параметры кристаллической решётки:  $a = 5,036 \overset{\circ}{A}$ ,  $c = 3,109 \overset{\circ}{A}$ . Объём атома, видимый "наблюдателем" в **а**-направлении:

$$\mathbf{V}_{a} = \frac{10}{N_{A}} \cdot \frac{A}{\mu_{a}} \cdot 10^{-24} \tilde{n} \hat{i}^{3} = \frac{10}{6,02214} \cdot \frac{91,224}{7,116} \cdot 10^{-24} \mathrm{cm}^{3} = 21,2866 \overset{0}{A}^{3}.$$

 $\mu_a = 7,116$  г/см<sup>3</sup> – объёмная плотность в направлении **а.** 

Объём 6 атомов в **а**-направлении  $V_{\Sigma a} = 6 \cdot V_{a}$ , Параметр решётки  $\mathbf{a} = \sqrt[3]{V_{\Sigma a}} = 5,036 \stackrel{0}{A}$ .

Объём атома, видимый "наблюдателем" в с-направлении:

$$\mathbf{V}_{c} = \frac{10}{N_{A}} \cdot \frac{A}{\mu_{c}} \cdot 10^{-24} \tilde{n} i^{3} = \frac{10}{6,02214} \cdot \frac{91,224}{5,0408} \, 10^{-24} \text{cm}^{3} = 30,05 \stackrel{0}{A}^{3}.$$

 $\mu_c = 5,0408 \text{ г/см}^3 - объёмная плотность в направлении с.$ 

 $V_{\Sigma c} = V_{c.}$  Параметр элементарной ячейки  $c = \sqrt[3]{V_{\Sigma c}} = 3,109 \stackrel{0}{A}$ .

Ранее В. Гольдшмидт установил, что размеры атомов не являются постоянной величиной, а зависят от числа соседей и координации. "Наблюдатели" видят разные размеры сечений атомов со своих позиций и принимают их как шары разных размеров. Судя по величинам объёмов атомов, видимых с разных точек зрения, приходим к выводу: формы атомов в кристаллах α-Zr представляют собой двухосные эллипсоиды, ориентированные большой <sub>осью</sub> вдоль оси **с**. Размеры атомов в теории шаровых упаковок не соответствуют их реальным размерам. По формуле шаров, видимых "наблюдателями", рассчитаем их радиусы:

$$R_{a} = \sqrt[3]{\frac{3V_{a}}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3\cdot33,764}{4\cdot3,14}} = 2, \stackrel{0}{A} \dots \qquad R_{c} = \sqrt[3]{\frac{3V_{c}}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3\cdot22,7347}{4\cdot3,14}} = 1,7577 \stackrel{0}{A}$$

Шкалу величин радиусов в ангстремах переводим в шкалу атомных размеров в пикометрах и умножаем на 8:  $R_a = 160,4$  пм ,  $R_c = 140,6$  пм. Атомы в кубических кристаллах – шары, в β-Zr радиус атомного шарика  $R_a = 142,4$  пм. В фазе высокого давления, в отличие от α-Zr, большая ось эллипсоида располагается вдоль оси **a**, радиусы

вписанных в эллипсоид и описывающих егошаров:  $R_a = 137,56$  пм,  $R_c = 154,25$  пм.

Структурные аналоги циркония в группах симметрии ориентаций кристаллов.

S = 21, Z = 8, O - моноклин., ромбоэдр., кубич.(тетрагон., ромбич., гексагон).

S = 37, Z = 24, Cr - ОЦК, (гексагон., ромбическая, моноклинная.)

### S = 53, Z = 40, Zr - гексагональная, ОЦК, (тетрагональная)

S = 69, Z = 56, Ba – ОЦК, гексагональная (тетрагон., ромбоэдр., моноклин.)

S = 85, Z = 72, Hf - гексагональная, кубическая (тетрагон., ромбоэдр., моноклин.)

S = 101, Z = 88, Ra - ОЦК (тетрагон., ромбоэдр., моноклин.)

S = 117, Z =104, Rf, Ku д.о. (кубическая, тетрагон., ромбич., моноклин.)

Структурные факторы S элементов, аналогичных кристаллам циркония, задаются квадратичными равенствами, в частности,  $(5+8m)^2=(8n)^2+(4+8l)^2+(3+8t)^2$ . Структурный фактор циркония S =  $5+8\cdot6=53$ . В данном семействе коэффициенты m – чётные числа. При m = 2 кислород является родоначальником групп симметрий кристаллических решёток элементов Cr, Zr, Ba, Hf, Ra, Rf...- все они подчиняются правилу S<sub>i +1</sub> = S<sub>i</sub> +16. [5]. Теория подтверждает известные сингонии кристаллов и дополнительно прогнозирует другие морфологические формы. (указаны в скобках).

#### Формулы для циркония.

Традиционно мольный объём  $V_m = A/d$  воспринимают как стандарт данного вещества при нормальных внешних условиях с незначительными отклонениями при разных условиях внешней среды. Корректно ввести понятие молярного кристаллического объёма  $V_{mc}$ , величина которого зависит от плотности и числа атомов в ячейке.

**a-Zr**. P6<sub>3</sub>mmc.  $a = 3,2321 \stackrel{0}{A}$ ,  $c = 5,1477 \stackrel{0}{A}$ .

Объём элементарной ячейки V = 0,866·a<sup>2</sup>c = 0,866· 10,44647·5,1477 = 46,5694  $\overset{0}{A}$ <sup>3</sup>.

Объём моля N<sub>A</sub>·V = 6,02214·10<sup>23</sup>· 46,5694 ·10<sup>-24</sup> = 28,04475 см<sup>3</sup>.

В ячейке находится z = 2 атома с атомным весом A = 91,224 а.е.м..  $N_A \cdot V = M_{\Sigma}/d$ .

Суммарная масса атомов  $M_{\Sigma} = 2.91,224 = 182,448$ .  $M_{\Sigma}/d = 182,448$  / 6,5056 = 28,04475 см<sup>3</sup>.

Масса всех атомов, входящих в элементарную ячейку:

 $m = M_{\Sigma}/N_A = 182,448 / 6,02214 \cdot 10^{23} = 30,2962 \cdot 10^{-23} \ r.$ 

Масса атома циркония  $m_a = 30,2962 \cdot 10^{-23}/2 = 15,1481 \cdot 10^{-23}$  г.

Молярный объём кристалла  $V_{mc} = N_A \cdot V/z = 28,04475 / 2 = 14,02237 cm^3$ .

### Расчёт температурного коэффициента линейного расширения α.

В справочной литературе, как правило, содержатся сведения о коэффициентах ТКЛР при комнатных температурах, ТКЛР при характерных для вещества других температурах (фазовые превращения, плавление, кипение и др.) неизвестны. Расчёт ТКЛР с учётом связующих четырёх характеристик вещества (объёмная плотность, молярный объём, температура и ТКЛР), а также с учётом целочисленных распознающих дискриминантов D позволил воспонить этот пробел. Дискриминанты D значимых для вещества точек кратны структурному индексу  $\xi$  S, величина кратности  $\xi$  кратна 3-м. Соотношение D<sub>пл</sub>/ D<sub>кип.</sub> для всех химических элементов – аналогов циркония равно иррациональному числу 3,333...,

в частности, для циркония  $D_{nn}/D_{kun} = 60/18 = 3,333...$ 

$$\alpha_{293} = \frac{d \cdot 100}{D_{293} \cdot V_{mc} \cdot 293} = \frac{6,5056 \cdot 100}{27395 \cdot 14,02237 \cdot 293} = 5,78 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}.$$
 D<sub>293</sub> = 516,9'S  
$$\alpha_{\alpha \to \beta} = \frac{d \cdot 100}{D_{\alpha \to \beta} \cdot V_{mc} \cdot 1135} = \frac{6,5056 \cdot 100}{6360 \cdot 14,02237 \cdot 1135} = 6,427 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}.$$
 D <sub>$\alpha \to \beta$</sub>  = 120'S

$$\alpha_{\Pi\Pi} = \frac{d \cdot 100}{D_{\bar{r}\bar{e}_{.}} \cdot V_{mc} \cdot T_{\bar{r}\bar{e}_{.}}} = \frac{6,5056 \cdot 100}{3180 \cdot 14,02237 \cdot 2125} = 6,8656 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}. \quad D_{\Pi\Pi} = 60^{\circ}S$$

$$\alpha_{\text{KMR}} = \frac{d \cdot 100}{D_{\hat{e}\hat{e}\hat{i}} \cdot V_{mc} \cdot T_{\hat{e}\hat{e}\hat{i}}} = \frac{6,5056 \cdot 100}{954 \cdot 14,02237 \cdot 4650} = 10,4584 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}. \quad \text{D}_{\text{KMR}} = 18^{\circ}\text{S}.$$

Определение дискриминантов D, связующих физические характеристики данного элемента, и законов их распределения в температурной шкале, создаёт перспективу прогноза свойств для всех химических элементов. **β–Zr**. Параметр ОЦК решётки  $a = 3,616 \stackrel{\circ}{A}$ .

Объём элементарной ячейки  $V = a^3 = 47,28085 \stackrel{0}{A}{}^3$ .

Объём моля  $N_A \cdot V = 6,02214 \cdot 10^{23} \cdot 47,28085 \cdot 10^{-24} = 28,47319 \text{ см}^3$ . 1  $\overset{\circ}{A} = 10^{-8} \text{см}$ .

В ячейке  $\beta$ -Zr находятся z = 2 атома с атомным весом A = 91,224 а.е.м.

Суммарная масса  $M_{\Sigma} = 2.91,224 = 182,448$ .  $M_{\Sigma}/d = 182,448 / 6,4077 = 28,4732$  см<sup>3</sup>.

Масса всех атомов, входящих в элементарную ячейку β-Zr:

 $m = M_{\Sigma} / N_A = 182,448 \ / \ 6,02214 \cdot 10^{-23} = 30,2962 \cdot 10^{-23} \ \Gamma. \quad m_a = 15,1481 \cdot 10^{-23} \ \Gamma.$ 

Молярный объём кристалла  $V_{mc} = N_A \cdot V/z = 28,4732 / 2 = 14,23659 \text{ см}^3$ .

### Расчёт температурного коэффициента линейного расширения α.

$$\begin{aligned} \alpha_{293} &= \frac{d \cdot 100}{D_{293} \cdot V_{mc} \cdot 293} = \frac{6,4077 \cdot 100}{27395 \cdot 14,23659 \cdot 293} = 5,6074 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}. \qquad \mathsf{D}_{293} = 516,9^{\circ}\mathsf{S} \\ \alpha_{\alpha \to \beta} &= \frac{d \cdot 100}{D_{\alpha \to \beta} \cdot V_{mc} \cdot 1135} = \frac{6,4077 \cdot 100}{6360 \cdot 14,23659 \cdot 1135} = 6,235 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}. \qquad \mathsf{D}_{\alpha \to \beta} = 120^{\circ}\mathsf{S} \\ \alpha_{\Pi\Pi} &= \frac{d \cdot 100}{D_{i\,\vec{v}.} \cdot V_{mc} \cdot T_{i\,\vec{v}.}} = \frac{6,4077 \cdot 100}{3180 \cdot 14,23659 \cdot 2125} = 6,66 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}. \qquad \mathsf{D}_{\Pi\Pi.} = 60^{\circ}\mathsf{S} \\ \alpha_{\text{KMIII}.} &= \frac{d \cdot 100}{D_{\hat{e}\hat{e}\hat{i}.} \cdot V_{mc} \cdot T_{\hat{e}\hat{e}\hat{i}.}} = \frac{6,4077 \cdot 100}{954 \cdot 14,23659 \cdot 4650} = 10,146 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}. \qquad \mathsf{D}_{\text{KMIII}.} = 18^{\circ}\mathsf{S} \end{aligned}$$

**ФВД.** Решётка гексагональная:  $a = 5,036 \stackrel{0}{A}$ ,  $c = 3,109 \stackrel{0}{A}$ .

Объём элементарной ячейки V = 0,866·a<sup>2</sup>c = 0,866· 25,361296·3,109 = 68,2826  $\overset{0}{A}$ <sup>3</sup>.

Объём моля N<sub>A</sub>·V = 6,02214·10<sup>23</sup>· 68,2826 ·10<sup>-24</sup> = 41,12074 см<sup>3</sup>.

В ячейке P3m1 находится z = 3 атома с атомным весом A = 91,224 а.е.м.

 $M_{\Sigma} = 3.91,224 = 273,672$ .  $M/d = 273,672 / 6,655327961 = 41,12074 \text{ cm}^3$ 

Масса всех атомов, входящих в элементарную ячейку:

$$\begin{split} m &= M/N_A = \ 273,672 \ / \ 6,02214 \cdot 10^{23} = 45,44431 \cdot 10^{-23} \ \Gamma. \qquad m_a = 15,1481 \cdot 10^{-23} \ \Gamma \\ \end{split}$$
 Молярный объём кристалла  $V_{mc} = 41,1207384 \ / \ 3 = 13,7069 \ \text{см}^3. \end{split}$ 

#### Расчёт температурного коэффициента линейного расширения α.

$$\begin{aligned} \alpha_{293} &= \frac{d \cdot 100}{D_{293} \cdot V_{mc} \cdot 293} = \frac{6,655328 \cdot 100}{27395 \cdot 13,7069 \cdot 293} = 6,049 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}. \qquad \mathsf{D}_{293} = 516,9^{\circ}\mathsf{S} \\ \alpha_{\alpha \to \beta} &= \frac{d \cdot 100}{D_{\alpha \to \beta} \cdot V_{mc} \cdot 1135} = \frac{6,55328 \cdot 100}{6360 \cdot 13,7069 \cdot 1135} = 6,7263 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}. \qquad \mathsf{D}_{\alpha \to \beta} = 120 \cdot \mathsf{S} \\ \alpha_{\Pi \Pi} &= \frac{d \cdot 100}{D_{i \, e \cdot } \cdot V_{mc} \cdot T_{i \, e \cdot }} = \frac{6,655328 \cdot 100}{3180 \cdot 13,7069 \cdot 2125} = 7,185281 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}. \qquad \mathsf{D}_{\Pi \Pi} = 60^{\circ}\mathsf{S} \\ \alpha_{\mathsf{KWIII}} &= \frac{d \cdot 100}{D_{e \, e i \cdot } \cdot V_{mc} \cdot T_{e \, e i \cdot }} = \frac{6,655328 \cdot 100}{954 \cdot 13,7069 \cdot 4650} = 10,9453 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}. \qquad \mathsf{D}_{\mathsf{KWIII}} = 18^{\circ}\mathsf{S} \end{aligned}$$

Дискриминанты D всех кристаллических форм химических элементов – постоянные величины для конкретных температур, не зависящие от сингонии кристаллов. Разбросу значений ТКЛР(α) и плотности (d) способствуют три фактора: температура, давление и координация атомов в решётке кристалла. Максимальному значению при высоком давлении соответствует минимальный молярный объём (уменьшение межатомных расстояний) и максимальные значения d и α.

### Литература.

1. Славов В.И., Купчик Г.А., Митрофанов А.В., Попкова Н.А.// Свойства штрипса трубной стали и развитие теории полевой текстуры // Труды 5й Всероссийской конференции "Механика микронеоднородных материалов и разрушение", Екатеринбург, 24-28 марта 2008, с.137- 143.

2. Славов В.И. // Симметрия кристаллов и соединений рения // Сборник трудов 11-й Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии», Санкт- Петербург, 2015, с. 827–844.

3. Славов В.И., Вишняков Я.Д. // Периодическая система индексов и симметрия текстур кристаллов. // Сб. "Методы и структурные исследования по физике твёрдого тела", Вологда, 1974, с.60-101.

4. Дж.Эмсли. // Элементы // Изд. "Мир", 1993, 227с.

5. Славов В.И // Монография "Симметрия математических равенств" // Издательство Lambert

Academic Publishing (LAP), Германия, 73 с. 2014 г.

### УДК 537.9

### Стороженко Анастасия Михайловна,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедра нанотехнологий и инженерной физики Юго-Западный государственный университет Курск, Россия

### Танцюра Антон Олегович,

канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедра элекроснабжения Юго-Западный государственный университет Курск, Россия

### Черных Ольга Юрьевна,

студентка кафедра нанотехнологий и инженерной физики Юго-Западный государственный университет Курск, Россия

## МЕХАНИЗМЫ РОТАЦИОННОГО ЭФФЕКТА В НАНОДИСПЕРС-НОЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

## Стороженко А.М., Танцюра А.О., Черных О.Ю.

Аннотация: Задачи гидродинамики нанодисперсных магнитных жидкостей, помещенных во вращающееся магнитное поле, являются актуальными и широко обсуждаемыми в современной периодической литературе. Существует множество теоретических подходов, объясняющих наблюдаемый в магнитной жидкости ротационный эффект (увлечение магнитных наночастиц вращающимся магнитным полем). Результаты эксперимента, в котором ротационный эффект наблюдается для сферической капсулы, размещенной на конце торсионного маятника, служат основой для обсуждения физических механизмов наблюдаемых явлений с точки зрения агрегации магнитных наночастиц.

**Ключевые слова:** магнитная жидкость, ротационный эффект, вращающееся магнитное поле, агрегаты, концентрация.

### Mechanisms o rotational effect in nanodispersed magnetic fluid

### Storozhenko, Anastasia Michaylovna,

candidate of science, docent Department of Nanotechnology and Engineering Physics Southwest State University Kursk, Russia

Tantsyura, Anton Olegovich, candidate of science, private lecturer Department of Electric Power Supply Southwest State University Kursk, Russia

Chernykh, Ol'ga Yur'yevna, student Department of Nanotechnology and Engineering Physics Southwest State University Kursk, Russia **Abstract:** Problems of hydrodynamics of magnetic fluids inside a rotating magnetic field are relevant and widely discussed in periodical literature. There are a lot of theoretical approaches that explain rotational effect observed in magnetic fluid (under rotational effect we mean entrainment of magnetic nanoparticles by rotating magnetic field). The experimental results, when rotational effect was observed for the spherical capsule fixed on the end of the torsion pendulum, are discussed in terms of the aggregation of magnetic nanoparticles to explain physical mechanisms of the observed phenomenon.

**Keywords:** magnetic fluid, rotational effect, rotating magnetic field, aggregation, concentration

Во вращающемся магнитном поле в нанодисперсной магнитной жидкости, заключенной в капсулу конечных размеров, наблюдается ротационный эффект, то есть возникновение течений, приводящих к появлению макроскопического крутящего момента, действующего на капсулу. Экспериментальная установка описана в [1].

Для исследований использовался концентрационный ряд образцов магнитной жидкости APG942 и APG2135, предоставленных Ferrotec Corporation (Япония), с последующим их разбавлением додеканом и дуразином.

В результате экспериментов был получен массив экспериментальных данных по зависимости величины удельного крутящего момента сферической капсулы с магнитной жидкостью от частоты и напряженности магнитного поля. На рис. 1 представлены результаты для образца APG942.



Рис. 1. Частотно-концентрационные зависимости ротационного эффекта в магнитной жидкости

Хотя полученные ранее в [2] зависимости согласуются с данными, представленными в настоящей работе, непосредственный анализ физических процессов, приводящих к таким результатам, ранее не обсуждался. Как видно из графиков, частотно-концентрационные зависимости ротационного эффекта являются немонотонными. С нашей точки зрения, подобное поведение экспериментальных функций может быть объяснено с привлечением среднесферической модели [3], эффекта отрицательной вязкости [4] и наличия размагничивающих полей [5], равно как и процессами агрегирования магнитных наночастиц и последующим разрушением образующихся кластеров вращающимся магнитным полем.

Научно-исследовательская работа выполнялась при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-2683.2015.1, конкурс СП-2015) и гранта РФФИ №16-52-12035\16 от 26.04.2016.

### Список литературы:

1. John T. and Stannarius R. Experimental investigation of a Brownian ratchet effect in ferrofluids // Phys. Rev.E 80. – 2009. - 050104.

- Carlos Rinaldia, Fernando Gutmana, Xiaowei Heb [et al.] Torque measurements on ferrofluid cylinders in rotating magnetic fields // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 289. – 2005. - P.307–310.
- 3. 3. Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V. Magnetogranulometric analysis of concentrated ferrocolloids // JMMM. V. 161. – 1996. - P.94 – 102.
- 4. Bacri J.-C., Shliomis M. I., Burde G. I. "Negative-Viscosity" Effect in a Magnetic Fluid // Physical Review Letters. – 1995.
- 5. Полунин В.М., Танцюра А.О., Стороженко А.М., Ряполов П.А. Исследование размагничивающего поля, индуцированного звуковой волной // Акуст. журн. Т. 59. № 6. - 2013. - С. 709—713..

© Стороженко А.М., Танцюра А.О., Черных О.Ю., 2016.

### РАЗДЕЛ 2

# Аморфные, нанокристаллические и наноструктурные металлические материалы.

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Абросимова Г.Е., Аронин А.С.

Институт физики твердого тела РАН,

142432, Московская обл., Черноголовка, Россия, gea@issp.ac.ru

Рассмотрены особенности структуры аморфно-нанокристаллических контролируемой полученных кристаллизацией материалов, аморфных сплавов. Исследования проводились на широкой группе сплавов на основе алюминия, никеля, циркония. Аморфно-нанокристаллическая структура была методами термообработки И интенсивной пластической получена деформации. Проанализировано изменение химического состава и структуры аморфной матрицы в процессе первичной кристаллизации. Показано, что на первой стадии кристаллизации в аморфной матрице в зависимости от химического состава может происходить образование нанокристаллов или нанокристаллических выделений квазикристаллической фазы. Установлено, что после первичной кристаллизации структура состоит из нанокристаллов и аморфной фазы измененного состава, причем в ряде случаев при этом формируется аморфная фаза такого состава, который не может быть получен методом скоростной закалки расплава.

Образование нанокристаллов во время первичной кристаллизации при термообработке может происходить не во всех сплавах. Методами интенсивной пластической деформации (многократной прокаткой или кручением под давлением) можно создать нанокристаллическую структуру в

тех материалах, в которых она не формируется при термообработке аморфной фазы. Аморфно-нанокристаллические материалы могут содержать нанокристаллы одной или более фаз. Показано, что

- граница между нанокристаллами разных фаз в полностью закристаллизованном сплаве может иметь толщину до 20 нм;

- в процессе нанокристаллизации может происходить обратное мартенситное превращение, способствующее дополнительной фрагментации нанокристаллов и уменьшении их размера.

Установлено, что размер нанокристаллов, не содержащих дефекты, зависит как от состава сплава, так и от того, являются ли нанокристаллы однокомпонентными или многокомпонентными. Показано, что образование линейных дефектов в нанокристаллах начинается в приграничных областях.

Финансовая поддержка РФФИ (частично, проекты №№ 14-42-03566, 16-03-00505) с благодарностью подтверждается.

Ключевые слова: наноструктура, эволюция аморфной структуры, деформация

### Specific features of structure of amorphous-nanocrystalline alloys

G. Abrosimova, A.Aronin

Institute of Solid State Physics RAS

142432, Moscow distr., Chernogolovka, Russia, gea@issp.ac.ru

The specific features of the structure of amorphous-nanocrystalline materials obtained by controlled crystallization of amorphous alloys have been studied. The studies were carried out on a wide group of Al-, Ni-, Zr-based alloys. Amorphousnanocrystalline structure was obtained by means of heat treatment and severe plastic deformation. The change of chemical composition and structure of the amorphous matrix during the primary crystallization has been investigated. First stage of crystallization was found to lead to formation of nanocrystals or nanocrystalline precipitates quasicrystalline phase depending on the chemical composition of amorphous alloy. It is found that after the primary crystallization structure consists of nanocrystals and amorphous phase of modified composition, and in some cases, forming the amorphous phase has chemical composition which can not be obtained by melt quenching. Amorphous-nanocrystalline materials may contain one or more nanocrystalline phases. It was found that the boundary between the nanocrystals of different phases in the fully crystallized alloy may have a thickness of 20 nm (i) and reverse martensit transformation may occur during the nanocrystallization, contributing to further fragmentation of the nanocrystals and reducing their size (ii)

Key words: nanostructure, amorphous structure evolution, heat treatment, deformation

## СТАБИЛЬНОСТЬ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ

Аронин А.С., Матвеев Д.В., Першина Е.А., Абросимова Г.Е.

Институт физики твердого тела РАН,

142432, Московская обл,, Черноголовка, Россия, aronin@issp.ac.ru

Исследована эволюция структуры и свойств аморфной фазы при нагреве и деформации, приводящей к образованию наноструктуры в аморфных сплавах на основе алюминия систем Al-Ni-Y, Al-Y, Al-Ni-Gd. Деформация осуществлялась методами кручения под высоким давлением и многократной прокатки, а термообработка - путем нагрева с постоянной скоростью или

изотермической выдержкой. Изучение структурных превращений проводили методами рентгенографии, сканирующей, просвечивающей И высокоразрешающей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Приведены данные по структуре и морфологии нанокристаллов, образующихся под действием деформации в легких сплавов Al. Проведено сравнительное изучение на основе наноструктуры, образующейся при деформации и термообработке. Кристаллизация сплавов на основе Al происходит с образованием нанокристаллов Al. Определены температуры начала кристаллизации и тепловые эффекты превращений, приводящих к нанокристаллизации, а также максимальная объемная доля образующихся нанокристаллов, при кристаллизации. Показано, что наименьшей термической стабильностью обладают сплавы системы Al-Ni-Y. При деформации первоначально нанокристаллы размером 5-15 нм образуются зонах локализации пластической деформации: полосах сдвига в И окружающей их матрице. Получены данные о морфологии полос сдвига. Определены значения коэффициентов диффузии В аморфной фазе, приводящих к нанокристаллизации, при нагреве и деформации. Показано, что коэффициент диффузии в полосах сдвига при комнатной температуре на 5-6 порядков больше, чем в окружающей матрице. Исследована стабильность структуры деформированных аморфных сплавов при комнатной температуре. образования Рассмотрены возможности И роста нанокристаллов В деформированных областях аморфных сплавов после завершения процесса деформирования. Обнаружено образование нанопор и нанокристаллов в областях полос сдвига при длительной выдержке деформированных образцов при комнатной температуре. Оценены диффузионные характеристики этих процессов.

Финансовая поддержка РФФИ (частично, проекты №№ 14-42-03566, 16-03-00505) с благодарностью подтверждается.

Ключевые слова: наноструктура, деформация, полосы сдвига

### Stability of amorphous-nanocrystalline light alloys

A.Aronin, D.Matveev, E.Pershina, G.Abrosimova

Institute of Solid State Physics RAS

142432, Moscow distr., Chernogolovka, Russia, aronin@issp.ac.ru

The evolution of the structure and properties of the amorphous phase was studied at heating and deformation, leading to the formation of nanostructures in amorphous Al-based alloys: Al-Ni-Y, Al-Y, Al-Ni-Gd. Deformation was varied out by high pressure torsion and multiple rolling methods; heating at a constant rate or isothermal annealing were used for the heat treatment. A comparative data of nanostructures formed by deformation and heat treatment were obtained. Crystallization of Al-based alloys leads to formation of Al nanocrystals. At the early stage of crystallization the nanocrystals sized of 5-15 nm form in the areas of localization of plastic deformation: in the shear bands and the surrounding matrix. The values of the diffusion coefficients in the amorphous phase, leading to nanocrystallization at heat treatment and deformation are calculated. It is shown that the diffusion coefficient in the shear bands at room temperature is for 5-6 orders of magnitude greater than in the surrounding matrix. The possibility of the formation and growth of nanocrystals in deformed areas of amorphous alloys after the end of the deformation process is considered. The formation of the nanocrystals and nanopores in the areas of shear bands at room temperature after the finishing deformation is observed.

Key words: nanostructure, deformation, shear bands

### ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Гасенкова И.В., Мухуров Н.И.

ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск, Беларусь e-mail: n.mukhurov@ifanbel.bas-net.by

Анодный оксид алюминия представляет собой уникальную пористую самоорганизующуюся структуру, параметрами которой (размеры пор, расстояние между ними, толщина оксида, физические и химические свойства) возможно варьировать как в процессе роста, так и при последующей обработке и модифицировании [1,2]. Подложки и пленки нанопористого анодного оксида алюминия (ПАОА) на алюминиевой основе и в свободном виде, получаемые электрохимическим окислением алюминия в кислотных электролитах, могут быть использованы практически для многочисленных применений [3-5]. Создание микроструктур с высокой степенью регулярности и заданными величинами диаметров нанопор достигается путем варьирования технологическими характеристиками анодирования (температура, состав и концентрация электролита, плотность электрических тока и напряжения, химического травления оксида для увеличения диаметров пор) [6]. Возможно получение микроструктур с диаметрами нанопор 10 200 нм И 30 300 Модифицирование периодичностью HM. периодических нанопористых структур из ПАОА проводится отжигом в окислительной и восстановительной средах в диапазоне температур 400–1200°С, в том числе и с последующей термообработкой. Функционализация ПАОА для конкретных приложений достигается путем формирования многоуровневой фотолитографии, микроструктуры с помощью локального травления алюминия и оксида алюминия, нанесения тонких пленок, созданием композитного многофазного материала при введении в электролит в процессе анодирования небольших концентраций различных соединений, заполнением нанопор проводящими, полупроводниковыми, диэлектрическими

Организация одной компонентами или ИХ смесями. на подложке фотолитографическими методами периодических локальных участков микронных размеров с отличными от других областей свойствами предопределяет возможность создания мультисенсорных систем [7].

Метод анодирования является одним из эффективных методов формирования и модифицирования нанопористых структур с необходимым набором функциональных свойств. Преимущества этого метода: 1) оксидная пленка вырастает непосредственно из металла, а не наносится извне, что практически обеспечивает высокую адгезию; 2) технологически относительно просто влиять на качество растущей пленки путем изменения состава электролита и варьирования условий процесса анодирования; 3) широкие возможности управления путем изменения электрических параметров происходящего процесса.

Приводятся конкретные устройства: сенсоры вибрации, ускорения, температуры, относительной влажности, газов; селектирующие элементы для датчиков потоков плазмы; детекторы ионизирующих, УФ- и ИК- излучений, магниторезистивные сенсоры, прототипы гиперболического метаматериала для оптического спектрального диапазона, ахроматических четвертьволновых и полуволновых пластин для поляризаторов, лаборатории на микрочипе, многоканальной пэтч-клэмп системы.

### Список литературы:

- 1. Лыньков Л.М., Мухуров Н.И. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Мн.: УП "Бестпринт". 2002. 216с.
- G.E. Jai Poinern, N. Ali, D Fawcett. Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development. Review // Materials. – 2011. – Vol.4. – P.487-526.
- Мухуров Н.И. Алюмооксидные микро наноструктуры для микроэлектромеханических систем. – Мн.: УП «Бестпринт». – 2004. – 166с.

- Chi Lu, Zhi Chen. Anodic Aluminum Oxide Based Nanostructures and Devices. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Edited by H.S. Nalwa. – 2011. – Vol.11. – P.235-259 // www.aspbs.com/enn.
- A.M. Md Jani, D. Losic, N.H. Voelcker. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications // Progress in Materials Science. – 2013. – Vol.58. – P.636–704.
- G.D. Sulka. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. Nanostructured Materials in Electrochemistry. Edited by A. Eftekhari. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2008. – 116p.
- Mukhurov N.I., Gasenkova I.V. The capability of alumina-oxide technology on creation of high-efficient microsensors (mechanical, physical, chemical, bio-, MEMS and actuators). Theoretical calculations and modeling. Perspective designs // ISTC-Korea Workshop on Sensors, Daejeon, Korea, November 4, 2011. – P. 97–100.

УДК 669-1

## К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ ПРИНЦИПОВ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К НОВЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Григорьев А.В.<sup>1</sup>, Гюлиханданов Е.Л.<sup>2</sup>, Попович А.А.<sup>2</sup>, Разумов Н.Г.<sup>2</sup>,

Суфияров В.Ш.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - ОАО «Климов», Россия, 194100, Санкт-Петербург, ул. Кантемировская, д. 11

<sup>2</sup> - Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29 Аннотация: Поворот к новым металлургическим технологиям получения изделий требует изменения в подходах к легированию сплавов и далее к их термической обработке. Проведен глубокий анализ современного состояния основ легирования жаропрочных сплавов на базе железа, меди, никеля, кобальта и тугоплавких металлов для получения высокотемпературостабильной структуры в литых (в том числе направления кристаллизации и выращивания монокристаллов) и деформированных изделиях.

**Ключевые слова:** Жаропрочные сплавы, легирование, механическое легирование, нанокристаллизация.

Grigoriev A.V.<sup>1</sup>, Gyulikhandanov E.L.<sup>2</sup>, Popovich A.A.<sup>2</sup>, Razumov N.G.<sup>2</sup>, Sufiiarov V.Sh.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - JSC «Klimov», St. Petersburg, 194100, Russia

<sup>2</sup> - Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251, Russia

## To the question of development principles of dopings high-temperature alloys as applied to the new technologies for their preparation

**Abstract:** Turning to new metallurgical production technology require changing in approach to doping alloys and further to their thermal treatment. Analysis of the current state foundations of doping heat-resistant alloys on the basis of iron, copper, nickel, cobalt and refractory metals for obtaining stable structure at high temperature in the cast (including directional crystallization and single crystals growth) and deformed products was completed.

Keywords: Heat-resistant alloys, alloy, mechanical alloying, nanocrystallization.

Поворот к новым металлургическим технологиям получения изделий требует изменения в подходах к легированию сплавов и далее к их термической обработке.

Проведен глубокий анализ современного состояния основ легирования жаропрочных сплавов на базе железа, меди, никеля, кобальта и тугоплавких металлов для получения высокотемпературостабильной структуры в литых (в

том числе направленная кристаллизация и выращивание монокристаллов) и деформированных изделиях.

Методы порошковой металлургии, и в частности механохимический синтез, расширяет рамки как подхода к твердорастворному варианту легирования, так и к составу упрочняющих фаз. При этом возможно существенно повысить растворимость элементов в твердом растворе даже в случае ее отсутствия в равновесном состоянии. Представляется возможность успешной работы с эвтектическими и перетектическими система ибо диффузионный характер взаимодействия при взаимной растворимости легирующих элементов создает самые разнообразные варианты сверхнеравновесных квазисостояний.

Известно, что наиболее важным на конечном этапе является упрочняющий процесс старения пересыщенного твердого раствора, имеющий диффузионный характер и протекающий с образованием сегрегационных зон Сравнительный либо дисперсных частиц. анализ показывает, ЧТО сверхскоростная закалка из жидкого состояния с получением аморфной структуры и с дальнейшей нанокристаллизацией при нагреве, так же как нанокристаллизация в твердом состоянии, получаемая при механохимическом синтезе порошков при соответствующем легировании приводит к особому механизму старения, протекающего при снятии пересыщения, сопутствующего нанокристаллизации (особенно проявляется в эвтектических системах).

Второй отличный от традиционного механизм старения реализуется в процессах типа внутреннего окисления. Подобный процесс также возможно реализовать при применении порошкового варианта, когда растет фронт предвыделений или частиц при диффузии элементов внедрения (азот, углерод, бор), что собственно представляет собой изотермическое старение в потоке диффузии.

На основе приведенного анализа намечена программа систематических исследований на модельных сплавах ряда систем по разработке принципов

легирования с получением высокотемпературного стабильного состояния после предварительной подготовки сверхнеравновесной структуры и дальнейшей нанокристаллизации в твердом состоянии.

В заключении приводятся наши результаты экспериментальных исследований демонстрирующих вышесказанное на примере как совмещенной нанокристаллизации и внутреннего азотирования, так и старения, совмещенного с нанокристаллизацией из аморфного состояния.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-13-00062).

### УДК 669.71.01

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-CU-MN-MG, ОБРАБОТАННОГО НА ТВЕРДЫЙ РАСТВОР

Зуйко И.С.

младший научный сотрудник, Лаборатория механических свойств наноструктурных и жаропрочных материалов, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), Белгород, Россия

### Аннотация:

В работе было исследовано влияние температуры пластической деформации на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава AA2519 (по классификации Aluminum Association). Известно, что одним из путей повышения показателей прочности термоупрочняемых сплавов является применение термомеханических обработок состоящих из обработки на твердый раствор, закалки, промежуточной холодной пластической деформации и искусственного старения. Дефекты кристаллической решетки, привнесенные деформацией, оказывают значительное влияние на характер распределения продуктов распада в матрице после старения, тем самым влияя на механические свойства. Показано влияние больших степеней деформации прокаткой ( $\epsilon$ ~0.92 и 1.61) при комнатной и крио температурах, на структуру на макро и микроуровнях, и как следствие - статических свойств (твердости, условного предела текучести, временного сопротивления и удлинения до разрушения).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 16-38-50077).

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, термомеханическая обработка, микроструктура, механические свойства.

# Effect of deformation temperature on the structure and properties of the alloy system Al-Cu-Mn-Mg in the Supersaturated Condition.

### Zuiko, Ivan Sergeevich,

Jr. Researcher of Laboratory of Mechanical Properties of Nanoscale Materials and Superalloys, Belgorod State National Research University Belgorod, Russia

**Abstract:** The work was studied the effect of plastic deformation temperature on the microstructure and the mechanical properties of aluminum alloy 2519 (Aluminum Association for classification). It is known, that one of the ways to improve the strength of heat-treatable aluminum alloys is the applying of thermomechanical treatments, which are consist of solution heat treatment, quenching, cold plastic deformation and artificial aging. Defects of the crystal lattice, which are brought by deformation, significantly influence on the secondphase precipitates distribution in the matrix after aging, thereby cause the increasing of mechanical properties. The effect of large rolling deformation ( $\varepsilon \sim 0.92$  and 1.61) at room and cryo temperatures on the structure at the macro and micro levels, and as a consequence - static properties (hardness, yield stress, ultimate tensile strength and elongation to failure) was studied. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project № 16-38-50077).

**Keywords:** aluminum alloy, thermomechanical processing, microstructure, mechanical properties

В работе рассмотрено влияние температуры пластической деформации на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АА2519 (по классификации Aluminum Association). Химический состав Al-5.64Cu-0.33Mn-0.23Mg-0.11Ti-0.08Fe-0.08Zn-0.1V-0.2Zr (Bec. %) был определен методом оптико-эмиссионного анализа с использованием прибора Foundry-Master UVR. Сплавы типа AA2519 (с содержанием Cu от 4 до 6,2%) относятся к сплавам типа твердых растворов[1], для которых характерно наличие неравновесной вырожденной эвтектики(Al<sub>2</sub>Cu), растворяющейся при нагреве под закалку. Это обеспечивает способность к дисперсионному упрочнению, а как следствие повышение прочностных свойств. Для дальнейшего повышения необходимо показателей прочности применение термомеханических обработок [1, 2], состоящих из обработки на твердый раствор, закалки, промежуточной холодной пластической деформации и искусственного старения. Дефекты кристаллической решетки (преимущественно дислокации), привнесенные деформацией, ускоряют кинетику распада пересыщенного раствора и оказывают значительное твердого влияние на характер распределения продуктов распада в матрице после старения, тем самым влияя на механические свойства.

Таким образом, исследовано влияние больших (є~0.92 и 1.61) степеней деформации прокаткой при крио и комнатной температурах, на структуру на макро и микроуровнях и как следствие - статических свойств (твердости, условного предела текучести, временного сопротивления и удлинения до разрушения).



Рис.1. Микроструктура сплава после прокатки при комнатной (а, б) и крио (в, г) температурах.

### Список литературы:

1. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.:МИСиС, 2005.–432с.

2. Кайбышев Р.О., Зуйко И.С.. Газизов М.Р. Влияние термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства термоупрочняемого сплава системы Al-Cu-Mg-Mn. // Технология легких сплавов - №2 -2015. с. 63-74.

© Зуйко И.С., 2016.

## К ВОПРОСУ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПРОДОЛЬНОЙ ПРОКАТКИ С ПОЛУЧЕНИЕМ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В РЕЖИМЕ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

\*Коджаспиров Г.Е., \*Китаева Д.А., \*\*Рудаев Я.И., \*\*Куприев Р.Н.
\*Россия, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, <u>gkodzhaspirov@yandex.ru,dkitaeva@mail.ru</u>
\*\*Кыргызстан, Кыргызско-Российский Славянский университет,

### rudaev36@mail.ru

Использование сверхпластичности в технологических процессах горячего пластического деформирования алюминиевых сплавов позволяет поновому взглянуть на выработку технологической стратегии с формулировкой критериев оптимальности. Понимание процессов, происходящих в очаге деформации, способствует разработке моделей управления технологическими операциями с целью получения новых свойств проката и экономии энергоресурсов. Привлечение синергетического подхода к управлению технологической операцией горячей тонколистовой прокатки требует перехода ОТ внешней задачи управления анализу внутренних к взаимодействий Таким образом, системы. появляется возможность оптимизации путем выделения в очаге деформации зоны сверхпластичности, которая в изотермических (при температуре сверхпластичности) условиях устанавливает определенный скоростной диапазон и обеспечивает получение

ультамелкозернистой структуры. В рамках синергетических представлений очаг деформации при продольной прокатке рассматривается как сложный самоорганизующийся объект (система), в процессе формоизменения которого в зависимости от температурно-скоростных условий возникают области сверхпластичности и пограничные ей зоны высокотемпературной ползучести и термопластичности. Иными словами, в очаге деформации создается сложная структурная ситуация, при которой в некоторой части указанного очага формируется мелкозеренный структурный анклав, связанный с пограничными эффектами метастабильными состояниями.

В качестве управляющей переменной принят технологичный параметр, учитывающий, кроме скоростного фактора конкретные геометрические и контактные условия.Целевая функция выбрана в виде объёма области сверхпластичности в очаге деформации, который при оптимальном сочетании силовых, кинематических и температурных показателей достигает максимума.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-08-06531a

# СПЕКТРАЛЬНАЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИ(ВИНИЛЦИННАМАТА) – ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОПТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

В.М. Козенков<sup>1)</sup>, В.Г. Чигринов<sup>2)</sup>, А.А. Спахов<sup>1)</sup>, В.В. Беляев<sup>1)</sup>, Д.Н. Чаусов<sup>1)</sup> <sup>1)</sup> Московский государственный областной университет <sup>2)</sup> Гонконгский университет науки и технологии

Исследовано явление сенсибилизированной фотоиндуцированной оптической анизотропии (ФИА) [1], что позволяет глубже понять фотофизические и фотохимические механизмы процессов, происходящие при

взаимодействии поляризованного, или даже неполяризованного, но направленного излучения с веществом. Эффект используется для создания функциональных пленок, применяемых для ориентации жидких кристаллов в дисплеях, изготовления фазовых пластин с двумерным (картинным, pattern) распределением наведенного двулучепреломления, разработки элементов ценных бумаг для защиты информации [2].

Показана возможность сенсибилизированного формирования индуцированного двулучепреломления (ДЛП) в твердых аморфных пленках фоточувствительного полимера [3] при поглощении квантов поляризованного излучения с участием трех молекул.

Впервые фотохимический акт формирования ФИА на молекулярном уровне проведен с участием трех молекул и двух фотофизических и фотохимических процессов.

Впервые наведена ФИА в слоях, где каждый из реагирующих компонент индивидуально не проявляет эффекта ФИА в определенном спектральном диапазоне.

Установлено, что наведенная в сенсибилизированных аморфных слоях PVCi анизотропия, как и в слоях несенсибилизированного PVCi, термически неустойчива и исчезает при нагреве.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Гранты 14-07-00574 A и 14-07-31327\_мол\_а).

Литература

1. A. C. Albrecht, *Polarizations and assignments of transitions: the method of photoselection*, J. Molec. Spectr., 6, 84-108 (1961)

2. N. Kawatsuki, T. Tachibana, K. Kamada, Control of uniaxial orientation and fabrication of a submicrometer –sized , oriented structure in a photocrosslinkable-polymer liquid-crystalline film, Adv. Mater., 17, 1886-1890 (2005).

3. E. Robertson, W. van Deusen, L. Minsk: J. of Applied Polymer Science, 2 (1959) 308.

### УДК 538.958

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ВЫСОКОДОЗНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Кортов В.С., Пустоваров В.А., Штанг Т.В.

Kortov V.S., Pustovarov V.A., Shtang T.V.

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Сведения об авторах: Всеволод Семенович Кортов, д.т.н., профессор, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; Владимир Алексеевич Пустоваров, д.ф.-м.н., профессор, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; Штанг Татьяна Владимировна, к.ф.-м.н., доцент, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, t.v.shtang@gmail.com

Аннотация. С помощью метода люминесцентной ультрафиолетовой (УФ) и вакуумно-ультрафиолетовой (ВУФ) спектроскопии с использованием синхротронного излучения показано образование новых центров захвата носителей заряда В наноструктурных и облученных высокими дозами гамма-излучения монокристаллических образцах анионо-дефектного оксида алюминия при радиационно-индуцированных преобразованиях F и F<sup>+</sup>-центров, созданных кислородными вакансиями при облучении. Подобно результатам, полученным при регистрации экспериментального спектра фотолюминесценции (ФЛ) анионо-дефектной керамики оксида алюминия с ультрадисперсной структурой, в спектре ФЛ при возбуждении в ВУФ области облученных монокристаллических образцов появляются новые широкие полосы свечения при 1.6-2.75 эВ с кинетикой затухания в микросекундном – миллисекундном диапазонах. Эти полосы являются суперпозицией полос ФЛ агрегатных центров свечения F<sub>2</sub>-типа, созданных кислородными вакансиями в различных зарядовых состояниях, а также с помощью примесных центров. Эти дополнительные центры приводят к возникновению новых уширенных полос свечения в спектрах ФЛ, характерных для разупорядоченных и наноструктур. Полученные данные свидетельствуют об эффективном переносе энергии к новым центрам, которые захватывают носителей заряда. Таким образом, высокодозное
гамма-излучение кристаллов анионо-дефектного оксида алюминия не разрушает центры люминесценции, сформированные кислородными вакансиями, а возникают дополнительные центры свечения и захвата носителей заряда в результате различных радиационно-индуцированных превращений. Вследствие чего монокристаллический оксид алюминия после высокодозного облучения приобретает черты наноразмерных структур и может служить новым люминофором, обладающим высокой радиационной и механической прочностью, применяемым при проектировании детекторов ионизирующего излучения, работающих с высокими дозами.

**Ключевые слова:** кислородные вакансии, фотолюминесценция, высокие дозы, наноструктурные материалы, оксид алюминия

Abstract. The formation of new carrier capture centers in nanostructured and single crystal anion-defective alumina samples irradiated with high doses of gamma radiation at the radiationinduced transformations of F and F<sup>+</sup>-centers created by oxygen vacancies is shown by the method of luminescent ultraviolet (UV) and vacuum ultraviolet (VUV) spectroscopy using synchrotron radiation. Similar to the results obtained during the registration of the experimental photoluminescence (PL) spectrum of anion-defective alumina ceramic with ultra-disperse structure the new broad emission bands at 1.6-2.75 eV appear in the PL spectrum under excitation by VUV of irradiated single crystal samples. These bands are a superposition of the PL bands of F<sub>2</sub>-type aggregate luminescence centers, created by oxygen vacancies in different charge states as well as using the impurity centers. These additional centers give rise to new broadened emission bands in the PL spectra characteristic of disordered and nanostructures. Obtained data indicate an efficient energy transfer to the new centers that capture charge carriers. Thus, gamma radiation with high doses of anion-defective alumina crystals does not destroy the luminescence centers are formed by oxygen vacancies, and additional luminescent and trapping charge carriers centers are the result of different radiation-induced transformation. As a result after irradiation with high doses the single crystal alumina acquires the features of nanoscale structures and may serve as a new phosphor having high radiation and mechanical strength, used in the design of ionizing radiation detectors, working with high doses.

**Keywords:** oxygen vacancies, photoluminescence, high-dose, nanostructured materials, alumina.

Анионо-дефектный оксид алюминия α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является люминофором с уникальными дозиметрическими свойствами, на основе которого созданы детекторы ТЛД-500 для регистрации ионизирующего излучения в диапазоне низких доз [1]. В настоящее время активно ведутся работы по созданию новых

люминофоров, применяемых при создании высокодозных детекторов излучений. Показано, что в данном направлении перспективны керамики, синтезированные из нанопорошков [2]. Размер наночастиц в таких материалах может достигать несколько сотен нанометров в зависимости от параметров высокотемпературного синтеза (T = 1200 - 1500 °C), однако они наследуют часть характерных для нанопорошков свойств, зависящих от развитой поверхности и повышенной дефектности на границах наночастиц.

Другим новым люминофором является монокристаллический  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подверженный высокодозному гамма-облучению. При воздействии на образцы ионизирующего излучения высокой интенсивности происходит трансформация собственных и примесных дефектов, при этом возможно образование радиационно-индуцированных наноструктур, которые влияют на кристаллического поля. Происходит параметры уширение пиков люминесценции подобно разупорядоченным и наноструктурным образцам, люминесценции, соответствующие появляются новые полосы агрегированным дефектам.

Для иллюстрации данных соображений были измерены спектры ФЛ анионо-дефектной нанокерамики оксида алюминия (рисунок 1) при комнатной температуре на вакуумном спектрометре McPherson VuVAS 1000 + при стационарном возбуждении в дальней ультрафиолетовой области (*E<sub>exc</sub>*=7,7 эВ, 10,3 эВ и 10,8 эВ). Видно, что с уменьшением размера частиц происходит снижение интенсивности  $\Phi \Pi$  и увеличение полуширины линии свечения, что обусловлено процессами рассеяния электронов на дефектах кристаллической решетки И электрон-фононными взаимодействиями. Наибольший вклад в уширение полосы ФЛ вносят процессы рассеяния электронов на поверхностных дефектах, сконцентрированных на границах наночастиц. Кроме того, появился широкий пик в видимой области спектра.

Переходя к идентификации полос в экспериментальном спектре ФЛ анионо-дефектной керамики оксида алюминия с ультрадисперсной структурой, отметим, что помимо полос F- (3.0 эВ) и F<sup>+</sup>-центров (3.8 эВ),

созданных одиночными кислородными вакансиями, можно ожидать присутствие полос агрегатных  $F_2$ -центров (две вакансии с четырьмя захваченными электронами). Известно, что при высокотемпературной обработке в вакууме в кристаллах  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возникают такие центры и их заряженные аналоги ( $F_2^+$ ,  $F_2^{2+}$ -центры) [3].



Рисунок 1 - Экспериментальные спектры  $\Phi$ Л керамических образцов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при ВУФ возбуждении (*T* = 300 K) с энергией: 1 – 10,8 эВ; 2 – 10,3 эВ; 3 –

### 7,7 эВ

Так же были проведены измерения спектров ФЛ в необлученном образце и образце, облученном высокой дозой гамма-излучения (72.8 кГр) методом люминесцентной УФ и ВУФ спектроскопии с использованием синхротронного излучения. На рисунке 2.а представлен спектр ФЛ необлученного кристалла при ВУФ возбуждении ( $E_{exc} = 7.7$  эВ).

Его особенностью является наличие полосы свечения F-центра при 3.0 эВ и R-линии ионов Cr<sup>3+</sup> при 1.75 эВ. Рисунок 2.b показывает временноразрешенный спектр ФЛ и интегральный по времени спектр ( $E_{exc} = 7.7 \text{ eV}$ ). Быстрая спектральная компонента ФЛ (рисунок 2.b, кривая 1) демонстрирует наличие слабой полосы свечения F<sup>+</sup>-центров (3.8 эВ) и интенсивной полосы Fцентров (3.0 эВ). Интенсивность полосы ФЛ F<sup>+</sup>-центров показывает их низкую концентрацию в исследуемых кристаллах после высокодозного облучения, что может быть обусловлено агрегированием однозарядных кислородных вакансий. Интегральный по времени спектр ФЛ (рисунок 2.b, кривая 2) содержит 2 новые широкие полосы в диапазонах 1.6 – 2.0 эВ с максимумом при 1.75 эВ и 2.0 – 2.5 эВ с максимумом при 2.3 эВ.



Рисунок 2– Спектр возбуждения ФЛ образцов α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:С до (а) и после (b) облучения с дозой 72.8 кГр: 1- быстрая компонента; 2 – интегральный по времени спектр (*E*<sub>exc</sub> = 7.7 эВ)

Ha 3 ΦЛ рисунке представлен экспериментальный спектр монокристалла α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, облученного дозой 72.8 кГр, при возбуждении в полосе поглощения F<sup>+</sup>-центров (4.8 эВ). Спектр снят с использованием ФЭУ, малочувствительного в красной области. Как и ожидалось, в спектре ФЛ наблюдаются интенсивная полоса свечения при 3.8 эВ (F<sup>+</sup>-центр) и слабая полоса в области 3.0 эВ (F-центр). В то же время, в спектре наблюдается новая широкая полоса в диапазоне энергий 1.6-2.75 эВ с максимумом при 2.3 эВ. Наличие второй дополнительной полосы ФЛ, которая возникает при возбуждении СИ облученных кристаллов, можно объяснить тем, что центры, ответственные за эту полосу, не возбуждаются при 4.8 эВ.

Широкая полоса ФЛ, регистрируемая при ВУФ и УФ возбуждении является суперпозицией нескольких спектральных полос. Поэтому экспериментальный спектр ФЛ (рисунок 3) был разложен на элементарные составляющие (гауссианы), число которых соответствует числу вероятно присутствующих центров ФЛ в кристаллах, подверженных высокодозному излучению. Основной вклад в новую полосу ФЛ, которая возникает после высокодозного облучения кристаллов, вносят агрегатные  $F_2$ ,  $F_2^+$  и  $F_2^{2+}$ , и, возможно,  $F_2^{2+}(2Mg)$ -центры.



Рисунок 3 – Спектр ФЛ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:С (*E*<sub>exc</sub> = 4.8 эВ, *T*=300К), облученного дозой 72.8 кГр: светлые точки – экспериментальная кривая; непрерывная линия – расчетный спектр после разложения на гауссианы

Таким образом, обнаружено, что спектрах ФЛ при возбуждении ВУФ и УФ квантами регистрируются новые широкие полосы с мкс-мс кинетикой затухания и характерным спектром возбуждения ФЛ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что высокодозное облучение исследуемых кристаллов сопровождается образованием агрегатных центров F<sub>2</sub>-типа в различном зарядовом состоянии, создающих дополнительные ловушки носителей заряда. Идентифицированы также полосы эмиссии других агрегатных и примесных центров, формирующие экспериментальный спектр ФЛ в облученных высокой дозой кристаллах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00160 мол\_а (соглашение № 16 16-32-00160/16 от 08.02.2016).

Список литературы:

1 McKeever S.W.S. Thermoluminescence dosimetry materials:properties and uses / S.W.S. McKeever, M. Moscovitch, P.D. Townsend. - Ashfort: Nucl. Tech. Pub., 1995. – 204 p.

2 Zvonarev, S.V. Effect of structural changes on luminescent and dosimetric properties of nanoscale aluminum oxide / S.V. Zvonarev [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2015. – V. 95. - Pp. 44-47.

3 Rodriguez, M.G. Time-resolved measurements of optically stimulated luminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C, Mg / M.G. Rodriguez [et al.]// Radiation Measurements. – 2011. – V. 46. – Pp.1469-1473.

УДК 621.742.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК12 УЛЬТРОМЕЛКОДИСПЕРСНЫМ КАРБИДОМ КРЕМНИЯ

А. А. Косович, Т. А. Богданова, Т. Р. Гильманшина,А. В. Чеглаков, Г. А. Меркулова, Е. Г. Партыко

Аннотация: В последнее время в литературе появляется все больше публикаций, оценивающих возможность модифицирования сплавов ультрамелкодисперсными модификаторами, которые обладают высокой поверхностной активностью, способны существенно улучшать микроструктуру сплава. Поэтому в работе было исследовано влияние таблетированного модификатора на основе карбида кремния на структуру и свойства сплава АК12 с содержанием железа 0,5 %.

Результаты исследований показали, что при повышенном содержании железа в силуминах (до 0,5 %) на поверхности частиц карбида кремния образуется —-фаза, играющая роль переходного слоя, что способствует улучшению смачиваемости частиц карбида кремния расплавом алюминия. В результате этого введенный карбид кремния становится модификатором 1 рода, что позволяет повысить относительное удлинение сплава на 50 %, временное сопротивление разрыву – на 20 %. Разработанный сплав прошел промышленное опробование при литье колес под низким давлением на ООО «КиК».

**Аннотация:** Recently in literature appear more and more publications estimating a modifying possibility of alloys by ultrafine modifiers which possess high superficial activity are capable to improve an alloy microstructure significantly. Therefore in work influence of the tableted modifier based on silicon carbide on structure and properties of an alloy AK12 with the content of iron of 0,5% has been investigated.

Results of researches have shown that at the increased content of iron in silumins (to 0,5%) on a surface of silicon carbide particles formed  $\Box$ -phase playing a role of a transitional layer that promotes improvement of wettability of silicon carbide particles by aluminum fusion. As a result of it the entered silicon carbide becomes the modifier of 1 kind that allows to increase percentage extension of an alloy to 50%, the ultimate tensile strength – to 20%. The developed alloy has passed industrial approbation at molding wheels under low-pressure on K&K ltd.

Ключевые слова: ультрадисперсный порошгковый модификатор, силумин АК12, легкосплавные колеса, механические свойства.

**Key words:** ultrafine powder modifier, silumin AK12, light alloy whells, mechanical properties.

В последнее время в литературе появляется все больше публикаций, оценивающих возможность модифицирования сплавов ультрамелкодисперсными модификаторами, которые обладают высокой поверхностной активностью, способны существенно улучшать микроструктуру сплава. Поэтому в работе было исследовано влияние таблетированного модификатора на основе карбида кремния на структуру и свойства сплава AK12 с содержанием железа 0,5 %.

Приведенный расчет указывает, что введение ультрамелкодисперсного модификатора на основе карбида кремния массой 38,4 г (размер частиц – 0,1 мкм), количество центров кристаллизации в 1 кг отливки повышается до 2<sup>.</sup>10<sup>11</sup> шт.

Результаты исследований показали, что при повышенном содержании железа в силуминах (до 0,5 %) на поверхности частиц карбида кремния образуется —-фаза, играющая роль переходного слоя, что способствует улучшению смачиваемости частиц карбида кремния расплавом алюминия. В результате этого введенный карбид кремния становится модификатором 1 рода. Данное предположение было подтверждено при изучении образцов фольг методом просвечивающей электронной микроскопии.

Сравнительный анализ механических свойств дисков показал, что, в среднем, механические свойства дисков из сплава, модифицированного карбидом кремния, выше, чем у сплава, обработанного серийным модификатором. При этом наблюдаются высокие значения стандартного отклонения, что подтверждает неравномерность распределения модификатора на основе карбида кремния в объеме расплава.

Таким образом, в ходе работы установлено, что технология модифицирования силумина на основе алюминия А7 таблетированным модификатором на основе ультрамелкодисперсного карбида кремния приводит к изменению морфологии β-фазы, что позволяет повысить относительное удлинение сплава на 50 %, временное сопротивление разрыву – на 20 %. Разработанный сплав прошел промышленное опробование при литье колес под низким давлением на ООО «КиК».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппова, И. А. Исследование и разработка модификаторов, закаленных из жидкого состояния, и технологии модифицирования доэвтектических силуминов с целью получения высококачественных отливок транспортного машиностроения / И. А. Филиппова: дисс. соискание ученой степени канд. техн. наук, – 2011. – 177 с.

2. Калинина, Н. Е. Модифицирующая обработка литейных силуминов дисперсными композициями / Н. Е. Калинина, О. А. Кавац, В. Т. Калинин // Авиационно-космическая техника и технология. – 2008. – № 7. – С. 16–19.

доступа

(Режим

http://www.khai.edu/csp/nauchportal/Arhiv/AKTT/2005/AKTT805/Kalinina.pdf)

3. Слетова, Н. В. Создание препаратов для рафинирования и модифицирования Al-сплавов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок / Н. В. Слетова: дисс. ... канд. техн. наук. – Москва, 2014. – 185 с.

4. Золоторевский, В. С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В. С. Золоторевский, Н. А. Белов ; Моск. гос. ин-т стали и сплавов (Технол. ун-т). – М. : МИСИС, 2005. – 375 с.

5. Медведева, С. В. Исследование структуры и фазового состава композиционных материалов системы «алюминиевый сплав – карбид кремния», получаемых жидкофазными методами / С. В. Медведева: дисс. ... канд. техн. наук. – Москва, 2001. – 201 с.

6. Пат. 2015185 Способ получения заэвтектических алюминиевокремниевых сплавов с дисперсными частицами карбида кремния (Режим доступа http://ru-patent.info/20/15-19/2015185.html)

7. Шиганов, И. Н. Модифицирование поверхности алюминиевых сплавов карбидами кремния методом лазерного оплавления / И. Н. Шиганов, П. Е. Самарин [Электронный ресурс] // Режим доступа http://engjournal.ru/articles/226/226.pdf

8. Yaghmaee, M. S. On the Stability Range of SiC in Ternary Liquid Al–Si– Mg Alloy / M. S. Yaghmaee, G. Kaptay [Электронный ресурс]. – Режимдоступа http://www.kfki.hu/~anyag/tartalom/2001/jul/kaptay\_yaghmaee.htm

9. Перспективный метод экспресс-контроля AL-сплавов / Т. А. Богданова, С. В. Мельников, Т. Р. Гильманшина [и др.] // Металлургия машиностроения. – 2014. – № 2. – С. 12–15.

10. Структурообразование литейных алюминиевых сплавов при литье под низким давлением / Т. А. Богданова, Н. Н. Довженко, Т. Р. Гильманшина [и др.]. –

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения. Красноярск, 2015.

11. Современные технологии изготовления дисков автомобильных колес / Т. А. Богданова, Н. Н. Довженко, Т. Р. Гильманшина [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 5. – С. 226.

621 771

### МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ФИКСАТОРОВ ДЛЯ ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ СТОМАТОЛОГИИ

Котов С.А., Бурлова А.Н., Батурова Л.П., Старковский К. И.

### Аннотация:

В работе приведены результаты исследований модификации поверхности пластин из компактного титана, представлены результаты электрохимических испытаний на коррозионную устойчивость в сульфатхлоридных средах и средах, содержащих фторид-ионы. Предложены методы модификации пластин с использованием лазерной обработки и анодирование титана, позволяющих получить на поверхности нанослой с повышенной коррозионной устойчивостью. Обозначена перспектива использования порошкового титана.

We have considered the results of investigations of surface modification of plates of compact of titanium, obtained the results of electrochemical corrosion tests in sulfate-chloride environments. The proposed methods are modifications of the plate using laser machining and anodizing of titanium, which allows to obtain on the

surface of the nanolayer with high corrosion resistance. Marked the prospect of using titanium powder.

Ключевые слова: стоматология, анодирование, остеосинтез, титановые фиксаторы, порошковый титан, компактный титан, титановая лента, модификация поверхности, лазерная обработка

Keywords: stomatology, anodizing, osteosynthesis, titanium powder, titanium compact, surface modification, laser processing, titanium plate, nanolayer

В медицине широко применяются различные материалы в хирургии, офтальмологии, стоматологии и для изготовления инструментов. Основным требованием к таким материалам является биосовместимость и минимальное химическое взаимодействие с организмом. Проблема разработки изделий медицинского назначения является актуальной, несмотря на множество существующих изделий для остеосинтеза. Для фиксации обломков нижней челюсти при ее переломах в хирургической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии в настоящее время широко применяется металлосинтез С Применение использованием специальных пластин. конструкций ИЗ нержавеющей стали для остеосинтеза вызывало осложнения, которые вели к разрушению фиксаторов и переломам, а также к повреждению костных тканей продуктами коррозии, вызывая воспаления и боль. Избежать подобных осложнений позволяет применение костных фиксаторов из титана.

Ранее практическое применение таких пластин было ограничено, в связи с отсутствием биосовместимых сплавов и покрытий на поверхности. Современные достижения науки в области нанотехнологий позволяют разрабатывать новые материалы, либо совершенствовать существующие,

поэтому медицинская практика вновь обратилась к использованию титана. На практике применяются пластины из сплава ВТ1-0, совместимость которого с тканями организма и коррозионная стойкость в течение многих лет была многократно подтверждена клиническими исследованиями.

Существуют исследования и практические разработки, в которых изучаются и другие материалы: металлы, биокерамика, полимеры. До недавнего времени одним из самых перспективных материалов считался никелид титана. Последние исследования показывают, что данный материал является токсичным из-за отравления организма никелем, который выделяется из интерметаллида. Таким образом, можно заключить, что особое влияние должно уделяться материалу имплантата, его свойствам, а так же качеству и свойствам поверхности изделия.

На протяжении ряда лет проводятся совместные работы между СПбПУ Петра Великого (кафедра «Технология и исследование материалов») и СПбГМУ им. акад. И.П. Павлова (кафедра «Стоматологии хирургической и челюстно-лицевой хирургии») по исследованию процесса получения титановых пластин для остеосинтеза, обладающих оптимальными медикобиологическими свойствами.

В предыдущих работах авторов оценивалось влияние биологически модифицированного покрытия на процесс остеосинтеза. В качестве базового материала были выбраны компактный и порошковый титан. Результаты исследования показали, что компактная титановая пластина с лазернообработанной поверхностью обладает лучшей способностью к остеосинтезу. Наносили покрытие на основе ПВС с добавлением антисептика и ретинола ацетата. Биосовместимость пластин с покрытием на основе ПВС подтвердили экспериментальные и клинические исследования – пластины надежно фиксируют обломки челюсти. Кроме того, биологически модифицированное полимерное покрытие в послеоперационной ране оказывает антисептический эффект. [1].

Целью настоящей работы является разработка оптимального метода модификации поверхности титанового фиксатора с повышенной коррозионной стойкостью для дальнейшего проведения лабораторных исследований на животных.

### Методика эксперимента

При проведении исследования использовались компактные пластины из BT1-0. Необработанные подвергались титана марки пластины электрохимическим испытаниям в агрессивных средах И снимались поляризационные кривые. Модификация поверхности титана осуществлялась методами лазерной обработки и анодированием с целью увеличения пористости для лучшего сцепления с покрытием и повышения коррозионной стойкости титана в агрессивных средах. Данные методы позволяют получить модифицированные наноструктурные слои на поверхности пластин.

Титановые пластины с модифицированной поверхностью подвергались электрохимическим испытаниям в агрессивной среде (0,1н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1н NaCl и среде с 0,5 NaF + HF).

### Обсуждение полученных результатов

Электрохимические исследования компактного титана показали его коррозионную устойчивость в нейтральной среде и среде, содержащей ионы хлора (Cl<sup>-</sup>). Поляризационная кривая, снятая на компактном титане указана на рисунках 1.



Рис.1 Поляризационная кривая, снятая на компактном титане в растворе 0,1н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре



Рис. 2 Поляризационная кривая снятая на компактном титане в растворе 0,1н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1н NaCl при комнатной температуре

Испытания проводились в среде Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в которой титан оказался устойчив к коррозии. Далее испытания проводились в среде с добавлением хлорид ионов. Результат снятия поляризационных кривых представлен на рис.2. Поскольку коррозия так же не наблюдалось, то в дальнейшем анодные кривые снимали при повышении концентрации хлорид ионов и при повышении температуры. Изменение обоих параметров незначительно влияет на коррозионную устойчивость титана в этих средах, что подтверждается



Рис. 3 Анодные поляризационные кривые, снятые на компактном титане в среде с 1) 0,1н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1н NaCl при температуре 50°C; 2) 0,1н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1н NaCl при температуре 70 °C; 3) 0,1н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2н NaCl при температуре 50°C; 4) 0,1н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4н NaCl при температуре 40°C.

Поскольку среда с хлорид ионами даже при повышении температуры не оказывает значительного влияния на коррозионную стойкость титана, то оценивать влияние модификации поверхности на его коррозионную устойчивость в таких средах не является целесообразным. Для дальнейших исследований было предложено проводить испытания в более агрессивной среде (например, в присутствии фтор- ионов). В качестве такой среды был выбран раствор 0,1н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 н NaF (45 мл) + 5 мл раствора H<sub>2</sub>O+HF. При опускании в раствор образца титана еще до начала электрохимических испытаний, было отмечено бурное выделение водорода. Анодные кривые снимали на технически чистом титане BT1-0, на анодированном титане и на титане с лазерной обработкой. Результаты представлены на рисунке 4.



Рис. 4 Анодные поляризационные снятые на титане BT1-0 в средах:. 1 –0,1 н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 –0,1 н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1 н NaCl; 3 –0,1 н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 н NaF + HF

Анализируя результаты эксперимента, представленные на графике можно сделать следующие выводы: на необработанном титане из сплава BT1-0 в среде с ионами фтора наблюдается область активного растворения, которая отсутствует на анодированных образцах и образцах с лазерной обработкой поверхности. Так же можно отметить, что образец с лазерной обработкой характеризуется меньшими токами растворения, что позволяет сказать, что данный вид обработки оптимальный. Таким образом, лазерная обработка поверхности и анодирование повышают коррозионную стойкость титана в агрессивных средах, содержащей фтор-ионы. Причем, лазерная обработка наиболее эффективна для остеосинтеза [1].

Проведенные эксперименты с использованием порошкового титана показали перспективность его применения для остеосинтеза, так как со временем должно наблюдаться прорастание фиксатора костной тканью, повышая функциональные возможности фиксаторов, и в то же время анодные покрытия за счет пористости проникают в объем, увеличивая коррозионную устойчивость. На анодной кривой снятой на порошковом образце также отсутствует область активного растворения.

Ключевые слова: стоматология, анодирование, остеосинтез, титановые фиксаторы, порошковый титан, компактный титан, титановая лента, модификация поверхности, лазерная обработка

Keywords: stomatology, anodizing, osteosynthesis, titanium powder, titanium compact, surface modification, laser processing, titanium plate, nanolayer

Список литературы:

1. Кисленков В.В., Котов С.А., Старковский К.И. Применение титановых фиксаторов с биологически модифицированной поверхностью для остеосинтеза нижней челюсти при её переломах // Металлические материалы и технологии (СММТ'15) Сборник трудов 11-й международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР В.С. Смирнова (1915-1973), ректора Ленинградского политехнического института (1956-1973) -2015.- Стр. 1084-1088

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФОСФИДА ВАНАДИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ZNO(0001)

Кузубов А.А., Ковалева Е.А., Холтобина А.С. Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, alexxkuzubov@gmail.com

Abstract. Formation of composite materials based on zinc oxide and vanadium phosphide thin films was studied by means of quantum chemistry. Electronic structure and magnetic properties of composites were investigated with respect to the number of VP layers. Stable magnetic composite was found to occur which enables using this hybrid system for spintronics applications.

Keywords: VP, ZnO, DFT, spintronics

Аннотация. В рамках проведенного исследования изучена возможность формирования композитов на основе оксида цинка и тонких пленок фосфида ванадия, а также электронная структура и магнитные свойства таких композитов в зависимости от числа слоев VP. Показана возможность формирования стабильного магнитного композита, который может применяться в спинтронике.

Ключевые слова: VP, ZnO, DFT, спинтроника

Фосфиды переходных металлов в настоящее время находят лишь ограниченное применение в качестве, например, коррозионно-устойчивых покрытий, несмотря на то, что также обладают такими свойствами, как твердость, термическая стабильность и металлическая проводимость. В связи с этим, в течение последнего десятилетия наблюдается возросший интерес к В частности, тонких пленок данных соединений. методам синтеза, Электронные и магнитные свойства тонких пленок вышеуказанных материалов были исследованы ДО настоящего момента не как экспериментальными, так и теоретическими методами.

На первом этапе работы было отмечено сходство гексагональных кристаллических решеток поверхности оксида цинка (0001) и фосфида ванадия. Расчеты были выполнены с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) в рамках метода функционала плотности (Density Functional Theory). Вычисления осуществлялись с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) и обменно-корреляционого функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

С использованием пластины оксида цинка толщиной в 7 слоёв было проведено моделирование композитов на основе оксида цинка и фосфида ванадия, отличавшиеся расположением пластин ZnO и VP относительно друг друга (Рисунок 1) и количеством слоев фосфида ванадия.



Рисунок 1 – Взаимное расположение пластин ZnO и VP в композите на основе ZnO и VP. A - геометрия P\_top\_O V\_hex, B - P\_top\_O V\_hex2, C -P\_top\_Zn V\_hex, D - P\_top\_Zn P\_hex

В результате оптимизации было обнаружено, что структура P\_top\_Zn V\_hex обладает наиболее низкой энергией стэкинга (-1.116 эВ) по сравнению с остальными (-0.483, -0.520, -0.705 эВ для частей А, В и D рисунка 1 соответственно).

Используя полученное расположение VP относительно ZnO, был создан ряд подобных структур с меньшим числом слоев фосфида ванадия (3, 2, 1). Учитывая возможность особенного поведения композитов с монослоем VP, также провели их моделирование для всех 4 возможных расположений монослоя над оксидом цинка. В результате чего энергия стэкинга для структуры P\_top\_Zn V\_hex оказалась наиболее низкой -1.064 и близкой к энергии стэкинга для аналогичной структуры с пластиной VP, содержащей 4 слоя, что свидетельствует о схожих тенденциях вне зависимости от числа слоев фосфида ванадия.

В дополнение к описанному анализу была сделана оценка распределения зарядов и спиновой плотности использованием программы Bader, результаты можно видеть в таблице 1.

Таблица 1 – Заряды VP, магнитные моменты для композитов на основе оксида цинка и фосфида ванадия

N <sub>VP</sub>	Q <sub>VP</sub> , a. e	$\mu_{ZnO,} \mu_B$	$\mu_{VP}, \mu_B$	$\Delta \mu_{comp}$
				$_{VP,}\mu_B$
4	-0.117	-0.214	1.896	0.028
3	-0.186	0.126	1.355	-0.268
2	-0.177	0.003	1.842	-0.173
1	-0.079	-0.028	2.254	0.226

Отрицательный заряд на пластине VP показывает, что электрон перешел на него с оксида цинка, который соответственно заряжен положительно и полностью компенсирует заряд VP. Таким образом, композит носит нейтральный характер. Обе пластины проявляют магнитный характер

(изменение магнитных моментов в зависимости от числа слоёв VP приведены в таблице 1).

Таким образом, результатом моделирования интерфейса на основе фосфида ванадия и оксида цинка является возможность формирования стабильного, магнитного композита VP/ZnO. Такой материал может быть интересен для применения в спинтронике. Образование тонких пленок данного композита способствует проявлению магнитных свойств в наночастицах на основе оксида цинка (нанопровода, квантовые точки) и их последующему применению в наноэлектронике.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда грант № 14-13-00139.

УДК 541.182.021

### О ВЛИЯНИИ ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА НА РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВЛЕНИЯ

Магомедов М. Н.

док. физ.-мат. наук, гл. научн. сотр.

ФГБУН ин-т проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия, 367030, пр-т Шамиля 39-а, E-mail: <u>mahmag4@mail.ru</u>

Исходя из экспериментальной зависимости температуры плавления от размера нанокристалла кремния показано, что форма нанокристалла с уменьшением его размера изменяется. Большие нанокристаллы имеют либо стержневидную, либо пластинчатую форму, а при уменьшении размера форма нанокристаллов кремния приближается к форме куба.

On the Influence of Nanocrystal Shape at the Size Dependencies of the Melting Parameters

Magomedov M.N.

Institute for Geothermal Research, Daghestan SC RAS, Makhachkala

Based on the experimental dependence of the melting temperature of the nanocrystal size of silicon it is shown that the shape of the nanocrystal with decreasing its size is changed. Large nanocrystals have either rod-like or plate-like shapes, and at size reduction, a shape of silicon nanocrystals is approaching the shape of a cube.

Зависимость температуры плавления  $(T_m)$  от размера нанокристалла изучается давно, но до сих пор не был изучен вопрос о зависимости формы нанокристалла от размера при плавлении? Все теоретические модели, изучавшие плавление нанокристалов различного размера, полагали, что форма всех нанокристаллов при плавлении одинакова. В большинстве моделей полагается, что все плавящиеся нанокристаллы имеют форму сферы, в меньшей части моделей полагали другую фиксированную форму: куб, тетраэдр, пластина, или др. Между тем в эксперименте форма нанокристалла может меняться при уменьшении его размера в области плавления, и это будет влиять на размерную зависимость параметров плавления. В данной работе будет изучен вопрос об изменении формы при уменьшении размера нанокристалла кремния при плавлении. Кремний широко используется в наноэлектронике, однако размерная зависимость его параметров плавления изучена значительно меньше, чем для металлов.

Экспериментально зависимость температуры плавления от диаметра (*d*) нанокристалла кремния была изучена в работах [1, 2] и, как видно из рис. 1, данные этих работ хорошо согласуются между собой.



Рис. 1. Зависимость температуры плавления нанокристалла Si от его диаметра. Символы: крестики и кружки – экспериментальные данные из [1, 2], треугольники – расчеты методом молекулярной динамики для сферы [6]. Линии: 1 – аппроксимация расчетов методом молекулярной динамики для сферы из [7]:  $d_{cr} = 0.74$  nm, 2 – модель из [4] для сферы:  $d_{cr} = 0.8454$  nm, 3 – модель из [5] для сферы:  $d_{cr} = 1.16$  nm, 4 – модель из [3] для сферы:  $d_{cr} = 1.88$  nm, 5 – модель из [5] для тетраэдра:  $d_{cr} = 2.846$  nm.

Теоретически зависимость  $T_m(d)$  для кремния была изучена как на основе эмпирических моделей [3-5], так и с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики [6, 7]. При этом, в работах [4, 5] был изучен случай, когда геометрия нанокристалла может быть не только сферической (цилиндр, куб, пластина, тетраэдр), но при расчетах зависимости  $T_m(d)$  форма нанокристалла в этих моделях была фиксирована.

Модель нанокристалла с варьируемой формой поверхности была предложена нами в [8] (RP-модель). В RP-модели предполагается, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями (100). Величина  $f = N_{ps}/N_{po}$  – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре  $N_{ps}$  к числу атомов на ребре основания  $N_{po}$ . Для стержневидной формы f > 1, для куба f = 1, для пластинчатой формы f < 1. Число атомов в нанокристалле, равное:  $N = f N_{po}^{-3}/\alpha$ , изменяется в пределах:  $2^{3}/\alpha$ 

 $\leq N \leq \infty$ , где  $\alpha = \pi/(6 k_p)$  – параметр структуры,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры кристалла.

Объем (V), площадь поверхности ( $\Sigma$ ) и диаметр (расстояние между центрами наиболее удаленных атомов модели) для RP-модели равны [8]:

$$V = N_{po}{}^{3} f c^{3} = N \alpha c^{3}, \qquad \Sigma = 6 c^{2} \alpha_{s} (N \alpha)^{2/3} Z_{s}(f), \qquad (1)$$
  
$$d = N_{po} (2 + f^{2})^{1/2} \alpha_{d} c = 3^{1/2} c \alpha_{d} (N \alpha)^{1/3} Z_{d}(f).$$

Здесь *с* – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов: *c* =  $[6 k_p V/(\pi N)]^{1/3}$ . Коэффициенты  $\alpha_s$  и  $\alpha_d$ учитывают плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) и на ребре нанокристалла:  $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$  и  $\alpha_d \cong \alpha^{1/3}$ . Как видно из (1), объем RP-модели не зависит от ее формы, а значения  $\Sigma$  и *d* зависят от параметра *f*. Функции формы для площади и для диаметра имеют вид [8]:

$$Z_{s}(f) = \frac{2f+1}{3f^{2/3}}, \qquad \qquad Z_{d}(f) = \frac{1}{f^{1/3}} \left(\frac{2+f^{2}}{3}\right)^{1/2}.$$
(2)

Обычно зависимость  $T_m(d)$  описывают функцией вида [1-8]:

$$T_m(d) = T_m(d = \infty) \cdot \left(1 - \frac{d_{cr}}{d}\right),\tag{3}$$

где *d*<sub>cr</sub> – параметр с размерностью длины, определяемый как из физических свойств модели, так и из ее геометрии.

В рамках RP-модели зависимость функции *d<sub>cr</sub>* от кристаллической структуры и формы нанокристалла имеет вид [9, 10]:

$$d_{cr} = 3^{1/2} \alpha \alpha_d c L_d(f) , \qquad (4)$$

где функция формы для зависимости (3) равна:

$$L_d(f) = Z_s(f)Z_d(f) = \frac{2f+1}{3f} \left(\frac{2+f^2}{3}\right)^{1/2}.$$
(5)

На рис. 1 показаны как экспериментальные, так и теоретические зависимости функции  $T_m(d)$  при использовании значения:  $T_m(d=\infty) = 1685$  К. Из данных результатов легко видеть, что зависимость  $T_m(d)$  для кремния

нельзя описать в предположении о фиксированной форме нанокристалла при плавлении. Поэтому, используя формализм RP-модели и экспериментальные данные работы [1] была определена зависимость функции формы  $L_d(f)$  от диаметра *d*. Для этого использовалось соотношение, которое следует из (3) и (4) при  $\alpha = 1.5396$ , c = 0.2351 nm [3]:

$$L_d(f) = \left(\frac{d_{cr}}{c}\right) \frac{1}{3^{1/2} \alpha \alpha_d} \cong \left[1 - \frac{T_m(d)}{T_m(d=\infty)}\right] \frac{d}{0.7239}.$$
(6)

На рис. 2 показана зависимость величины  $L_d(f)$  от 1/d, полученная по результатам работы [1] с помощью (6). Данные результаты с коэффициентом корреляции 0.72687 описывается линейной зависимостью вида:

$$L_d(f) = 4.77311 - \frac{5.49714}{(d/\text{nm})}.$$
(7)

Из рис. 2 видно, что форма нанокристалла кремния в области плавления при уменьшении d меняется. Поэтому все попытки описать зависимость  $T_m(d)$  в рамках модели с фиксированной формой нанокристалла (сфера, куб,



формой нанокристалла (сфера, куб, пластина, тетраэдр или др.) не имели успеха.

Как было показано в [8-10], функции формы достигают минимума равного единице при f = 1, т.е. для формы куба. Для пластинчатых (f < 1) или стержневидных (f > 1) форм значение функций формы больше единицы. Это обуславливает эффект

биморфизма для RP-модели: нанокристалы с пластинчатой и стержневидной формой могут иметь одинаковую удельную (на атом) энергию. Таким образом, из (7) следует:

при *d* → ∞ имеем: *L<sub>d</sub>*(*f*) = 4.77311, что дает: *f*(plate) = 0.1463 – для пластины,
 и *f*(rod) = 11.814 – для стержневидных форм RP-модели;

2) при уменьшении размера функция  $L_d(f)$  уменьшается и достигает минимума:  $L_d(f=1) = 1$ , при диаметре: d = 1.457 nm, т.е. при d/c = 6.197.



Из (7)можно получить зависимость параметра формы *f* для нанокристаллов Si, которая следует из [1]. экспериментальных данных Полученная таким образом зависимость f(d) показана на рис. 3. Вверху – общая зависимость, где верхняя пунктирная линия: f(rod) =11.814, нижняя пунктирная линия: f(cube) = 1. На нижнем графике в более подробном виде показана зависимость f(d) для пластинчатых нанокристаллов. Нижняя горизонтальная пунктирная линия: f(plate) = 0.1463.

Давно замечено, что растущие кристаллы кремния могут образовывать нитевидные и пластинчатые формы [11]. Поэтому, можно полагать, что и в экспериментах [1, 2] нанокристаллы кремния имели стержневидную или пластинчатую форму, что и повлияло на измеренную зависимость  $T_m(d)$ .

В заключение отметим, что зависимость  $T_m(d)$  является одной из наиболее легко (а потому и наиболее точно) измеримой размерной зависимостью. Поэтому получив в эксперименте зависимость  $T_m(d)$ , и используя предложенный здесь формализм, можно оценить – как менялась форма нанокристаллов исследуемого вещества при уменьшении его размера.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041 а и Программы Президиума РАН (программа № 1.11П(1)).

### Литература

1. Goldstein A.N. // Applied Physics A. 1996. V. 62. № 1. P. 33 – 37.

- 2. *Hirasawa M., Orii T., Seto T.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 9. P. 093119.
- 3. Wautelet M. // J. Physics D: Applied Physic. 1991. V. 24. № 3. P. 343 346.
- 4. Nanda K.K., Sahu S.N., Behera S.N.// Phys. Rev.A. 2002. V.66. № 1. P.013208.
- 5. Guisbiers G., Kazan M., Van Overschelde O., Wautelet M., Pereira S. // The Journal of Physical Chemistry C. 2008. V. **112**. № 11. P. 4097 4103.
- 6. *Fang K.C.*, *Weng C.I.* // Nanotechnology. 2005. V. **16**. № 2. P. 250 256.
- 7. Zhao J., Singh V., Grammatikopoulos P., Cassidy C., Aranishi K., Sowwan M., Nordlund K., Djurabekova F. // Phys. Rev. B. 2015. V. **91**. № 3. P. 035419.
- 8. Магомедов М.Н. // Физика Твердого Тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 924 937.
- 9. Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. **33**. № 5. С. 62 70.
- 10. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- 11. *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.

УДК 539.4.015.1

## ДЕФОРМАЦИОННОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ И ПРОЧНОСТЬ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Маркушев М.В.

## Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, Уфа 450001, РФ

Начиная с 70-х годов прошлого века, одним из основных принципов термомеханической обработки (ТМО), приводящей к формированию мелкозернистой (МЗ) (с размером зерна d< 10 мкм) структуры дисперсионнотвердеющих алюминиевых сплавов, стал *принцип оптимизации гетерогенности структуры* [1-3]. Его суть сводится к приданию сплавам перед деформацией бимодального распределения вторичных фаз по размерам. При этом первая мода - выделения с размерами от нескольких десятков до сотен ангстрем, как правило, формируется продуктами распада аномально пересыщенного переходными металлами (ПМ) алюминиевого твердого раствора при гомогенизации и горячей деформации слитка. Вторая мода - выделениями основных упрочняющих фаз с размерами от десятых до нескольких микрон, продуктами специальной гетерогенизирующей термообработки (ГТО). Во время последующей деформации у таких частиц формируется развитая ячеистая структура, области которой при отжиге становятся центрами прерывистой статической рекристаллизации, а частицы первой моды стабилизируют МЗ структуру, подавляя миграцию границ зерен.

В разрабатываются последние годы активно способы TMO, обеспечивающие наноструктурирование (HC) (измельчение фазовых составляющих/уменьшение параметров размеров) структуры до нано промышленных сплавов с использованием «интенсивной» (большой, мега) пластической деформации (ИПД) со степенями е>>1 [3-7].

Целью и предметом настоящего обсуждения является эффект исходной структуры сложнолегированных термоупрочняемых Al сплавов при HC-TMO, а также особенности строения и прочность ИПД сплавов.

В ряде работ, например [7-9], показан высокий потенциал ИПД для производства HC алюминиевых сплавов из промышленных крупнозернистых (K3) слитков и деформированных полуфабрикатов. В том числе, возможность придания сплавам нового качества в виде уникального комплекса физикомеханических свойств за счет контроля на всех стадиях обработки параметров зеренной структуры и вторых фаз, в особенности вторичных. В этой связи, оптимизация гетерогенности структуры сплава перед ИПД выходит на первый план, так как именно она будет определять структурно-фазовое состояние, соответственно, и уровень свойств конечного продукта.

В общем случае, HC-TMO должна состоять из следующих этапов: получения заготовки, ее предварительной ТО/ТМО, непосредственно ИПД и окончательной ТО/ТМО. При этом обработка должна реализовать, по крайней

мере, двухуровневое (матрицы и вторых фаз) наноструктурирование материала и изготовление методами обработки давлением и/или резанием изделия с улучшенными служебными свойствами.

Эффект структуры проследим на примере двух промышленных сплавов, подвергнутых ТМО с ИПД кручением под высоким давлением (КВД).

Слиток с  $d \sim 47$  мкм и пониженным содержанием Zr (0.09%), а также K3 ( $d_{\text{рек}} \sim 7$  мкм,  $V_{\text{рек}} = 35\%$ ) и M3 (d = 5 мкм,  $V_{\text{рек}} = 95\%$ ) пруток сплава 1420 (Al-5.5Mg-2.1Li-0.12Zr) стандартного состава перед ИПД подвергли закалке и ГТО [4]. В отличие от закаленного сплава с одномодальным распределением дисперсоидов алюминида циркония, в гетерогенизированном присутствовали и более крупные выделения  $\delta$  (AlLi) и S (Al<sub>2</sub>LiMg) упрочняющих фаз, образующих вторую моду, размеры которых изменяли режимами ГТО.



Рис. 1. Структура предварительно закаленных сплавов типа 1420 после КВД (Т<sub>ком</sub>, Р=6ГПа) а) и отжига (б), и соответствующие ее параметры (в и г), обусловленные размером выделений упрочняющих фаз за счет проведения ГТО перед ИПД.

После КВД во всех исходных состояниях сплава фиксировали неравновесную наноструктуру с размером кристаллитов ((суб)зерен,

фрагментов) ~100 нм (Рис. 1а и в). При последующем отжиге она трансформировалась В ультрамелкую зеренную непрерывной рекристаллизацией. При этом в предварительно закаленном сплаве исходный размер зерна практически не оказал влияния на его конечный размер, а в гетерогенизированном формировались зерна большего размера вне зависимости от исходной дисперсности упрочняющих фаз (Рис. 16 и г). Причина заключалась в том, что при ИПД закаленного сплава имел место динамический распад пересыщенного Mg и Li алюминиевого твердого раствора, и его дисперсные продукты препятствовали перемещению дислокаций и границ фрагментов. При этом повышенная легированность твердого раствора затрудняла диффузию и самодиффузию, необходимую для коалесценции зерен. Как результат, размер последних был меньше. Выделение же и коагуляция упрочняющих фаз до ИПД менее эффективно подавляло подвижность границ, что облегчило как коалесценцию фрагментов, так и миграцию тройных стыков. А причиной наибольшего размера зерен в гетерогенизированном слитке была меньшая плотность частиц первой моды из-за меньшего содержания циркония, чем в прутке.

Эффект частиц первой моды детально анализировали на высокопрочном сплаве состава Al-8Zn-2Mg-2Cu-0.3Sc-0.1Zr-0.1Mn [10]. Для этого вырезанные из гомогенизированного слитка заготовки деформировали КВД в предварительно закаленном и состаренном состояниях. В отличие от первого состояния с когерентными выделениями Al<sub>3</sub>(Zr,Sc) со средним размером ~25±2 нм и плотностью ~2x10<sup>4</sup> мкм<sup>-3</sup>, в состаренном сплаве к ним добавлялись выделения основной упрочняющей  $\eta$ (MgZn<sub>2</sub>)-фазы размером от 6 до 10 нм и плотностью от 2,7 до 1,1x10<sup>5</sup> мкм<sup>-3</sup>, соответственно после старения 1 и 10 часов при 170°С.

ПЭМ анализ показал, что наноструктура матрицы с размером кристаллитов ~80 нм формировалась только в предварительно закаленном сплаве (Рис. 2а и б). Во всех же состаренных состояниях структура была сильнодеформированной с высокой плотностью равномерно распределенных

дислокаций и с отсутствием НС признаков, вызванных фрагментацией, рекристаллизацией или полигонизацией (Рис. 2в-з). Причина – на порядок большая, чем в исходно закаленной матрице плотность наночастиц, повысила гомогенность пластического течения и подавила перестройку дислокационной структуры и даже формирование ячеек. В результате, предварительно состаренный сплав показал заметно меньшую твердость и прочность при более высокой пластичности (Табл.).

Таким образом, при деформационном наноструктурировании термоупрочняемых алюминиевых сплавов с использованием ИПД, их исходное структурное состояние, характеризуемое размером зерна, размером



Рис. 2. Структура КВД высокопрочного сплава после предварительной закалки (а и б), и старения при 170  $^{0}$ С, 1 (в и г), 5 (д и е) и 10 (д и е) часов

Состояние	σ <sub>0,2</sub> , МПа	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %	HV
Закалка	990±40	1030±35	2,0±0,5	262±9
Старение 1ч	730±35	780±35	7,0±2,0	229±14
Старение 2ч	765±25	810±35	7,2±2,0	231±12
Старение 5ч	745±25	800±25	7,6±2,1	237±13
Старение 10ч	750±40	795±40	$7,4\pm2,0$	227±15

Таблица. Механические свойства КВД высокопрочного сплава

и объемной долей вторых фаз оказывает заметное влияние на параметры формирующейся структуры и механических свойств. Наибольшее влияние на формирование наноструктуры оказывают частицы первой моды с размерами от нескольких десятков ангстрем до нескольких нанометров. При этом, для эффективного наноструктурирования, перед ИПД необходимо контролировать как размер, так и плотность наночастиц, а для наибольшего упрочнения сплавы должны деформироваться с максимально пересыщенной основными легирующими элементами матрицей. Исходя из сказанного, критерии и сам принцип оптимальной гетерогенности структуры сплавов в HC-TMO требуют уточнениий.

Работа выполнялась по гранту РНФ №16-19-10152.

Литература

- Wert J.A., Paton N.E., Hamilton C.H., Mahoney M.W. Met. Trans., 1981, v. 12A, №7, p.1267-1276.
- 2. Портной В.К. Цветные металлы, 1987, №5, с. 79-88.
- 3. Маркушев М.В. ФММ, 2009, т. 108, № 1, с. 46–53.
- 4. Маркушев М.В. ФММ, 2009, т. 108, № 2, с. 169–179.
- Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов.
   М.: Металлургия, 1986, 279 с.

- 6. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск.: Навука і техніка, 1994, 232 с.
- Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, М.: Академкнига, 2007, 398 с.
- Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технологии. Под ред. Р.Р. Мулюкова и др.М.: Наука, 2014, 284с.
- 9. Маркушев М.В. Письма о материалах, 2011, т.1, с. 36-42.
- 10. Krymskiy S.V., Sitdikov O.Sh. and Markushev M.V. AIP Proc., 2016 (в печати).

## СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ СИСТЕМЫ AL-TI-B, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС

А.Е. Матвеев, И.А. Жуков, В.В. Промахов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск

Институт проблем химико-энергетических технологий, г. Бийск

Данная статья посвящена экспериментальному изучению получения лигатуры Al-Ti-B, а также исследованию закономерностей образования структурного и фазового состояния. В настоящей работе использовались порошки Ti (ПТОМ-1), Al (АСД-0) и чёрного, аморфного бора Смешивание титана с бором проходило в стехиометрическом соотношении, а именно шестьдесят девять процентов титана и тридцать один процент бора. К этой смеси добавлялся пятьдесят процентов алюминий. Смесь подвергалась прессованию, полученные в виде цилиндров образцы сжигались в CBC-реакторе под давлением инертного газа аргона. В дальнейшем полученные продукты исследовались на РЭМ и рентгене. Последующим действием являлось то, что полученные лигатуры внедрялись в расплав металла (в данной

работе использовался алюминий), при помощи размешивания распределялись по расплаву металла, который за тем отливался в формы в виде длинных прутов, из которых впоследствии вырезались образцы для экспериментов на растяжение сжатие, а также нарезались образцы в которых делался шлиф для изучения распределения частиц внедренных лигатур. Анализ полученных данных и материалов показал, что сформировавшаяся нанофаза диборида титана равномерно распределена в матрице алюминия. При помощи полученных, во время исследований, данных установлено, что полученная методом самораспространяющигося высокотемпературного синтеза (CBC) лигатура может быть использована для модифицирования структуры сплавов из алюминия. Показано , что введение в расплав алюминия , синтезируемых методом самораспространяющигося синтеза (CBC) осуществляется за счет смачивания частиц диборида титана матричным алюминием.

Ключевые слова: диборид титана, смораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), лигатуры алюминиевая матрица, структура, фаза.

This article is devoted to the experimental study of getting ligatures Al-Ti-B, as well as the study of regularities of formation of structural and phase state. In the present work were used powders of Ti (PTOM-1), Al (ASD-0) and the black, amorphous boron. The blending of titanium with boron were held in the stoichiometric ratio, namely, sixty-nine percent titanium and thirty-one percent boron. To this mixture was added fifty per cent aluminium. The mixture

was subjected to extrusion, is obtained in the form of cylinders, the samples were incinerated in a SHS reactor under pressure with inert argon gas. Further, the obtained products were investigated by SEM and x-ray. The subsequent action was the fact that the obtained alloys were introduced into the melt of the metal (in this work used aluminum), by means of mixing distributed in the liquid melt of metal that was cast into molds in the form of long rods, from which subsequently cut the samples for testing the tensile compression, and cut samples in which were made the sockets to study the distribution of particles embedded ligatures. Analysis of the data

and materials showed that Mature nanophase of titanium diboride evenly dispersed in the matrix of aluminium. With the help received during the studies, the data set obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) ligature can be used for modifying the structure of alloys of aluminum. It is shown that the introduction of the aluminum melt, synthesized by self-propagating synthesis (SHS) is carried out by wetting particles of titanium diboride matrix aluminum.

Key words: .titanium diboride , self-propagating high-temperature synthesis (SHS), the aluminium matrix alloys, structure, phase.

### Введение

Развитие авиакосмической автомобильной И промышленности обусловливает потребность обеспечивающих В новых материалах, минимальные показатели веса конструкций в сочетании с заданными физикомеханическими свойствами. Большое значение в этой области имеют алюминиевые сплавы и композиты на их основе. Прочность и пластичность этих материалов, главным образом, достигалась за счет контроля химического состава сплава, размера зерна, твердого раствора. Множество исследователей CBC исключительную эффективность показали композиционного легирующего сплава для нужд металлургии. Возможность получать частицы тугоплавких соединений, разделенных тонким слоем интерметаллидов, растворяющихся в процессе введение лигатуры в расплав, принципиально исключает их агломерацию. В свою очередь размер тугоплавких частиц определяется условиями проведения СВС-процесса. Все выше сказанное определило цель данной работы, а именно: получение лигатуры Al – TiB<sub>2</sub> методом Самораспространяющигося Высокотемпературного Синтеза исследование структурно-фазового состояния полученного продукта. А также применение лигатуры к конструкционным материалам.

### Структура работы

В качестве материалов для исследований использовался порошок титана марки ПТОМ-1. Анализ порошка с использованием растровой электронной

микроскопии показал, что порошок марки ПТОМ-1 представлен обособленными частицами сферической формы рисунок 2.2. Максимальный размер частиц не превышал 40 мкм. Элементный анализ порошков показал, что содержание титана составляло 100%.



Также использовался порошок аморфного бора, который представлен обособленными частицами средним размером 650 нм (рисунок 2.5) и порошок алюминия марки АСД – 0.


Порошки бора и титана, в стехиометрическом соотношении (69%Ti+31%B) смешивались в керамической ступке при помощи пестика, после чего к этой смеси добавлялось 50% алюминия Порошки прессовались в стальной пресс-форме с подвижным верхним пуансоном, диаметр 10 мм (рисунок 2.7). После, полученные прессовки сжигались в лабораторном реакторе объёмом 3 литра (рисунок 2.8), который заполнен инертным газом (в эксперименте использовался аргон).



Полученный композит изучался при помощи растровой электронной микроскопии и рентген анализа.

## Анализ полученных результатов

При исследовании системы [(69%Ті+31%В) + 50 %А1] был получен образец композита Al – TiB<sub>2</sub>. Анализ данного образца с использованием микроскопии (PЭM), изображения растровой электронной которой 3.13, представлены на рисунке a также рентгенофазовый анализ, представленный на рисунке 3.14, показали, что в структуре образца формируются нанофаза TiB<sub>2</sub>, которая равномерно распределяется в матрице алюминия.





В дальнейшем Al – TiB<sub>2</sub> был введен в расплав алюминия. Введение полученного материала достигается за счет смачивания частиц диборида титана при плавлении матричного материала в процессе введения лигатуры в расплав. При помощи размешивания, частицы распределялись по расплаву, который за тем отливался в формы в виде длинных прутов. После остывания из полученных отливок вырезались образцы для экспериментов на растяжение и сжатие.

Во время испытаний на физико – механические свойства, результаты которых представлены на рисунке 2.17, обнаружено, что внедрение композита A1 – TiB<sub>2</sub> модифицирует структуру сплава, вследствие чего повышается их прочность и твердость, при этом пластичность также увеличивается на 0.5%.



#### Заключение.

Обнаружено, что при использовании в процессе СВС стехиометрического смеси порошков титана марки (ПТОМ-1) и аморфного бора с добавлением к указанной смеси 50 % порошка алюминия марки АСД-0 формируются нанофаза TiB<sub>2</sub>, равномерно распределенная в матрице алюминия.

Установлено, что полученный композиционный материал Al-TiB<sub>2</sub> может быть использован как лигатура для модификации структуры алюминиевых сплавов, при этом введение полученных материалов достигается за счет смачивания частиц диборида титана при плавлении матричного материала (алюминия) в процессе введения лигатуры в расплав.

#### Литература.

• Мержанов А. Г. Зависимость скорости горения и состава продуктов в системах металл-бор от соотношения реагентов/ А. Г. Мержанов, Н. П. Новиков, И. П. Боровинская//Физика горения и взрыва. – 1974. – №2. – С.201-206.

• Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором/ Мержанов А.Г. [и др]//Физика горения и взрыва. – 1974. - №1. – С 3-15.

Гуляев А.П. Металловедение., 5-е изд., перераб. — М.: Металлургия, 1977. — 650 с.

#### УДК 621.771

# ЭВОЛЮЦИЮ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕДИ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ С КРИОГЕННЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ

Найзабеков А. Б., Лежнев С. Н., Волокитина И. Е., Курапов Г. Г.,

#### Кнапиньски М. Я.

В работе исследовано влияние криогенного охлаждения при равноканальном угловом прессовании на эволюцию микроструктуры. Научной гипотезой являлось то, что измельчение структуры происходит за счет физико-механических процессов проходящих в материале, поэтому работа связана с более глубоким пониманием теоретических представлений и практических аспектов методов ИПД со структурообразованием и с возможностью значительного расширения области применения промышленных металлов за счет создания передовых технологических процессов получения субультрамелкозернистых полуфабрикатов и изделий с качественно новым уровнем физико-механических свойств. Материалом являлась которую исследования техническая медь, подвергали равноканальному угловому прессованию при обычных условиях и с резким охлаждением продеформированных заготовок в камере с азотом. В результате исследования выявлено, что микроструктура меди после прессования в предлагаемой конструкции равноканальной ступенчатой матрицы, обеспечивающей криогенное охлаждение заготовки, более получается мелкозернистой.

**Ключевые слова:** микроструктура; РКУ-прессование, криогенное охлаждение.

#### Naizabekov Abdrakhman Batyrbekovich

doctor of technical Sciences, professor, Rudny industrial Institute, Rudny, Kazakhstan;

# Lezhnev Sergey Nikolaevich

*PhD, associate professor, Karaganda state industrial university, Temirtau, Kazakhstan;* 

#### Volokitina Irina Evgen'evna

doctoral student, Kazakh national technical university named after K.I. Satpayev, Almati, Kazakhstan;

## Kurapov Georgy Georgievich

PhD, associate professor, Kazakh national technical university named after K.I. Satpayev, Almati, Kazakhstan;

Knapinski Marcin Yaroslav

doctor of technical Sciences, professor, Czestochowa University of technology, Czestochowa, Poland

# MICROSTRUCTURE EVOLUTION OF COPPER UNDER EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING WITH CRYOGENIC COOLING

In this work was investigated the influence of cryogenic cooling during equal channel angular pressing on microstructure. A scientific hypothesis was that the structure refinement occurs due to the physical and mechanical processes which take place in the material. Therefore, the work is associated with a deeper understanding of theoretical concepts and practical aspects of the SPD (severe plastic deformation) methods with structure formation and with the opportunity to expand significantly the scope of industrial metals due to the creation of advanced processes to obtain the subultra-fine grain semi-fabricated products and products with a qualitatively new level of physical and mechanical properties. The material of the study was a technical copper, which was subjected to equal channel angular pressing under normal conditions and with a rapid cooling of deformed workpieces in the chamber with nitrogen. The study revealed that the microstructure of copper after pressing in the proposed design of equal-channel step matrix, which provides cryogenic cooling of the workpiece, was more fine-grained.

Keywords: microstructure, ECA-pressing, cryogenic cooling.

В последние годы учеными различных стран мира были проведены многочисленные исследования, направленные на создание принципиально новых конструкционных материалов, и при этом не методами легирования, а путем достижения у обычных металлов и сплавов очень высокой прочности и пластичности, за счет формирования в них субультрамелкозернистой структурой методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Большинство данных исследований по получению объемных материалов с субультрамелкозернистой структурой было проведено с использованием

метода равноканального углового прессования (РКУП). Несмотря на все свои преимущества, процесс РКУП до сих пор не реализован в промышленных масштабах, и его исследование носит сугубо лабораторный характер. Также данный метод достаточно сложен технологически и до настоящего времени имеет очень ограниченное применение в прикладных технологических задачах. Поэтому поиски путей получения высокопрочных металлических материалов с применением относительно простых технологий является актуальной задачей данной работы.

В данной работе проведены результаты исследования влияния криогенного охлаждения при равноканальном угловом прессовании на эволюцию микроструктуры меди. Научной гипотезой являлось то, что измельчение структуры происходит за счет физико-механических процессов проходящих в материале, поэтому работа связана с более глубоким пониманием теоретических представлений и практических аспектов методов ИПД со структурообразованием и с возможностью значительного расширения области применения промышленных металлов за счет создания передовых технологических процессов получения субультрамелкозернистых изделий с новым уровнем полуфабрикатов и качественно физикомеханических свойств.

Материалом исследования являлась техническая медь марки М1 квадратного сечения 15×15×70 мм, которую подвергали РКУП в обычной ступенчатой матрице [1] с углом стыка каналов 125° и в ступенчатой матрице с таким же углом стыка каналов, но с промежуточной и закалочной камерой, оснащенной системой для циркуляции азота, располагающихся после выходного канала матрицы. В обоих случаях равноканальное угловое прессование осуществлялось по маршруту Вс с кантовкой заготовки на 90° вокруг продольной оси [2]. Трение между инструментом и заготовкой снижалось применением пальмового масла в качестве лубриканта. Деформирование проводилось при комнатной температуре, так как при

повышении температуры РКУП возможно развитие процесса деформационностимулированного роста зерен во время деформирования.

Анализ исходной микроструктуры меди показал, что структура недеформированной меди имеет большое количество двойников. В исходном состоянии средний размер зерна меди составлял 120 мкм; микротвердость - 580 МПа.

Металлографический анализ меди после РКУП в ступенчатой матрице (рис. 1) показал, что на начальной стадии прессования исходные зерна ориентируются под углом к оси образца, но при этом субструктура исходных зерен плохо вытравливается. В результате проведения РКУП в ступенчатой матрице в обоих случаях происходит заметное уменьшение размеров зерен после каждого цикла деформирования и уже после четвертого цикла деформирования структура медного сплава представляла собой частично ячеистую, частично полигонизованную структуру.







б – без охлаждения азотом;

Рис. 1. Оптические фотографии микроструктуры меди после 4 циклов РКУП в ступенчатой матрице

Результаты исследования микротвердости и эволюции микроструктуры медного сплава М1 в ходе равноканального углового прессования в ступенчатой матрице при различных условиях охлаждения показали, что:

- при деформировании медного сплава в известной конструкции равноканальной ступенчатой матрицы для прессования микротвердость после

4 циклов деформирования составила 1010 Мпа, а средний диаметр зерна 35 мкм;

- при деформировании медного сплава в предлагаемой конструкции равноканальной ступенчатой матрицы для прессования, обеспечивающем криогенное охлаждение заготовки, микротвердость после 4 циклов деформирования составила 1150 Мпа, а средний диаметр зерна 6 мкм.

То есть из этих данных мы видим, что микроструктура меди после прессования в предлагаемой конструкции равноканальной ступенчатой матрицы, обеспечивающей криогенное охлаждение заготовки, структура получается более мелкозернистой, а так же обеспечивается более высокие значения микротвердости медного сплава.

**Вывод:** в целом проведенные исследования показали, что основной процесс измельчения структуры, вне зависимости от механизма пластичности, происходит в момент протекания пластического течения металла, а в дальнейшем происходит закрепление образовавшейся структуры. Сам факт уменьшения конечного зерна в случае попадания образца после обработки в условия быстрого охлаждения (закалка жидким азотом) свидетельствует о том, что процесс пластичности осуществляется через физико-химическое превращение металла с перекристаллизацией.

#### Список литературы:

- Патент РФ № 2181314. Устройство для обработки металлов давлением. Рааб Г.И., Кулясов Г.В., Полозовский В.А., Валиев Р.З., 2002.
- Нано- и микрокристаллические материалы, полученные методами интенсивного пластического деформирования./ В.Н. Чувильдеев, О.Э. Пирожникова, М.Ю. Грязнов и др.// Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации. Нижний Новгород. 2006.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Ga-In ЭВТЕКТИКИ С КОММЕРЧЕСКИМИ АЛЮМИНИЕВЫМИ СПЛАВАМИ. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА С ВЫСОКОЙ АКТИВНОСТЬЮ В РЕАКЦИИ С ВОДОЙ

<sup>1,4</sup><u>А.И. Низовский</u>, <sup>2</sup>А.А. Велигжанин, <sup>2</sup>Р.С. Сенин, <sup>3</sup>М.В. Тренихин, <sup>4</sup>С.В. Белькова,

<sup>4</sup>А.А. Новиков, <sup>2</sup>Я.В. Зубавичус, <sup>1</sup>В.И. Бухтияров<sup>,</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия <sup>3</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия <sup>4</sup>Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

#### e-mail: alexniz@inbox.ru

Целью данной работы было изучение особенностей формирования состояния алюминия, высокоактивного в реакции получения водорода из воды. Эта задача связана с получением в полевых условиях водорода для компактных топливных элементов. Проблема возникла давно, достаточно глубоко исследована и описана. Принципиальным отличием данной работы получения является использование для водорода не специально приготовленных алюминиевых сплавов, проведение реакции с водой в формирование активного состояния жестких условиях, а различных коммерческих алюминиевых сплавов с помощью обработки исходного материала жидким эвтектическим сплавом Ga-In.

использованием растровой электронной микроскопии (PAM) С И рентгеновской томографии на синхротронном излучении (СИ) показано, что высокая реакционная способность возникает, когда компоненты эвтектики Gaграницам всего объема In проникают по межзеренным исходного образуя наноструктурированную алюминиевого сплава, систему. С использованием комплекса физико-химических методов (РФЭС, XAS, РЭМ с элементным анализом, РФА и др.) показано, что высокоактивное состояние сохраняется до тех пор, пока компоненты эвтектики остаются в металлическом состоянии, а их окисление приводит к дезактивации продукта.

Предполагается, что механизм реакции с водой связан с образованием тройного жидкого сплава Al-Ga-In (~1% Al), который образуется по границам зерен и через который происходит перенос алюминия из зерна металла на границу раздела Al-Ga-In/вода. Показано, что параметры элементарной ячейки активированного материала не отличаются от исходного, т.е. активированный алюминий не представляет собой какую-либо новую алюминийсодержащую фазу. Высокая реакционная способность обусловлена формированием

наноструктурированной системы, морфология которой определяется особенностями исходного коммерческого алюминиевого сплава.

При контакте активированного материала с водой сначала образуется высокодисперсный порошок темного цвета, обладающий высокой реакционной способностью по отношению к воде и спиртам, которая сохраняется длительное время при

хранении порошка в сухой атмосфере. Рентгенофазовый анализ данного продукта показывает, что он состоит из металлического алюминия с небольшими примесями металлического In и гидроксидов алюминия. Дальнейшее его взаимодействие с водой приводит к интенсивному выделению водорода и образованию гидроксидов алюминия. Интерметаллиды алюминия, входящие в состав исходных коммерческих сплавов, выделяются из реакционной среды в виде осадков. При реакции активированного материала с одноатомными спиртами происходит образование соответствующих алкоголятов.

## БЛАГОДАРНОСТИ:

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.44.2.9).

# ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

# ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

#### Нурмахмадов А. Ф., Гулин А. Е.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.

## Носова

### asliddin.nurmahmadov.94@mail.ru

На сегодняшний день становится более популярным получения тонких волокон из раствора полимера методом электроформования (ЭФВ). Суть данного метода заключается в том, что под действием высокого электрического напряжения из раствора полимера образуются волокна, осаждающиеся на поверхности коллектора.

Для выявления влияния технологических параметров процесса ЭФВ (напряжение электрического поля, скорость подачи раствора, концентрация раствора полимера) на морфологию получаемых волокон, была проведена серия экспериментов. В качестве полимера использовали пенополистирол, а в качестве растворителя-смесь ксилола И ацетона. Концентрация 10%, 15% 20% пенополистирола составляла И масс. Напряжение электрического поля изменяли от 22 до 30 кВ. На рисунке представлены

фотографии полученных волокон.



Рисунок-Морфология волокон пенополистирола в растворе смеси ксилола и ацетона при напряжении 22 кВ, при концентрации 10% (а), 15% (б) и 20% (в), х1500.

Было установлено, что увеличение концентрации раствора способствует формированию более плотной и однородной формы волокон. При низких концентрациях на некоторых участках волокон заметны каплевидные утолщения. При повышении напряжения происходит исчезновение неровностей, при этом наблюдается увеличение среднего диаметра волокна. Также скорость подачи раствора полимера сильно влияет на морфологию волокон. При высокой скорости подачи растворитель не успевает полностью испариться. Небольшое количество растворителя остается в образующихся волокнах, в результате чего волокна слипаются друг с другом. Кроме того, не происходит растягивание струи полимера, что приводит к увеличению среднего диаметра волокон.

Таким образом, для получения полимерных волокон требуемой морфологии необходимо выбирать определенные режимы ЭФВ.

#### УДК 539.211, 539.213, 539.89, 539.24, 539.25, 539.26

# ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Co-Fe-Cr-Si-B ПРИ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

И.Е. Пермякова, М.В. Горшенков, И.В. Щетинин

*Пермякова Инга Евгеньевна*, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института металловедения и физики металлов,

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научноисследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина», г. Москва, Россия, e-mail: inga\_perm@mail.ru

Горшенков Михаил Владимирович, кандидат технических наук, ассистент кафедры физического материаловедения, инженер учебно-научного центра «Международная школа микроскопии», Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия, e-mail: mvgorshenkov@gmail.com Шетинин Игорь Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры физического материаловедения, заведующий учебно-научной лаборатории «Центр рентгеноструктурных исследований и диагностики материалов», Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия, e-mail: ingvar@misis.ru

Аннотация: Представленная работа направлена на изучение закономерностей изменения структуры и механического поведения аморфного сплава системы Со-Fe-Cr-Si-B, полученного методом закалки из расплава, в условиях кручения под высоким квазигидростатическим давлением. Ленточные образца сплава консолидировали в камере Бриджмена в диапазоне (1/2-4)N, где Nчисло полных оборотов подвижной наковальни. Проанализированы морфологические особенности изменения рельефа поверхности и изломов исследованного аморфного сплава при разных степенях мегапластической (интенсивной) деформации. При кручении под высоким давлением аморфного сплава на ранних стадиях деформации (N < 1) обнаружено формирование двух морфологических типов И полос сдвига \_ дуговых радиальных, распространяющихся от центра образца к периферии. Комплексно изучена последовательность структурных состояний изменения сплава при

мегапластической деформации с привлечением рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что по мере увеличения деформации, структура сплава изменяется от аморфной к аморфно-нанокристаллической. Изучен характер поведения величины микротвердости по Виккерсу в зависимости от степени деформации в сопоставлении со структурно-фазовыми превращениями в исследуемом сплаве. Установлены два упрочняющих эффекта консолидированных образцов при N = 1/2 и 2 оборота. Обсуждается природа данных эффектов.

Ключевые слова: аморфный сплав; интенсивная пластическая деформация; твердость; структура; поверхность; нанокристаллизация.

#### введение

В последние внимание физиков приковано годы широко К открывающимся возможностям применения мегапластической (интенсивной) деформации (МПД) с целью модификации материалов – получения в них уникальных структурных состояний с необходимым комплексом эксплуатационных свойств [1-3]. Однако существует много открытых и дискуссионных вопросов, решение которых в будущем способствует формированию единой непротиворечивой картины процессов и явлений при МПД. из перспективных направлений интенсивно Одним В данной развивающейся области физики прочности и пластичности является получение аморфно-нанокристаллических композитов при МПД [4, 5]. Известно, что формирование и оптимальное распределение нанокристаллов в аморфной матрице качественно меняет уровень свойств исходно аморфных сплавов (АС) [6-8]. В связи с этим, представленная работа является достаточно актуальной, поскольку направлена на комплексное изучение закономерностей изменения структуры и механического поведения аморфного сплава системы Со-Fe-Cr-Si-В в условиях кручения при высоком давлении.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлся AC Co<sub>70,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub>, полученный закалкой из расплава, в виде ленты толщиной 30 мкм. По данным ДСК при нагреве 20 град/мин для исследуемого сплава температура кристаллизации составляла 803 К.

МПД осуществляли методом кручения под квазигидростатическим давлением (P = 4 ГПа) в камере Бриджмена при различных величинах деформации в диапазоне (1/2–4)N, где N – число полных оборотов подвижной наковальни. Предварительно перед кручением ленту AC разрезали на фрагменты 1 × 1 см. Затем их складывали по 3 штуки в стопку и консолидировали в камере Бриджмена при заданном N.

Наличие аморфной и кристаллической фаз в сплаве контролировалось проведением структурных исследований с привлечением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). ПЭМ осуществляли на микроскопе JEM 1400 с ускоряющем напряжении 120 кВ. Фольги для ПЭМ изготовляли с помощью установка для электролитического травления/полировки (Struers TenuPol-5). Рентгеновские съемку образцов проводили на многофункциональном дифрактометре (Rigaku ULTIMA IV) с использованием Со<sub>Кα</sub> - излучения.

Морфологию поверхности AC и характер изломов изучали на сканирующем электронном микроскопе (Phenom XL). Индентирование для определения микротвердости сплава проводили в области 1/2 радиуса консолидированных дисковых образцов по стандартной методике на приборе ПМТ-3М.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучены морфологические особенности деформации и разрушения AC, подвергнутого МПД. Разрывы на краях изломов, шейки и выступы, характерные «вытянутости» (рис. 1 *a*), образующиеся в отдельных местах, подтверждают предположение о протекании при разрушении AC процессов

вязкого течения в центральной части и в области 1/2 радиуса образцов при  $N \le 2$  оборотов.



**Рис. 1.** Поверхность деформированного АС после МПД: *а* – вязкий характер; *б* – ямочный характер излома.

Изучая фрактографию поверхности на краю образцов, можно увидеть наряду с гладкими участками характерный «ямочный» рельеф излома (рис. 1 б). Здесь большая по плотности совокупность вен в симбиозе с порами. Вены довольно часто пресекаются, образуя относительно симметричный узор, когда области скола напоминают зерна в кристаллических сплавах, а "вены" являются их границами. На краю консолидированных образцов АС происходит зарождением и распространение хрупких трещин.

При кручении под высоким давлением AC на ранних стадиях МПД (N < 1) обнаружено формирование двух морфологических типов полос сдвига – дуговых и радиальных, распространяющихся от центра образца к периферии (рис. 2). В работе [9] детально рассмотрены закономерности подобного распространения полос сдвига, а также эффект их "декорирования" с привлечением метода травления.



Рис. 2. Дуговые (*a*) и радиальные (б) полосы сдвига на поверхности AC после МПД при N = 1/2.

Результаты ПЭМ показали аморфную структуру до 2 оборотов (рис. 3 *a*): однородный контраст на светлопольном изображении, дифракционная картина в виде размытых колец (гало). Начиная с 2 оборотов МПД на электронограммах наряду с аморфным гало наблюдается появление рефлексов, соответствующих формированию первых нанокристаллов  $\alpha$ -Со с ГПУ решеткой Р6<sub>4</sub>/mmc(A3) a = b = 2,514 Å, c = 4,105 Å (рис. 3 б).



**Рис. 3.** Светлопольные изображения структуры AC и дифракция (на вклейке) после МПД: N = 1/2 (*a*), 2 оборота (*б*).

Наряду с ПЭМ, в качестве дополнения, проведен РСА, чтобы комплексно проанализировать последовательность структурно-фазовых превращений в сплаве Co-Fe-Cr-Si-B при кручении в камере Бриджмена. Рентгеновские спектры, соответствующие исследованным состояниям, представлены на рис. 4.

Установлено, что по мере увеличения деформации, структура сплава изменяется от аморфной к аморфно-кристаллической. На рентгенограммах образцов исследованного сплава, подвергнутому МПД начиная с 3 оборотов (рис. 4), кроме пиков от аморфной фазы, наблюдаются характерные дифракционные отражения кристаллической фазы, соответствующие  $\alpha$ -Co (P64/mmc), а на малых углах – оксидам CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Fd-3m *a* = 8.3919 Å) и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fd-3m *a* = 8.084 Å). В процессе увеличения степени деформации объемная доля  $\alpha$ -Co кристаллов растет.



Рис. 4. Рентгеновские спектры AC до и после МПД: ▼ - α-Co;  $♦ - Co_3O_4$ ;  $+ - CoFe_2O_4$ .

Изучено поведение микротвердости после МПД (рис. 5). Установлены два упрочняющих эффекта консолидированных образцов при N = 1/2 и 2 оборота. Первый пик микротвердости при сохранении аморфности структуры на начальной стадии МПД связан с выделением тепла при кручении под давлением и соответствующему низкотемпературному упрочнению исследованного материала, аналогичному тому, что происходит при обычном печном отжиге при 100 <sup>о</sup>C [10].



**Рис. 5.** Зависимость микротвердости по Виккерсу (*Hv*) AC от степени деформации (*N*).

В областях множественных колоний полос сдвига (рис. 2), образующихся при МПД, происходят тепловые флуктуации, ведущие к адиабатическому разогреву. Кроме того, эффект низкотемпературного упрочнения может быть связан с сегрегацией атомов-металлоидов на специфических дефектах аморфной матрицы – областях свободного объема. Снижение подвижность этих дефектов, может способствовать повышению механических характеристик.



**Рис. 6.** Структура сплава (темнопольное изображение) и дифракция при *N* = 3 оборота.

Второй пик на кривой Hv(N) при N = 2 оборота обусловлен по результатам ПЭМ началом выделения нанокристаллов  $\alpha$ -Со и их оптимальным распределением по аморфной матрице. Дальнейший рост степени деформации (3, 4 оборота) приводит к увеличению объемной доли кристаллической фазы (рис. 6) и существенному разупрочнению исследуемого сплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-00075 «а»).

#### Список литературы

1. Teitel E.I., Metlov L.S., Gunderov D.V., Korznikov A.V. On the structural and phase transformations in solids induced by severe plastic deformation // The Physics of Metals and Metallography. 2012. V. 113. N 12. C. 1162-1168.

2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. – М: ИКЦ Академкнига. 2007. 397с.

3. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // Acta Materialia. 2013. V. 61. N 3. P. 782-817. 4. Глезер А.М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 5. С. 559-566.

5. Абросимова Г.Е. Эволюция структуры аморфных сплавов // УФН. 2011. Т.
181. № 12. С. 1265-1281.

 Andrievskii R.A. Nanoglasses and amorphous nanocrystalline materials: Some new approaches // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2012. V.
N 1. C. 37-43.

7. Глезер А.М., Плотникова М.Р., Шалимова А.В., Добаткин С.В. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. І. Структура и механические свойства // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 9. С. 1302-1309.

8. Глезер А.М., Добаткин С.В., Перов Н.С., Плотникова М.Р., Шалимова А.В. Способ обработки изделий из магнитно-мягких аморфных сплавов интенсивной пластической деформацией Патент на изобретение: RU 2391414 C2, заяв. 18.07.2008, опубл. 10.06.2010.

9. Permyakova I.E., Glezer A.M., Grigorovich K.V. Deformation behavior of amorphous Co-Fe-Cr-Si-B alloys in the initial stages of severe plastic deformation // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2014. V. 78. N 10. P. 1246-1250.

 Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. – М.: Физматлит, 2012. 360 с.

# EVOLUTION OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS ALLOY Co-Fe-Cr-Si-B AT SEVERE PLASTIC DEFORMATION

I.E. Permyakova<sup>1</sup>, M.V. Gorshenkov<sup>2</sup>, I.V. Shchetinin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow, Russia

<sup>2</sup> The National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia

*Permyakova Inga Evgenyevna*, Candidate of Physics and Mathematics, Senior researcher of Institute of Metal Physics, I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow, Russian Federation, e-mail: inga\_perm@mail.ru *Gorshenkov Mikhail Vladimirovich*, Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor at the Department of Physical Materials, Engineer of the educational and Research Center «International School of Microscopy», The National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russian Federation, e-mail: mvgorshenkov@gmail.com

*Shchetinin Igor Viktorovich*, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Physical Materials, Chair of the educational and scientific laboratory «Center for X-ray diffraction studies and diagnostics of materials», The National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russian Federation, e-mail: ingvar@misis.ru

Morphological features of relief surface and fracture of cobalt-based amorphous alloy under high-pressure torsion in Bridgman chamber are analyzed. The sequence of structural state changes of examined alloys subjected to severe plastic deformation is investigated comprehensively. The character of the Vickers hardness behavior depending on the degree of deformation is studied in comparison with structural phase transitions of alloy Co-Fe-Cr-Si-B.

*Key words:* amorphous alloy; severe plastic deformation; hardness; structure; surface; nanocrystallization

#### REFERENCES

1. Teitel E.I., Metlov L.S., Gunderov D.V., Korznikov A.V. On the structural and phase transformations in solids induced by severe plastic deformation // The Physics of Metals and Metallography. 2012. V. 113. N 12. C. 1162-1168.

- Valiev R.Z., Alexandrov I.V. Bulk Nanostructured Metallic Materials: Production, Structure and Properties, Akademkniga Pub., Moscow, Russia, 2007. 398 p.
- 3. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // Acta Materialia. 2013. V. 61. N 3. P. 782-817.
- 4. Glezer A.M. Creation principles of new-generation multifunctional structural materials // Physics. Uspekhi. 2012. V. 55. P. 522-529.
- Abrosimova G.E., Evolution of the structure of amorphous alloys // Physics. Uspekhi. 2011. V. 54. N 12. P. 1227–1242.
- Andrievskii R.A. Nanoglasses and amorphous nanocrystalline materials: Some new approaches // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2012.
  V. 76. N 1. C. 37-43.
- Glezer A.M., Plotnikova M.P., Shalimova A.V., Dobatkin S.V. Severe plastic deformation of amorphous alloys: I. Structure and mechanical properties // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. P. 1233-1239.
- Glezer A.M., Dobatkin S.V., Perov N.S., Plotnikova M.P., Shalimova A.V. Method of processing items out of magnetically soft amorphous alloys by intensive plastic deformation. RU(11) 2 391 414(13) C2. Effective date for property rights: 18.07.2008.
- Permyakova I.E., Glezer A.M., Grigorovich K.V. Deformation behavior of amorphous Co-Fe-Cr-Si-B alloys in the initial stages of severe plastic deformation // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2014. V. 78. N 10. P. 1246-1250.
- Glezer A.M., Permyakova I.E. Melt-Quenched Nanocrystals. UK&USA: CISP. CRC Press Inc. Taylor &Francis Group, 2013. – 369 p.

© Пермякова И.Е., 2016. © Горшенков М.В., 2016. © Щетинин И.В., 2016.

# КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-Y ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДЕФОРМАЦИИ

Е.А. Першина<sup>1</sup>, Г.Е Абросимова<sup>1</sup>, А.С. Аронин<sup>1</sup>, Д.В. Матвеев<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, г.Черноголовка, Московская обл., Россия

# CRYSTALLIZATION KINETICS OF AL-Y SYSTEM UNDER HIGH PRESSURE TORSION

E.A. Pershina<sup>1</sup>, G.E Abrosimova<sup>1</sup>, A.S. Aronin<sup>1</sup>, D.V. Matveev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

 $Al_{90}Y_{10}$  amorphous alloy was studied regarding as a model system. The aim was to compare Al diffusion coefficient in nondeformed and deformed areas to determine whether the increase of free volume during the deformation is sufficient to ensure Al nanocrystals formation. Assuming that no heating occurred during SPD, effective diffusion coefficient of the deformed alloy was determined. This value is lower than that required for the crystal formation. It was suggested that precipitation during the SPD-process is caused both by structural changes of the matrix and temperature increase. According this the temperature during the deformation of  $Al_{90}Y_{10}$  was increased locally up to  $300^{0}$ C.

Key words: Al-based amorphous alloys, deformation, nanocrystallization, diffusion coefficient.

Бинарный аморфный сплав Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> исследовался в данной работе в качестве модельной системы. Целью работы было сравнить коэффициенты диффузии Al в деформированных и недеформированных областях материала, чтобы установить, достаточно увеличения свободного объема. ЛИ происходящего процесса деформации, формирования за счет ДЛЯ

нанокристаллов Al. Предполагая, что в процессе деформации не происходит разогрева материала, мы определили эффективный коэффициент диффузии в сплаве Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> после деформации. Полученное значение оказалось ниже, чем необходимое для образования наблюдаемых в эксперименте нанокристаллов. На основании проведенных расчетов выдвинуто предположение, что выделение нанокристаллов в процессе деформации обусловлено как изменением структуры аморфной матрицы, так и повышением температуры материала. Величина данного разогрева для аморфного сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> составила около 300<sup>0</sup>C.

Ключевые слова: аморфные сплавы на основы на основе Al, деформация, нанокристаллизация, коэффициент диффузии.

# Кинетика кристаллизации сплава системы Al-Y под действием деформации

Системы аморфных сплавов Al-RE и Al-Ni(Fe)-RE (RE - редкоземельный элемент) широко известны благодаря высоким показателям механических характеристик при малом удельном весе. Сочетание в таких материалах аморфной и нанокристаллической фаз позволяет заметно повысить их механические свойства, что значительно расширяет круг применения данных материалов.

В последнее время в качестве метода создания такой структуры, в том числе и в сплавах на основе Al, широко применяется интенсивная пластическая деформация (ИПД). Основное преимущество ИПД состоит в том, что данный метод позволяет получить нанокристаллическую структуру в тех материалах, в которых ее не удается получить управляемой кристаллизацией.

Вместе с тем вопрос о механизме кристаллизации аморфных сплавов в результате пластической деформации до сих пор остается предметом спора. В частности не установлено, что является главной причиной зарождения и роста кристаллов в деформируемом материале: локальное возрастание температуры

сплаваили же значительное изменение свободного объема материала при деформации.

В данной работе в качестве модельной системы был взят двойной аморфный сплав  $Al_{90}Y_{10}$ . Целью исследования было сравнение коэффициента диффузии Al в деформированных и недеформированных областях исследуемого материала и, тем самым, определить, достаточно ли произошедшего за счет деформации увеличения свободного объема для того, чтобы обеспечить процессы зарождения и роста нанокристаллов Al.

Используя дифференциальную сканирующую калориметрию и метод Киссинджера были получены значения энергии активации исходного аморфного сплава Al90Y10. Одновременно с этим, анализ структуры сплава после ИПД методом кручения под давлением позволили оценить энергию активации кристаллизации деформированной матрицы. Учитывая разницу в этих значенияхи предполагая, что разогрева при деформации нет, определен эффективный коэффициент диффузии при деформации двойного сплава Al90Y10. Полученное значение ниже, чем необходимое для образования наблюдаемых в эксперименте нанокристаллов.Предположено, что выделение нанокристаллов в процессе деформации обусловлено как изменением структуры аморфной матрицы, так и повышением температуры материала. Величина этого разогрева для исследуемого сплава Al90Y10 составила около 300<sup>0</sup>C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 14-42-03566, 16-03-00505, 16-32-00786).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НИОБИЯ, ТИТАНА И МОЛИБДЕНА НА СПЛАВ SM<sub>2</sub>FE<sub>17</sub>, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕХАНИЧЕСКИМ ЛЕГИРОВАНИЕМ

Попович А. А., Разумов Н. Г., Веревкин А. С.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Аннотация: В работе представлены результаты исследований влияния комплексного легирования сплава  $Sm_2Fe_{17}$  титаном, молибденом и ниобием на температуру Кюри (T<sub>c</sub>) и магнитные свойства. Показано, что легирование сплава  $Sm_2Fe_{17}$  титаном, молибденом и ниобием приводят к увеличению параметра решетки и объема элементарной ячейки без изменения симметрии решетки. Установлено, что комплексное легирование повышает температуру Кюри со 139 °C (у исходного сплава) до 206 °C. При измерении гистерезисных свойств сплавов на основе  $Sm_2Fe_{17}$ , полученных механическим легированием, установлено, что легирование титаном, молибденом и ниобием приводит к уширению петли гистерезиса.

Ключевые слова: Механическое легирование, магнитные материалы, магнетизм, Sm-Fe, температура Кюри.

# Effect of Nb, Ti and Mo additions to Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> obtained by mechanical alloying

Anatoly A. Popovich, Nikolay G. Razumov, Aleksandr S. Verevkin Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University Russia, 195251, St.Petersburg, Polytechnicheskaya, 29 **Abstract:** This work presents the results of a investigation of the complex alloying influence of titanium, molybdenum and niobium on the Curie Temperature,  $T_c$ , and magnetism of  $Sm_2Fe_{17}$  alloy. It is shown, that the alloying of  $Sm_2Fe_{17}$  alloy by Ti, Mo and Nb leads to an increase in the lattice parameter and size of lattice cell without changing the symmetry of the lattice. It is found that complex alloying increases the Curie temperature from 139 °C (initial alloy) to 206 °C. By measurement of the alloy's hysteresis properties, it is found that alloying with titanium, molybdenum and niobium leads to the widening of the hysteresis loop.

**Keywords:** Mechanical alloying, magnetic material, magnetism, Sm-Fe system, Curie temperature.

В одних из первых работ по легированию соединение Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> ниобием Sinan et al. [1, 2] показали влияние содержание Nb на фазовый состав, параметр решетки и температуру Кюри соединения. В работе [3] удалось получить сплав Sm-Fe-Nb с температурой Кюри 230 °C, также отмечено увеличение магнитных характеристик. Показано, что максимальную температуру Кюри 170 °C имеет сплав Sm<sub>10.2</sub>Fe<sub>85.8</sub>Nb<sub>4</sub>. В работе [4] показано, что в соединении Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Nb<sub>x</sub> при x = 0,5 - 1 происходит повышение коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, но при превышении x = 2 магнитные характеристики ухудшаются. Saito et al. в своих работах [5, 6] исследовал систему Sm-Fe-Ti. Он показал, что легированием титана возможно увеличить температуру Кюри исходного соединения Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> до 240 °C. Коэрцитивная сила при этом возрастает до 30 kA/m, а за счет дополнительной термообработки до 240 kA/m.

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных изучению влияния легирования на магнитные свойства сплава Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, эти соединения до сих пор остаются недостаточно исследованными, хотя и крайне интересными объектами для физики магнитных явлений и техники. В связи с этим, представляет интерес исследовать влияние комплексного легирования

сплава Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> титаном, молибденом и ниобием на температуру Кюри (T<sub>c</sub>) и их магнитные свойства.

Сплавы на основе систем Sm-Fe-Nb-Ti и Sm-Fe-Nb-Mo различных композиций ( $Sm_2Fe_{16}Nb_{0.5}Ti_{0.5}$ ,  $Sm_2Fe_{15.7}Nb_{0.8}Ti_{0.5}$ ,  $Sm_2Fe_{15.5}NbTi_{0.5}$ ,  $Sm_2Fe_{16}Nb_{0.5}Mo_{0.5}$ ,  $Sm_2Fe_{15.7}Nb_{0.8}Mo_{0.5}$ ,  $Sm_2Fe_{15.5}NbMo_{0.5}$ ) были получены механическим легированием порошков исходных компонентов в планетарной мельнице Pulverisette 4 по методике описанной в работе [7].

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых порошков (рис. 1) показали, что основной фазовой составляющей в образце является фаза с кристаллической решеткой соответствующей типу Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> с небольшим содержанием α-Fe, оксида самария, SmFe<sub>3</sub> и NbFe<sub>2</sub>.



Рис. 1. Изменение фазового состава сплавов на основе систем: a)Sm-Fe-Nb-Ti, б) Sm-Fe-Nb-Mo

Образование оксида самария, скорее всего, вызвано окислением самария в процессе подготовки исходной порошковой композиции или в процессе механолегирования из-за использования недостаточно чистого газа. Наличие  $\alpha$ -Fe и SmFe<sub>3</sub> свидетельствует о том, что химическая реакция образования Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> прошла в неполном объеме, вследствие образования интерметаллида NbFe<sub>2</sub>. Установлено, что при введении легирующих элементов в соединение Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> происходит уширение и одновременное смещение пиков на дифрактограмме, принадлежащих кристаллической решетке Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>-типа, что вызвано изменением параметра кристаллической решетки при внедрении в нее легирующих элементов.

В ходе исследований Температуры Кюри ( $T_C$ ) было установлено, дополнительное легирование исходного образца  $Sm_2Fe_{17}$  титаном, молибденом и ниобием приводит к повышению температуры Кюри со 139 °C (у исходного сплава) до 206 °C (табл. 2). Определение магнитных характеристик проводили исходя из параметров петли гистерезиса, результаты измерения которых приведены в табл. 2.



Рис. 2. Петли гистерезиса сплавов систем Sm-Fe-Nb-Ti и Sm-Fe-Nb-Mo, полученных механическим легированием

Судя по всему, в образцах присутствует фракция с полем анизотропии превышающим 2.2 Тл, поэтому петли получились несимметричными. По этой же причине значения намагниченности для прямого и обратного хода не совпадают. Введение Nb, Ti и Mo приводит к уширению петли гистерезиса, а

значит росту остаточной магнитной индукции и коэрцитивной силы. Смещение петель гистерезиса как в вертикальном так и в горизонтальном направлении может быть обусловлено наличием антиферромагнитной фазы из-за чего возникает обменное смещение.

Табл. 2. Магнитные характеристики и температура Кюри сплавов на основе систем Sm-Fe-Nb-Ti и Sm-Fe-Nb-Mo, полученных механическим легированием

№ п/п	Образец	T <sub>C</sub> , ℃	Нс	Br	(BH) <sub>max</sub>
			kA/m	Т	кДж/м <sup>3</sup>
1	Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	139	28.1	0.09	0.862
2	$Sm_2Fe_{16}Nb_{0.5}Ti_{0.5}$	166.6	79.6	0.15	3.024
3	$Sm_2Fe_{15.7}Nb_{0.8}Ti_{0.5}$	149.3	62.8	0.16	2.840
4	Sm <sub>2</sub> Fe <sub>15.5</sub> NbTi <sub>0.5</sub>	206.4	57.4	0.12	2.916
5	$Sm_2Fe_{16}Nb_{0.5}Mo_{0.5}$	187.5	68.5	0.14	3.091
6	Sm <sub>2</sub> Fe <sub>15.7</sub> Nb <sub>0.8</sub> Mo <sub>0.5</sub>	180	52.1	0.11	2.754
7	$Sm_2Fe_{15.5}NbMo_{0.5}$	184	38.7	0.09	3.852

#### Выводы

В ходе работы было исследовано влияние комплексного легирования сплава  $Sm_2Fe_{17}$  титаном, молибденом и ниобием на температуру Кюри ( $T_c$ ) и магнитные свойства. Легирование сплава  $Sm_2Fe_{17}$  титаном, молибденом и ниобием приводят к увеличению параметра решетки и объема элементарной ячейки без изменения симметрии решетки. Показано, что комплексное легирование титаном, молибденом и ниобием повышает температуру Кюри со 139 °C (у исходного сплава) до 206 °C. При измерении гистерезисных свойств сплавов на основе  $Sm_2Fe_{17}$ , полученных механическим легированием, установлено, что легирование титаном, молибденом и ниобием и ниобием приводит к увеличению легирование титаном и решетки и объема элементарной со 139 °C (у исходного сплава) до 206 °C. При измерении гистерезисных свойств сплавов на основе  $Sm_2Fe_{17}$ , полученных механическим легированием, установлено, что легирование титаном, молибденом и ниобием и ниобием приводит к уширению петли гистерезиса.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57814X0087).

## Литература

1. Sinan S.A., Edgley D.S., Harris I.R. Effect of additions of Nb to  $Sm_2Fe_{17}$ -based cast alloys // Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol.226, pp. 170-173.

2. Gutfleisch O., Clarke J.C., Neiva A.C., Sinan S.A., Harris I.R. Studies of HDDR processes in Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, Sm<sub>10.2</sub>Fe<sub>85.8</sub>Nb<sub>4</sub> and Sm<sub>9.5</sub>Fe<sub>80.5</sub>Nb<sub>10</sub> alloys // Journal of Alloys and Compounds. 1996. Vol.233, pp. 216-224.

3. Moukarika A., Papaefthymiou V., et al. X-ray and Mössbauer studies of Sm-Fe-Nb(Zr) (2:17:2) alloys and their nitrides // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1996, Vol.163, pp. 109-116.

4. Sun J., Cui C., Zhang Y., Li L., Gao J., Liu Y. Structural and magnetic properties of  $Sm_2Fe_{17-x}Nb_x$  (x = 0-4) alloys prepared by HDDR processes and their nitrides // Rare metals. 2006. Vol.25(2), p. 129.

5. Saito T., Kamagata Y. Synthesis and magnetic properties of Sm<sub>3</sub>(Fe, Ti)<sub>29</sub> compound // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol.454, pp. 210-213.

6. Saito T., Miyoshi H., Nishio-Hamane D. Magnetic properties of Sm-Fe-Ti nanocomposite magnets with a ThMn<sub>12</sub> structure // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol.519, pp. 144-148.

7. Popovich A.A., Verevkin A.S., et al. Research of the effect of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> alloying with titanium and molybdenum on magnetic properties // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol.11(3), pp. 1745-1749.

## УДК 621.762, 691.714

# СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

А.А.Попович, В.Ш.Суфияров, Е.В.Борисов, И.А.Полозов, А.В.Орлов

#### Сведения об авторах:

Попович Анатолий Анатольевич – докт. техн. наук, профессор, директор Института металлургии, машиностроения и транспорта СПбПУ (195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29), e-mail: popovicha@mail.ru, тел.: +7 (812) 552 66 23;

Суфияров Вадим Шамилевич – к.т.н., вед. научн. сотрудник НИЛ «Функциональные материалы» СПбПУ, e-mail: vadim.spbstu@yandex.ru, тел.: + 7 (905) 2267615;

Борисов Евгений Владиславович – аспирант кафедры ТИМ, научный сотрудник НИЛ «Функциональные материалы» СПбПУ, e-mail: evgenii.borisov@icloud.com;

Полозов Игорь Анатольевич – студент кафедры ТИМ, инженер НИЛ «Функциональные материалы» СПбПУ, e-mail: igor.polozov@gmail.com;

Орлов Алексей Валерьевич – аспирант кафедры «Автоматы», инженер НИЛ «Функциональные материалы» СПбПУ, e-mail: orlov\_alexey88@mail.ru.

#### Аннотация

Аддитивные технологии на текущий момент являются одним из развивающихся направлений цифровых динамично производственных технологий. Одна из наиболее распространенных аддитивных технологий является селективное лазерное плавление, данная технология позволяет изготавливать изделия сложной геометрии из металлов и сплавов. В данной работе рассматривается селективное лазерное плавления нержавеющей стали 316L. Представлены результаты исследования исходного материала, порошка нержавеющей стали марки 316L. Проведены измерения относительной плотности компактных образцов металлографическим методом, которые показали, что с помощью технологии селективного лазерного плавления возможно изготовление изделий с плотностью близкой к 100%. Исследования образцов показали, микроструктуры ЧТО ввиду высоких скоростей кристаллизации в процессе селективного лазерного плавления, образуется

высокодисперсная микроструктура. Испытания образцов на разрыв демонстрируют высокие механические характеристики компактного материала до и после термической обработки. На примере изготовления турбинного колеса показана возможность изготовления сложнопрофильных деталей по технологии селективного лазерного плавления.

## Ключевые слова

Аддитивные технологии, селективное лазерное плавление, порошковая металлургия, нержавеющая сталь, турбинное колесо.

# Name of article:

# SELECTIVE LASER MELTING OF STAINLESS STEEL

#### Authors:

A.A. Popovich – Dr. Sci. (Tech) Professor, Department of Material Science and Technology, Peter the Great St. Petersburg University (SPbPU) (195251, St. Petersburg, Polytechnicheskaya, 29), Director of Institute of Metallurgy, Mechanical Engineering and Transport SPbPU, email: <u>popovicha@mail.ru</u>, Phone: +7 (812) 552 66 23;

V.Sh. Sufiiarov – Ph.D., Leading researcher, Research Laboratory «Functional Materials» SPbPU email: <u>vadim.spbstu@yandex.ru</u>, Phone.: + 7 (905) 2267615;

E.V. Borisov– Ph.D. student, Department of Material Science and Technology, SPbPU, Researcher, Research Laboratory «Functional Materials» SPbPU, email: <u>evgenii.borisov@icloud.com</u>;

I.A. Polozov – Student, Department of Material Science and Technology, SPbPU, Engineer, Research Laboratory «Functional Materials» SPbPU, email: <u>igor.polozov@gmail.com</u>;

A.V. Orlov – Ph.D. student, Department of Automated Machines, SPbPU, Engineer, Research Laboratory «Functional Materials» SPbPU, email: orlov\_alexey88@mail.ru

# Abstract

Currently, additive technologies are one of the fastest developing direction of digital production technologies. One of the most common additive technology is selective laser melting, this technology allows to produce complex geometry parts from metals and alloys. In this paper selective laser melting of 316L stainless steel is reviewed. It is presented results of investigation of initial material, 316L stainless steel powder. Carried out measurements of relative density of compact specimens by metallographic method showed that it is possible to reach density close to 100% with selective laser melting. Studies of the microstructure of samples showed that due to the high crystallization velocity during the selective laser melting, it is formed high-dispersed microstructure. Tensile tests showed high mechanical characteristics of compact material before and after heat treatment. As example of possibility of manufacturing complex-shape parts by selective laser melting, it is showed manufacture of a turbine wheel.

**Key words:** additive manufacturing, selective laser melting, 3D printing, powder metallurgy, stainless steel, turbine wheel.

Аддитивные технологии, предполагающие изготовление физических моделей, инструментов, функциональных деталей напрямую из CAD-моделей, последнее время получили широкое развитие [1]. Одна из самых В распространённой аддитивной технологией является селективное лазерное плавление (СЛП), данная технология использует энергию сфокусированного лазерного излучения для расплавления частиц порошкового материала с последующим их затвердеванием и формированием твердофазной структуры. Селективное лазерное плавление наиболее востребовано при изготовлении изделий сложной геометрии с тонкими стенками, внутренними каналами производство охлаждения, ячеистыми конструкциями, которых традиционными методами является сложной или неосуществимой задачей.

Для изготовления компактных образцов использовалась установка селективного лазерного плавления SLM 280HL производства компании SLM Solutions GmbH, детальное описание базовых принципов работы установки представлены в работах авторов [2-4]. В качестве исходного материала использовали порошок стали марки 316L, полученный газовой атомизацией расплава и предоставленный компанией-производителем установки СЛП. Стали являются перспективным классом материалов для применения в селективном лазерном плавлении [5, 6] и могут быть использованы для изготовления сложнопрофильного инструмента, штампов с внутренними
каналами охлаждения, теплообменников, крыльчаток, элементов насосов высокого давления и др.

В работе проводились испытания для определения механических характеристик, испытывались образцы до и после термической обработки, термическую обработку проводили по режиму: нагрев до 1100 °C, выдержка 20 мин, закалка в воду. Данный вид термической обработки позволяет осуществить гомогенизацию, а также снять напряжения, возникающие в процессе селективного лазерного плавления. Исследования микроструктуры подготовленных микрошлифах, В качестве травителя проводили на соляной кислот, использовался раствор азотной И разбавленный В дистиллированной воде.

На рис.1 представлены изображения частиц порошка полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), частицы характеризуются округлой формой, поверхность покрыта большим количеством малых частиц-сателлитов, которые являются результатом столкновения затвердевших капель с каплями меньшего размера в процессе изготовления порошка.





Рисунок 1 – СЭМ-изображения частиц порошка стали 316L при разных увеличениях

Измерение гранулометрического состава порошка проводилось методом лазерной дифракции и показало, что средний размер частиц составляет 22,4 мкм, при этом 90% порошка имеет размер меньше 41 мкм, а 10% больше 11,4 мкм, таким образом размер 80% частиц находится в интервале 11-41 мкм.

Для исследования плотности, микроструктуры, химического и фазового состава, установления механических характеристик были изготовлены образцы. Определение химического состава производили на установке

оптико-эмиссионного спектрального анализа Foundry-Master, в табл.1 представлены результаты измерения.

	C	Mn	Р	S	Si	Cr	Ni	Mo	Fe
СЛП образец	0,01	1,20	0,007	0,016	0,342	16,4	12,0	2,48	Ост.
ASTM A240 [7]	<0,03	<2,00	<0,045	<0,03	<0,75	16,00- 18,00	10,00- 14,00	2,00- 3,00	Ост.

Таблица 1 – Результаты измерения химического состава (% масс.)

Сопоставление результатов измерения с марочным составом показывает, что химический состав компактного СЛП образца удовлетворяет марке нержавеющей стали 316L.

Исследование фазового состава компактных образцов рентгеноструктурным анализом показало, что материал на 100% состоит из аустенита.

Для оценки плотности, образец запрессовали в пластмассу и изготовили микрошлиф, который исследовали без травления. Панорамные изображения полученные с помощью программы Thixomet представлены на рис.2.





Рисунок 2. Панорамные изображения микрошлифов в поперечном (*a*) и продольном (*б*) сечении

Измерения показали, что плотность образцов составляет >99,5%.

Для исследования микроструктуры произвели травление микрошлифов (рис.3).





Рисунок 2. Микроструктура СЛП образцов из стали 316L до (*a*, *б*) и после термической обработки (*в*)

На микрошлифах при небольшом увеличении видны дугообразные линии, которые показывают поперечное сечение застывших микрованн расплава (рис. 2 *a* и *б*). Микроструктура застывших микрованн ячеистая, с субмикронным размером ячеек. После термической обработки ячеистая структура не различима, но более отчетливо видна зеренная микроструктура (рис.2, *в*).

Результаты испытаний на разрыв представлены в табл.2.

Образец	Предел	Предел	Относительное	
	текучести,	прочности,	удлинение, %	
	МПа	МПа		
СЛП образец	427	631	56	
СЛП образец после термической обработки	368	603	74,8	
Прокат [7]	≥170	≥485	≥40	

Таблица 2 – Результаты испытаний на разрыв СЛП образцов из стали 316L

У образца после термообработки наблюдается большее относительное удлинение, но меньшие значения прочности. Механические характеристики образцов, изготовленных по технологии СЛП, выше соответствующих

требований к материалу полученного пластической обработкой, что связано с образованием высокодисперсной микроструктуры в процессе селективного лазерного плавления [8].

На рис.3 представлена фотография турбинного колеса, изготовленного по технологии селективного лазерного плавления.



Рисунок 3. Турбинное колесо, изготовленное селективным лазерным плавлением из нержавеющей стали марки 316L.

Таким образцом, показано, что с помощью технологии СЛП возможно изготовление изделий с высокими механическими характеристиками. Продемонстрирована возможность изготовления сложнопрофильных изделий из нержавеющей стали марки 316L по технологии СЛП.

### Список литературы:

1. Зленко М., Попович А.А., Мутылина И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 222 с.

2. Popovich A.A., Sufiiarov V.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A. Selective laser melting of heat-resistant Ni-based alloy // Non-ferrous metals, 2015, №1 (38), P. 32-35.

3. Popovich A.A., Sufiiarov V.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A. Selective laser melting of Ti-6Al-4V for gas turbine components manufacturing // Non-ferrous Metals, 2015, №2 (39), P.21-24

4. Popovich A.A., Sufiiarov V.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A. Microstructure and Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Manufactured by SLM // Key Engineering Materials. 2015. Vols 651-653. P. 677-682.

5. Holzweissig, M. J., Taube, A., Brenne, F., Schaper, M., & Niendorf, T. (2015). Microstructural Characterization and Mechanical Performance of Hot Work

Tool Steel Processed by Selective Laser Melting. Metallurgical and Materials Transactions B, *46*(2), P. 545–549. doi:10.1007/s11663-014-0267-9

6. Averyanova, M., Cicala, E., Bertrand, P., & Grevey, D. (2012). Experimental design approach to optimize selective laser melting of martensitic 17-4 PH powder: part I – single laser tracks and first layer. Rapid Prototyping Journal, 18(1), P. 28–37. doi:10.1108/13552541211193476

7. ASTM A240 – Standard Specification for Heat-Resisting Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels

8. Yadroitsev I. и др. Energy input effect on morphology and microstructure of selective laser melting single track from metallic powder. // Journal of Materials Processing Technology. 2013. No 213. P. 606–613.].

УДК 621.762, 691.735

# СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ ЖАРОПРОЧНОГО МЕДНОГО СПЛАВА

А.А.Попович, В.Ш.Суфияров, Е.В.Борисов, И.А.Полозов, Д.В.Масайло Сведения об авторах:

Попович Анатолий Анатольевич – докт. техн. наук, профессор, директор Института металлургии, машиностроения и транспорта СПбПУ (195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29), e-mail: popovicha@mail.ru, тел.: +7 (812) 552 66 23;

Суфияров Вадим Шамилевич – к.т.н., вед. научн. сотрудник НИЛ «Функциональные материалы» СПбПУ, e-mail: vadim.spbstu@yandex.ru, тел.: + 7 (905) 2267615;

Борисов Евгений Владиславович – аспирант кафедры ТИМ, научный сотрудник НИЛ «Функциональные материалы» СПбПУ, e-mail: evgenii.borisov@icloud.com;

Полозов Игорь Анатольевич – студент кафедры ТИМ, инженер НИЛ «Функциональные материалы» СПбПУ, e-mail: <u>igor.polozov@gmail.com</u>; Масайло Дмитрий Валерьевич – аспирант кафедры ТИМ, ведущий инженер НИЛ «Функциональные материалы» СПбПУ, e-mail: dmasaylo@gmail.com.

#### Аннотация

Аддитивные технологии являются способом изготовления изделий различной формы по данным компьютерной модели путем послойного добавления материала. Аддитивное производство изделий из металлов и их сплавов представляет большой интерес для многих высокотехнологичных отраслей промышленности, в том числе для медицины, авиации и космической индустрии. На сегодняшний день одной из наиболее распространенных и перспективных технологий для получения металлических деталей путем послойного синтеза является метод селективного лазерного плавления (СЛП) порошков. В данной работе представлены результаты исследования процесса СЛП порошка жаропрочного медного сплава БрХЦрТ В. Приведены результаты измерения относительной плотности компактного материала после СЛП. Было показано, что с помощью технологии СЛП из сплава БрХЦрТ В возможно изготовление изделий с относительной плотностью близкой к 100%. Исследованная микроструктура образцов, изготовленных методов СЛП, состоит из зерен вытянутой формы, ориентация которых обусловлена направлением теплоотвода во время процесса СЛП и совпадает с направлением построения образцов. Прикладное применение селективного лазерного плавления порошка жаропрочного медного сплава БрХЦрТ В показано на примере изготовления элемента теплообменного устройства с внутренними каналами охлаждения.

Ключевые слова: аддитивные технологии, селективное лазерное плавление, 3Д печать, порошковая металлургия, медный сплав, бронза, теплообменное устройство.

#### Name of article:

#### SELECTIVE LASER MELTING OF HEAT-RESISTANT COPPER ALLOY

#### Authors:

A.A. Popovich – Dr. Sci. (Tech) Professor, Department of Material Science and Technology, Peter the Great St. Petersburg University (SPbPU) (195251, St. Petersburg, Polytechnicheskaya, 29), Director of Institute of Metallurgy, Mechanical Engineering and Transport SPbPU, email: <u>popovicha@mail.ru</u>, Phone: +7 (812) 552 66 23;

V.Sh. Sufiiarov – Ph.D., Leading researcher, Research Laboratory «Functional Materials» SPbPU email: <u>vadim.spbstu@yandex.ru</u>, Phone.: + 7 (905) 2267615;

E.V. Borisov– Ph.D. student, Department of Material Science and Technology, SPbPU, Researcher, Research Laboratory «Functional Materials» SPbPU, email: <u>evgenii.borisov@icloud.com</u>;

I.A. Polozov – Student, Department of Material Science and Technology, SPbPU, Engineer, Research Laboratory «Functional Materials» SPbPU, email: <u>igor.polozov@gmail.com</u>;

D.V. Masaylo – Ph.D. student, Department of Material Science and Technology, SPbPU, Leading Engineer, Research Laboratory «Functional Materials» SPbPU, email: dmasaylo@gmail.com

#### Abstract

Additive manufacturing is a group of technologies for producing parts of different shapes from CAD-file by adding materials layer by layer. 3D printing of metal parts is of the utmost interest for many high-technology manufacturing sectors including aviation and aerospace industry. Nowadays one of the most advanced and promising techniques for making metal products by additive manufacturing is selective laser melting (SLM) of metal powders. Results of the research of SLM process with copper alloy powder are presented. Measurements of relative density after SLM have made. It was shown that using SLM technology it is possible to manufacture parts with relative density close to 100% from copper-based alloy powder. The microstructure of the produced specimens consists of grains elongated

along direction of heat-dissipation during SLM process and coincides with the build direction. Application of selective laser melting of copper alloy powder has been demonstrated by the possibility of manufacturing complex-shaped segments of heat exchangers with inner cooling channels.

**Key words:** additive manufacturing, selective laser melting, 3D printing, powder metallurgy, copper alloy, bronze, heat exchanger.

Аддитивные технологии (АТ) – обобщенное название технологий, предполагающих изготовление изделия по данным цифровой модели (или САД-модели) методом послойного добавления материала [1]. Интерес к аддитивным технологиям, «непосредственному выращиванию» металлических изделий, В качестве альтернативы традиционным технологическим методам для производства товарной продукции возник в космической индустрии и энергетическом машиностроении. авиации, Мотивацией является экономическая целесообразность и большая свобода при проектировании геометрии изделий. Аддитивные технологии в ряде случаев оказываются менее дорогостоящими, чем традиционные технологии, а также предлагают новые возможности при производстве изделий. Например, возможно изготовление деталей или пресс- форм сложной формы, с каналами охлаждения произвольной конфигурации, что невозможно сделать при обычных методах механообработки [2].

Одной из наиболее распространенных и перспективных технологий для получения металлических деталей С помощью AT является метод (СЛП) [3]. селективного лазерного плавления Пошагово технология построения выглядит следующим образом: сначала трехмерная компьютерная модель при помощи специального программного обеспечения разбивается на слои заданной толщины. Далее на основную платформу наносится слой порошка при помощи специального подвижного блока. Затем лазерный луч сканирует поверхность по траектории в соответствии с созданным ранее слоем

модели. Этот процесс повторяется от слоя к слою до тех пор, пока изделие не будет построено полностью [4-6].

Медь и медные сплавы имеют высокую электро- и теплопроводность и широко используются в различных отраслях промышленности. Сплавы системы Cu-Cr-Zr-Ti широко используются для изготовления компонентов теплообменных устройств, работающих в условиях большой разницы давлений, благодаря их высокой теплопроводности и механических свойств [7]. Сплавы Cu-Cr обладают хорошей комбинацией прочности и проводимости вследствие образования когерентных выделений и низкой растворимости хрома при комнатной температуре, небольшие добавки Zr и Ti улучшают пластичность при повышенных температурах [7]. Получение изделий из меди методом СЛП затруднено вследствие ее низкого коэффициента поглощения лазерного излучения и высокой теплопроводности [8]. Поэтому для полного проплавления порошкового материала и его соединения с предыдущим слоем требуется большая плотность энергии.

В данной работе в качестве исходного материала был использован порошок жаропрочного медного сплава БрХЦрТ В (рис. 1), полученный плазменной атомизацией. Частицы порошка имеют сферическую форму, частицы с наростами-сателлитами не наблюдаются, имеется незначительное количество частиц округлой формы. Сферическая форма частиц является характерной для порошков, полученного с помощью технологии плазменной атомизации. Исходный порошок сплава БрХЦрТ В характеризуется следующим гранулометрическим составом:  $d_{10} = 12,5$  мкм,  $d_{50} = 31,2$  мкм,  $d_{90} = 60,9$  мкм. Используемый сплав имеет следующий химический состав (%, масс.): 0,4 % Cr, 0,04 % Zr, 0,025 % Ti, ост. – Cu).





Рисунок 1 – Изображения частиц порошка медного жаропрочного сплава БрХЦрТ В, полученные сканирующей электронной микроскопией:

(*a*) - увеличение х300, (б) - увеличение х2000

Для исследования пористости и относительной плотности компактных образцов, полученных СЛП порошка БрХЦрТ В, были изготовлены тестовые образцы с использованием различных значений технологических параметров процесса СЛП. На рис. 2 приведены изображения поверхности микрошлифов некоторых тестовых образцов, изготовленных методом СЛП порошка БрХЦрТ В по различным режимам для оценки плотности металлографическим методом (поры и другие несплошности материала имеют черный цвет, металл белый цвет). Приведены изображения поверхности В продольном (перпендикулярно платформе для построения) и поперечном (параллельно платформе для построения) направлениях. Путем варьирования значений основных параметров процесса СЛП были получены компактные образцы с плотностью 97,9% относительной по измерениям гидростатическим взвешиванием и 99,2% по измерениям металлографическим методом.



Рисунок 2. Изображения поверхности микрошлифов в продольном (*a*, *в*) и поперечном (*б*, *г*) направлениях образцов из порошка БрХЦрТ В, изготовленных селективным лазерным плавлением:

(а, в) – при мощности лазера 800 Вт; (б, г) – при мощности лазера 400 Вт.

Из изготовленных тестовых образцов были подготовлены микрошлифы для исследования микроструктуры материала. На рис. 3 представлена микроструктура образцов, полученных методом СЛП порошка БрХЦрТ В в поперечном и продольном направлениях после травления в водном растворе FeCl<sub>3</sub> при различных увеличениях.





*a*)

Рисунок 3. Фотографии микроструктуры образцов, изготовленных СЛП порошка БрХЦрТ В в продольном (*a*) и поперечном (*б*) направлении.

На фотографиях микроструктуры образцов после травления видны зерна вытянутой формы, ориентация которых обусловлена направлением теплоотвода во время процесса СЛП и совпадает с направлением построения образцов. Размер зерен варьируется от 30 до 250 мкм. На микроструктуре образца видны характерные линии, соответствующие границам отдельных слоев в местах их переплава. Также видны поры различных размеров.

Прикладное применение селективного лазерного плавления порошка жаропрочного медного сплава БрХЦрТ В показано на примере изготовления элементов теплообменного устройства с внутренними каналами охлаждения (рис. 4).





Рисунок 4. Элементы теплообменного устройства с внутренними каналами охлаждения, изготовленные СЛП из порошка БрХЦрТ В.

б)

Таким образцом, показано, что с помощью технологии СЛП из сплава БрХЦрТ В возможно изготовление изделий с высокой относительной плотностью, однако в компактном материале имеется некоторое количество микропор, наличие которых требует проведения дополнительной обработки для улучшения свойств изделий. На примере изготовления элементов теплообменного устройства с внутренними каналами охлаждения продемонстрирована возможность изготовления сложнопрофильных изделий из медного сплава БрХЦрТ В по технологии СЛП.

### Список литературы:

1. Зленко М., Попович А.А., Мутылина И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 222 с.

2. Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review // J. Mater. Eng. Perform. 2014. Vol. 23, № 6. P. 1917–1928.

3. Murr L. E. et al. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies //Journal of Materials Science & Technology. 2012. Vol. 28. №. 1. P. 1-14.

4. А.А.Попович, В.Ш.Суфияров, Е.В.Борисов, И.А.Полозов. Селективное лазерное плавление жаропрочного никелевого сплава // Цветные металлы, 2015, №1 (865), стр.79-84.

5. А.А.Попович, В.Ш.Суфияров, Е.В.Борисов, И.А.Полозов. Селективное лазерное плавление титанового сплава и изготовление заготовок деталей газотурбинных двигателей // Цветные металлы, 2015, №8 (872), стр.76-80.

6. Popovich A.A., Sufiiarov V.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A Microstructure and Mechanical Properties of Inconel 718 Produced by SLM and Subsequent Heat Treatment // Key Engineering Materials. 2015. Vols 651-653. P 665-670.

7. Krishna S.C. et al. Effect of Simulated Brazing Cycle on the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Cr-Zr-Ti Alloy // Mater. Sci. Forum. 2012. Vol. 710. P. 626–631.

8. Liu Z.H. et al. Interfacial characterization of SLM parts in multimaterial processing: Metallurgical diffusion between 316L stainless steel and C18400 copper alloy // Mater. Charact., Elsevier B.V., 2014. Vol. 94. P. 116–125.

## РОЛЬ ТПУ-ФАЗ В ОБЕСПЕЧЕНИИ ЖАРОСТОЙКОСТИ FE-CR-NI СПЛАВОВ

А.В. Пташник, С.Ю. Кондратьев, Г.П. Анастасиади, С.Н. Петров

Россия, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого; ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» им. И.В. Горынина»; petroprom2013@yandex.ru

The TCP phase's role in ensuring the heat resistance of Fe-Cr-Ni alloys A.V. PTASHNIK, S.Yu. KONDRAT`EV, G.P. ANASTASIADI, S.N. PETROV Russia, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University; FSUE Central Research Institute of Structural Materials "Prometey"; petroprom2013@yandex.ru

The kinetics of formation of the TCP phases in the structure of heat resistant as-cast Fe-Cr-Ni-C alloys during long high temperature exposure have been studied with the help of light and electron microscopy, electron microprobe and X-ray diffraction. During exposure for 1000 h at 1150 °C TCP phase with formula  $Cr_7Ni_5Si_3N_3FeNb$  is formed in the alloy. Formation and growth of the TCP phases with high silicon content in the alloy structure on the boundaries between niobium and chromium carbides (NbC and  $M_{23}C_6$ ) and matrix  $\gamma$ -phase provide a diffusion barrier for oxygen in oxidizing environment. This may promote increasing of the serviceability of the HP-series alloys under operating conditions in the petrochemical industry.

Окисление жаростойких сплавов при высокотемпературной эксплуатации в значительной степени определяет ресурс изготовленного из них оборудования [1-2]. В жаропрочных сплавах системы Fe-25Cr-35Ni-Si-Nb-С при высокотемпературной выдержке на воздухе и в контролируемой атмосфере, содержащей кислород, образуются сложные оксиды, включающие основные элементы химического состава сплава.

При этом структура самого сплава не устойчива и при высоких температурах склонна к собирательной рекристаллизации, образованию трещин и летучих соединений, вызывающих деструкцию структуры оксидов. Наличие в сплавах сильных карбидообразующих и нитридообразующих а также элементов (Si, элементов (Cr, Ti, Nb), Nb), образующих промежуточные интерметаллические фазы переменного состава с элементами основы (Fe, Ni, Cr), ведет к непрерывной трансформации их структуры. В процессе высокотемпературной выдержки в структуре сплавов непрерывно образуются и растворяются карбиды, карбонитриды и промежуточные интерметаллиды [3-5]. Интерметаллиды различного химического состава, имеющие общее название ТПУ-фазы, содержат значительно большее количество кремния и ниобия, чем их среднее содержание в сплавах, и обогащены азотом при его наличии. Поскольку структурная стабильность жаропрочных жаростойких сплавов определяет ресурс работы оборудования, изучение и анализ кинетики образования и растворения неравновесных ТПУфаз в них при высокотемпературной выдержке является актуальной задачей.

В работе выполнено электронномикроскопическое И рентгеноструктурное структуры исследование И фазового состава жаропрочного сплава Fe-25Cr-35Ni-0,4C в литом состоянии и после термической обработки. Термическую обработку проводили в электрической печи с точностью измерения температуры образца: ± 2°С по режиму: выдержка при 1150 °C длительностью 2-1000 ч с последующим охлаждением в воде.

В исходном литом состоянии структура сплава состоит из зерен матричной γ-фазы с выраженной дендритной ликвацией и карбидов хрома и ниобия, составляющих эвтектику (по границам дендритов), а также располагающихся в матрице в виде отдельных включений (рис. 1).

При длительной высокотемпературной выдержке в структуре сплава образуется интерметаллическая ТПУ-фаза с условной формулой Cr<sub>7</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>3</sub>FeNb, располагающаяся на границе карбида ниобия и γ-фазы, на границах карбида хрома и γ-фазы, а также изолированно – в γ-фазе (рис. 2).

Очевидно, что рост и растворение промежуточных карбидных и интерметаллических фаз определяются диффузионными процессами. Диффузия углерода (или азота) не лимитирует процесс при T = 1150 °C вследствие большого коэффициента диффузии D  $\approx 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Длина свободного пробега атомов углерода  $\delta_C$  за 1 ч при 1150 °C может быть определена по формуле:

$$\delta_{\rm C} = ({\rm D}_{\rm C} \cdot \tau)^{0.5} \approx (10^{-8} \cdot 3600)^{0.5} \approx 0.006 \text{ cm} = 60 \text{ }\mu\text{m},$$

где  $D_{C}$  – коэффициент диффузии углерода при 1150 °C (см<sup>2</sup>/с) и  $\tau$  – время (с). Диффузия металлических элементов – Cr, Ni, Si, Nb, по-видимому, может лимитировать процесс роста и растворения интерметаллических фаз при 1150 °C, поскольку длина пробега атомов за 100 ч  $\delta_{Me}$  < 6 µm – величина близкая к размеру частиц. Однако полученные экспериментальные данные показывают, что процессы образования и растворения интерметаллических фаз приоказывают, что процессы образования и растворения интерметаллических фаз прииходят в сплаве непрерывно. Эти процессы, по-видимому, не может лимитировать даже диффузия элементов замещения из-за длительного времени выдержки.







Рис. 2. Структура сплава после выдержки при 1150°С, 50 (а, б) и 100 (с, д) ч: а – объединение карбида ниобия (спектр 1) и карбида хрома (спектр 4) через образование промежуточной ТПУ-фазы (спектр 5); б – образование ТПУфазы (спектр 1) на границе карбида хрома и γ-фазы; в – образование и рост ТПУ-фазы (спектры 3, 5, 9) на границе карбида ниобия с γ-фазой и карбида хрома с γ-фазой; г – образование и растворение в матричной γ-фазе изолированной интерметаллической фазы Cr<sub>7</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>3</sub>FeNb

Поскольку в исходном литом состоянии в структуре сплава присутствуют три основные фазы, коренным образом отличающиеся по химическому составу (γ-фаза, карбид на основе хрома M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и карбид ниобия MC), кинетика роста ТПУ-фаз представляет собой сложный процесс. Анализ его должен включать, в том числе, и характеристики взаимного расположения первичных основных фаз, являющихся источниками основных элементов для ТПУ-фаз.

Анализ кинетики роста частиц ТПУ-фаз в структуре сплава при высокотемпературной выдержке и оценка влияния отдельных металлических элементов замещения на размер образующихся частиц ТПУ-фаз показали

следующее. Диффузия хрома не лимитирует процесс роста частиц ТПУ-фаз. Диффузия ниобия не может лимитировать процесс роста частиц на карбиде ниобия и незначительно влияет на рост частиц на карбиде хрома. Однако диффузия ниобия может существенно ограничить рост изолированных в фазе ТПУ-фаз из-за его малого содержания в у-фазе и низкого соотношения концентраций в матрице и ТПУ-фазе. Диффузия кремния, очевидно, существенным образом определяет рост частиц ТПУ-фаз.

В работах [6-7] показано, что степень окисления на воздухе карбида ниобия по сравнению с ТПУ-фазами значительно больше. Полученные в данной работе результаты позволяют предположить, что образование и рост в структуре сплава Fe-25Cr-35Ni-0,4C ТПУ-фаз с высоким содержанием кремния (по сравнению со средней концентрацией в сплаве) на границах карбидов ниобия NbC и хрома  $M_{23}C_6$  с матричной γ-фазой при длительной высокотемпературной выдержке в окислительной среде создает диффузионный барьер для кислорода. Это защищает упрочняющие карбидные фазы от окисления и обеспечивает сохранение их стабилизирующей функции в жаропрочных сплавах на основе системы Fe-Cr-Ni.

- 1. Garbiak M., Jasinski W., Piekarski B. Materials for Reformer Furnace Tubes. History of Evolution // Archives Of Foundry Engineering. 2011. V. 11. Spesial Issue 2. P. 47-52.
- 2.*Bonaccorsi L., Guglielmino E., Pino E., Servetto C., Sili A.* Damage analysis in Fe-Cr-Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnaces // Eng. Fail. Anal. 36 (2014) 65-74.
- 3.*Rudskoy A.I., Oryshchenko A.S., Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D.* Mechanisms and Kinetics of Phase Transformations in Refractory Alloy 45Kh26N33S2B2 in Long-Term High-Temperature Holds. Part 1 // Metal Science and Heat Treatment. May 2014. V. 56. № 1-2. P. 3-8. (DOI 10.1007/s11041-014-9692-2).
- 4.*Rudskoy A.I., Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Oryshchenko A.S., Fuks M.D.* Mechanism and Kinetics of Phase Transformations in Refractory Alloy 45Kh26N33S2B2 Under Long-Term High-Temperature Holds. Part 2 // Metal Science and Heat Treatment. July 2014. V. 56. № 3-4. P. 124-130. (DOI 10.1007/s11041-014-9717-x).
- 5.Rudskoy A.I., Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Oryshchenko A.S., Fuks M.D., Petrov S.N. Transformation of the Structure of Refractory Alloy 0.45C-26Cr-33Ni-2Si-2Nb During a Long-Term High-Temperature Hold // Metal Science and Heat Treatment. January 2014. V. 55. № 9-10. P. 517-525. (DOI 10.1007/s11041-014-9664-6).
- 6.Anastasiadi G.P., Kondrat'ev S.Yu., Rudskoy A.I. Selective High-Temperature Oxidation of Phases in a Cast Refractory Alloy of the 25Cr-35Ni-Si-Nb-C System // Metal Science and Heat Treatment. November 2014. V. 56. № 7-8. P. 403-408. (DOI 10.1007/s11041-014-9770-5).

7.Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Rudskoy A.I. Nanostructure Mechanism of Formation of Oxide Film in Heat-Resistant Fe-25Cr-35Ni Superalloys // Metal Science and Heat Treatment. – January 2015. – V. 56. – № 9-10. – P. 531-536. (DOI 10.1007/s11041-015-9794-5).

УДК 544.723:544.77.032.1:544.77

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ AG-AU В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ И ИХ АДСОРБЦИЯ НА ПЛАСТИНКАХ ИЗ МОНОКРЕМНИЯ

А.А. Ревина<sup>1</sup>, А.И. Пылинина<sup>2</sup>, Е.А. Софронова<sup>2</sup>, А.Н. Яценко<sup>2</sup>,

К. Ранабхат<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

Использован метод синтеза наночастиц (НЧ) металлов, который основан на реакции восстановления ионов В водно-органических обратно мицеллярных растворах (OMP) в присутствии молекул природного кверцетина, В восстановителя, антиоксиданта пигмента качестве И молекулярного кислорода. Изучено формирование стабильных НЧ Ag, НЧ Au и биметаллических НЧ Аи-Ад в обратно мицеллярных растворах. Изучена кинетика адсорбции НЧ на пластинках из монокремния по изменению спектров оптического поглощения за счет адсорбции НЧ металлов в течение заданного промежутка времени. Эффективность адсорбции НЧ металлов оценивали по увеличению интенсивности люминесценции кремниевых пластин после ИХ модифицирования моно-И биметаллическими наночастицами. Показана перспективность использования нанокомпозитов для фотовольтаических характеристик кремниевых пластин.

Предварительные функциональной данные по активности модифицированных более кремниевых пластин показали высокую фотоактивность после адсорбции поверхности пластин на ИХ биметаллических НЧ по сравнению с мононаночастицами и НЧ Аи, и НЧ Ag.

# ДЕФОРМАЦИОННОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

#### А.И Рудской., Г.Е.Коджаспиров

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

# NANOSTRUCTURING OF METALLIC MATERIALS BY PLASTIC DEFORMATION

#### A.I.Rudskoy, G.E.Kodzhaspirov

Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University

Развитие технологий обработки металлов давлением, позволяющих осуществлять большие пластические деформации, позволило в последние годы успешно использовать их для получения в металлических материалах с УМЗ структур с большой долей наноструктурной составляющей. К настоящему времени большинство результатов получено с использованием двух методов ИПД - кручения под высоким давлением и РКУ-прессования. Имеются также работы по получению нано- и субмикрокристаллических структур в ряде металлов и сплавов путем использования всесторонней ковки, РКУ-вытяжки и пакетной прокатки. К настоящему времени методы ИПД получили активное развитие как способы. предназначенные для получения УМЗ структур в массивных образцах из различных металлов и сплавов. Тем не менее, вопрос о получении массивных стальных заготовок большого размера и более однородных по микроструктуре остается весьма актуальным и требует дальнейших исследований проведения для создания промышленной технологии. Весьма эффективно используются различные схемы обработки (TMO) термомеханической при изготовления наноструктурированных алюминиевых и титановых сплавов, стального цилиндрических и др. изделий из стали, применяющихся в штрипса,

судостроении, транспортном машиностроении отраслях И дp. промышленности. Многократное увеличение прочности при приемлемой технологической пластичности достигнуто на стали типа IF, применяющейся автомобильного Применение при изготовлении листа. наноструктурированных металлических изделий за счет резкого повышения конструктивной прочности и др. функциональных характеристик позволяет существенно снизить металлоемкость и повысить долговечность изделий, в ряде случаев - снизить себестоимость изделий (например, за счет применения ТМО), а, в конечном счете, повысить технико-экономическую эффективность. Согласно особого аналитическим прогнозам внимания заслуживают перспективы применения таких материалов В автомобильной промышленности, изготовлении изделий для нефтегазового комплекса, в высокоскоростной формовке сложных деталей для новых автомобилей и самолетов и др. Масштабное использование этих материалов положительно скажется на развитии машиностроения за счет снижения металлоемкости изделий, повышения качества сварных конструкций и увеличения срока их службы, снижения стоимости, в том числе и за счет затрат на энергоносители и на легирование остродефицитными элементами.

Таким образом, в ближайшее время представляется возможным приступить к широкой коммерциализации УМЗ сталей в машиностроении, судостроении, топливно-энергетическом комплексе, промышленном строительстве. транспортном и энергомашиностроении, медицинских изделиях и других отраслях промышленности.

Ключевые слова: металлические материалы, деформация, наноструктурирование

Development of metals processing technologies metal forming, allowing to realize high plastic strains, has allowed in recent years successfully use such technique to obtain ultrafine-grained (UFG) structure in the metallic materials with a large share

of the nanostructured component. To the present time, most of the results was received using the two methods high pressure torsion (HPT) and equal-channel angular pressing (ECAP). There are also works on the production of nano - and submicrocrystalline structures in a number of metals and alloys by the use of multidirectional-forging, equal-channel angular-drawing and pack rolling. To nowdays the methods of intensive plastic deformation (IPD) have received an active development as technique to provide an UFG structures in bulk samples of various metals and alloys. However, the problem of production of massive steel billets with a large in size and more homogeneous microstructure remains actual and requires further research for the creation of industrial technology. It is very effective the various schemes of thermomechanical processing (TMP) in the production of UFG steel strip proposed for the manufacture of aluminum and titanium alloys, steel strips, cylindrical, etc. of steels used in shipbuilding, transport engineering, etc. industries. Multiple increase in strength with acceptable technological plasticity achieved on steel IF used in the manufacture of automotive sheet. The use of nanostructured metallic products due to the huge increase structural strength, etc. of the functional characteristics can significantly reduce the metal consumption and improve the durability of the products, in some cases - to reduce the cost of products (for example, through the use TMP), and, ultimately, improve technical and economic efficiency. According to analytical forecasts particularly noteworthy prospects of application of such materials in the automotive industry, the manufacturing of products for oil and gas industry, in high-speed molding of complicate parts for new vehicles and airplanes, etc. Large-scale use of these materials will have a positive impact on the development of mechanical engineering at the expense of reducing metal products, improve the quality of welded structures and increase their service life, reduce the cost, including at the expense of energy costs and scarce alloying elementsio

Thus, in the near future it is possible to proceed to commercialization UFG metallic materials with a nanostructured component in mechanical engineering, shipbuilding, fuel and energy complex, industrial construction. transport and

engineering industry, medical articles and other branches of industries.

Keywords: metallic materials, deformation, nanostructuring

## МАГНИТОУПРУГИЙ ЭФФЕКТ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ FE<sub>80-x</sub>CO<sub>x</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>

В.С. Севериков<sup>1</sup>, В.С.Игнахин<sup>1</sup>, А.М.Гришин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Петрозаводский государственный университет, 185910 Петрозоаводск, Республика Карелия, Россия

<sup>2</sup> KTH Royal Institute of Technology, SE-164 40 Stockholm-Kista, Sweden

Ключевые слова: металлические стекла, магнитоупругий эффект, датчики механических напряжений и деформации, магнитомягкие сплавы.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования обратного магнитострикционного (магнитоупругого) эффекта в новых перспективных аморфных сплавах (Fe,Co) $_{80}P_{14}B_6$  и выбранных для сравнения известных металлических стеклах  $Fe_{100-x}Co_x$ . Образцы В виде быстрозакаленных лент номинального состава  $Fe_{80-x}Co_xP_{14}B_6$  (x= 25, 32, 35 и 40) ат.%) были получены методом быстрой закалки из перегретого индукционным способом расплава заготовки на одиночном массивном медном диске. Полученные материалы являлись рентгено-аморфными. рентгеноструктурный анализ образцов выявил, что аморфная структура представляет собой суперпозицию двух основных фаз: *оцк* α-FeCo и тетрагональной (Fe,Co)<sub>3</sub>(P,B). Размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей составляет около 1.6 нм. Отжиг лент, как в изотермическом, так и в изохронном режиме, приводит к преимущественному росту тетрагональной фазы α-FeCo с размером кристаллитов 20-30 нм внутри аморфной металлической матрицы.

Для образцов в виде прямых лент длиной 50 см были сняты динамические петли магнитного гистерезиса на частотах от 20 до 600 Гц. Квазистатическая магнитная проницаемость dM/dHбыла рассчитана путем χ = дифференцирования начальной кривой намагничивания. Величина дифференциальной магнитной проницаемости была измерена по наклону частных петель гистерезиса, полученных при наложении слабого переменного и постоянного магнитных полей. Частотная зависимость потерь на гистерезис выражением  $P[BT/\kappa r] = 0.5 \times 10^{-2} f + 0.7 \times 10^{-4} f^2$  : первый описывается член,  $f[\Gamma_{II}],$ пропорциональный частоте представляет собой потери на

перемагничивание, второй – потери на вихревые токи в материале. Потери на гистерезис в режиме насыщения на частоте 60 Гц оцениваются в 0.55 Вт/кг, при этом максимальная относительная дифференциальная проницаемость образцов составляет около 110000.

Магнитоупругий эффект был исследован путем снятия набора предельных петель магнитного гистерезиса для Fe<sub>80-x</sub>Co<sub>x</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> лент под приложенной внешней механической нагрузкой. Вследствие большого значения магнитной проницаемости лент, наблюдалась деформация петель – текущие значения магнитного склонения 12.764°(Восточное) и магнитного наклонения 74.797° (Республика Карелия, г. Петрозаводск – широта 61° 46' 59"; долгота 34° 19' 59").

петель По результатам измерений магнитного гистерезиса при механическом напряжении от 0 до 120 МПа построен трехмерный график зависимостей  $M(H,\sigma)$ . Согласно принципу Ле Шателье  $\partial \lambda / \partial H = \partial M(H,\sigma) / \partial \sigma$ были определены производные константы магнитострикции по напряженности поля  $\partial \lambda / \partial H$ . Прямым интегрированием получена зависимость константы магнитострикции от магнитного поля *H* в диапазоне ±100 А/м. Полученные зависимости  $M(\sigma)$ , M(H) и  $\lambda(H)$  позволяют максимально полно охарактеризовать магнитные свойства интерметаллических магнитомягких стекол Fe<sub>80-x</sub>Co<sub>x</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> и подобрать оптимальный стехиометрический состав, при котором достигаются оптимальные функциональные свойства ЛЛЯ конкретных приложений.

## КВАНТОВЫЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОДАХ ВИСМУТА

Е. А. Седов и К. Ю. Арутюнов

Национальный Исследовательский Университет Высшая Школа Экономики, Московский Институт Электроники и Математики, Москва

Исследование квантовых размерных эффектов началось ещё в 1960ых годах. За это время были исследованы многие аспекты по данной тематике. Но, как в ранних, так и в поздних публикациях рассматриваются, как правило, двумерные наноструктуры, например, тонкие плёнки из висмута. В данной же статье предлагается ознакомиться с результатами исследования КРЭ в тонких висмутовых нанопроводах, исследование которых ранее не проводилось. В квазиодномерных висмутовых нанопроводах была обнаружена осциллирующая зависимость электрического сопротивления от их сечения. А также дальнейший переход образца из полупроводника в диэлектрик при достижении некоего размера. Теоретические расчёты находятся в хорошем соотношении с экспериментальными данными.

Ключевые слова: квантовый размерный эффект, квазиодномерные висмутовые нанопровода, нанотехнологии.

The study of quantum size effects began in 1960th years. During this time, many aspects of this subject have been investigated. In the early and later works are considered the usually two-dimensional nanostructures, such as thin films of bismuth. In this article we are going to talk about the results of QSE research in thin bismuth nanowires, the study of which has not been previously. We present that electronic resistance non-monotonously increases with reduction of effective diametr. And further sample transition from semiconductor to dielectric at certain size. The theoretical calculations are in good agreement with the experimental findings.

Keywords: quantum size effects, quasi-one-dimensional bismuth nanowares, nanotechnology.

В проводящем объекте, хотя бы одно из измерений которого сопоставимо с величиной волны де Бройля, можно наблюдать квантовые размерные эффекты (КРЭ). КРЭ могут проявляться в виде немонотонных зависимостей свойств материала от соответсвующего размера. Особенно хорошо эффект заметен в материалах с эффективной массой носителей заряда гораздо меньшей, чем масса покоя электрона. Поэтому для наблюдения КРЭ больше всего подходят полуметаллы, например, висмут, благодаря малой эффективной массе и небольшой энергии Ферми. Первые экспериментальные работы по исследованию КРЭ проводились на тонких плёнках висмута [1]. Тогда удалось показать чётко прослеживаемые осцилляции электрической проводимости, с дальнейшим переходом висмута в диэлектрик, но хорошего

соответствия с теорией так и не было достигнуто. В более поздних работах [2] удалось достичь удовлетворительного согласия теории и эксперимента и была разработана соответствующая теоретическая модель.

За последние десятилетия технический прогресс заметно продвинулся вперёд, и теперь есть возможность исследовать не только тонкие плёнки, но и различные одномерные наноструктуры, например, нанопровода [3]. Главной проблемой исследования КРЭ в висмуте является то, что энергетический спектр этого материала сильно анизотропен. Для экспериментального обнаружения КРЭ в квазиодномерной системе необходимо изготовить монокристаллический «нанопровод» с направлением протекания тока вдоль соответствующих кристаллографических осей с малой эффективной массой.

В ходе работы нами было исследовано несколько квазиодномерных висмутовых нанопроводов, и была обнаружена осциллирующая зависимость электрического сопротивления от сечения. При достижении эффективного диаметра нанопровода величины порядка 50 нм сопротивление резко возрастало, что может быть интерпретировано как квантово-размерный переход металл-диэлектрик [4]. Теоретические расчеты дают разумное согласие с экспериментом.

Работа была выполнена в рамках исследований научно-учебной группы "Физика низкоразмерных квантовых систем" при поддержке Программы академического Фонда Национального Исследовательского Университета Высшая Школа Экономики в 2016 году, грант № 16-05-0029.

#### Список литературы:

1. Ogrin Yu.V., Lutskii V.N., Elison M.I. Observation of quantum size effects in thin bismuth films. // JETP Letters. – 1966. – Vol. 3, iss. 3. – pp. 71-73.

2. Sandomirskii V.B. Quantum size effect in semimetal film. // Soviet Physics JETP. – 1967. – Vol. 25, N 1. – pp. 101-106.

3. Farhangfar S. Quantum size effects in one-dimensional semimetal. // Physical Review B. – 2006. – Vol. 74, iss. 20. – pp. 205318-1 – 205318-5. – doi: 10.1103/PhysRevB.74.205318.

4. Arutyunov K.Yu. Quantum size effects in metallic nanostructures. // ДОКЛАДЫ АН ВШ РФ, 2015, №. 3(28), стр. 7-16. Doi: 10.17212/1727-2769-2015-3-7-16.

#### УДК 621.77.014

# ДЕФОРМАЦИОННЫЙ СПОСОБ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Е. Сосенушкин, Е.Н. Сосенушкин, Е.А. Яновская

Евгений Николаевич Сосенушкин д.т.н., профессор кафедры «Системы пластического деформирования» ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН» г. Москва, Россия, sen@stankin.ru

Аннотация. Обсуждается технологический процесс выдавливания заготовок в параллельных каналах матрицы по вновь разработанной схеме. Методом верхней оценки построена математическая модель определения силовых и деформационных параметров нового технологического процесса.

Ключевые слова: угловое прессование, силовые и деформационные параметры, метод верхней оценки, математическая модель.

Известно множество способов интенсивного пластического деформирования (ИПД), в основе которых лежит схема равноканального углового прессования (РКУП) [1]. Наряду с кручением под высоким давлением [2], РКУП в настоящее время является одной из востребованных технологий получения объемных заготовок из конструкционных металлов с субмикрокристаллической (СМК) и наноструктурой (НС) [3].

Повышение потенциальной энергии твердого тела за счет деформационного фрагментирования структуры [4] ведет к увеличению уровня физико-механических свойств конструкционных металлов и особенно прочностных характеристик с одновременным сохранением весьма высокой пластичности [5,6]. Это позволяет без ущерба сплошности материалов проводить их дальнейшее формоизменение способами пластического

деформирования в изотермических условиях или в условиях низкотемпературной сверхпластичности [7].

Расширение области применения таких материалов послужит новым толчком для развития машиностроительной отрасли на основе повышения производительности [8] и уменьшения металлоемкости изделий [9], а также увеличения ресурса изделий при эксплуатации [10].

Перечисленным особенностям соответствует новая схема выдавливания заготовок в параллельных каналах (рис. 1) [11], являющейся модификацией РКУП в параллельных каналах [12]. Как показано в сечении Б-Б, ширина промежуточного канала уменьшается до размера  $b = a \cdot k$ , где коэффициент  $k = 1 - 2\cos^2\frac{\theta}{2}$  зависит от угла пересечения каналов  $\theta$ .



Рис. 1 – Геометрия каналов матрицы:

4 – приемный канал; 5 – промежуточный канал; 6 – выходной канал;

 $\theta$  – угол пересечения каналов; *b*—ширина промежуточного канала;

#### *s* – межосевое расстояние

Для определения силовых и деформационных параметров интенсивного деформирования по предложенной схеме выдавливания <sub>воспользуемся</sub> энергетическим методом верхней оценки.

Рассмотрим пластическую область вблизи линии пересечения приемного и промежуточного каналов, разбив очаг деформации на жесткие блоки в виде треугольников, как показано на рис. 2, а. Для учета радиуса

сопряжения каналов *r*, проходящего через точки *A*, *K*, *C*, заменим дуги одноименными хордами *AK* и *KC*. В виду малости *r* большой ошибки в длинах не возникнет. Необходимые длины линий стыка жестких блоков, другими словами длины линий разрыва скоростей перемещений, вычислим из геометрических соображений, для чего воспользуемся теоремой Пифагора, теоремой косинусов, теоремой об отношении сторон треугольника, а также тригонометрическими преобразованиями. Определим длины линий разрыва скоростей перемещений:



Рис. 2 – Схема разбиения пластической области на жесткие блоки (а) и годограф скоростей перемещений (б)

$$l_{20} = l_{30} \Longrightarrow AK = KC = \frac{r\sin\theta}{\cos\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2}\right)}; \ l_{12} = AO = \sqrt{a^2 + r^2 ctg^2\theta} = a\sqrt{1 + \frac{r^2}{a^2}ctg^2\theta}$$
$$l_{23} = a\sqrt{\frac{r^2}{a^2} \cdot \frac{(1 - \sin\theta)^2}{\sin^2\theta} + 1 - \frac{2r}{a}(1 - \sin\theta)}; \ l_{34} = CO = a\sqrt{1 - \frac{4r}{a}\cos^2\theta + \frac{r^2}{a^2}ctg^2\theta};$$
$$l_{40} = CN = a \cdot \sin 2\theta - r \cdot ctg \theta = a \cdot \left(\sin 2\theta - \frac{r}{a}ctg \theta\right)$$
(1)

В соответствии со схемой разбиения пластической области на жесткие блоки построен годограф скоростей перемещений (рис. 2,б), позволивший определить векторы скоростей перемещений и компоненты их нормальных составляющих:

$$v_{12} = \frac{v_{01}\sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)}{\sin(\alpha - \varphi)} = \frac{v_{01}\cos\alpha}{\sin(\alpha - \varphi)} = \frac{v_{01}\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2} - \arctan\frac{rctg\theta}{a}\right)}.$$
 (2)

$$v_{02} = \frac{v_{01}}{\sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right)\frac{r}{a}ctg\theta}.$$
(3)

$$v_{23} = \frac{v_{02} \cdot \sin \angle 203}{\sin \angle CKO} = \frac{v_{01} \cdot \sin(\angle AKO + \angle CKO)}{\sqrt{\frac{r^2}{a^2} ctg^2\theta + 1} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2} - arctg\frac{rctg\theta}{a}\right)}.$$
 (4)

$$v_{04} = \frac{v_{01}}{\cos 2\theta} \cdot \frac{\sqrt{\frac{r^2}{a^2} ctg^2 \theta + \left(1 - \frac{4r}{a}\right) \cos^2 \theta + \sin^2 2\theta}}{\sqrt{\frac{r^2}{a^2} ctg^2 \theta - \frac{4r}{a} \cos^2 \theta + 1}}.$$
 (5)

$$v_{34} = v_{03} \left( \frac{\sin \angle KCO}{tg \angle OCN} - \cos \angle KCO \right).$$
(6)

$$v_{12}^{n} = OH_{1} = v_{02}\sin(\alpha - \varphi) = \frac{v_{01}}{\sqrt{\frac{r^{2}}{a^{2}}ctg^{2}\theta + 1}}; v_{23}^{n} = \frac{v_{01}}{\sqrt{\frac{r^{2}}{a^{2}}ctg^{2}\theta + 1 - \frac{2r}{a}(1 - \sin\theta)}}$$

$$v_{34}^{n} = \frac{v_{01} \cdot \sqrt{\frac{r^{2}}{a^{2}} ctg^{2}\theta + 1 - \frac{2r}{a}(1 - \sin\theta)}}{\sqrt{\frac{r^{2}}{a^{2}} ctg^{2}\theta + 1 - \frac{4r}{a}\cos^{2}\theta}}.$$
(7)

Согласно методу верхней оценки удельной силы интенсивного деформирования выдавливанием в параллельных каналах необходимо из вычисленных компонентов составить уравнение баланса мощности:

$$P \cdot a \cdot v_{01} = k \left( l_{12} v_{12} + l_{23} v_{23} + l_{34} v_{34} + l_{02} v_{02} + l_{03} v_{03} + l_{04} v_{04} \right) + 2km l_{3az} \cdot v_{01},$$
(8)

где  $k = \frac{\sigma_s}{\sqrt{3}}$  - постоянная пластичности;  $\tau_k = 2mk$  - касательные напряжения

на контактной поверхности.

Проведем оценку деформированного состояния заготовки, подвергаемой выдавливанию в параллельных каналах по рассматриваемой схеме. Суммарные сдвиговые деформации вычисляются

$$\gamma = \gamma_{12} + \gamma_{23} + \gamma_{34}. \tag{9}$$

Определим слагаемые, входящие в уравнение (9), как  $\gamma_{ij} = \frac{v_{ij}}{v_{ij}^n}$ .

С учетом 2-х очагов деформации при интенсивном пластическом деформировании в параллельных каналах значение суммарной сдвиговой деформации необходимо удвоить  $\gamma = 2\left(\gamma_{12} + \gamma_{23} + \gamma_{34}\right).$ 

Интенсивность линейных деформаций, накопленных за один цикл выдавливания в параллельных каналах  $\varepsilon_i = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}$ .

Обсуждение результатов математического моделирования. Установлена взаимосвязь безразмерной удельной силы интенсивного пластического деформирования выдавливанием в параллельных каналах по предложенной схеме с геометрическими параметрами каналов. На рис. 3 показано влияние радиуса сопряжения каналов при различных углах их пересечения. При уменьшении угла перечения каналов и радиуса их сопряжения безразмерная удельная сила возрастает, при этом характер изменения силы нелинейный.



Рис. 3 – Изменение безразмерной удельной силы интенсивного деформирования при варьировании управляющими параметрами *r* и θ

Выявлена зависимость накопленной интенсивности деформаций за один переход от управляющих параметров - радиуса сопряжения каналов и угла их пересечения. Графики на рис. 4 показывают эту зависимость. С увеличением радиуса сопряжения каналов и угла их пересечения накопленная интенсивность деформации уменьшается.



Рис. 4 – Влияние геометрических параметров каналов на накопленную интенсивность деформации за один переход: а – радиуса сопряжения каналов; б – угла пересечения каналов

#### Список литературы

1. Сегал, В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М.Сегал, В.И.Резников, В.И. Копылов и др. Минск: Наука и техника, 1994. 232 с.

Бриджмен, П. Исследования больших пластических деформаций и разрыва. Влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов / П. Бриджмен / М.: Изд. Иностранной литературы, 1955.
 444 с.

3. Сосенушкин, Е.Н. Совершенствование процессов интенсивной пластической деформации / Е.Н. Сосенушкин, Л.М. Овечкин, А.Е. Сосенушкин // Вестник МГТУ «СТАНКИН». 2012. №1(18). С.22-25.

4. Сосенушкин, А.Е. Влияние кинематики течения металла на эволюцию микроструктуры и свойства заготовок при равноканальном угловом прессовании / Е.Н. Сосенушкин, Л.М. Овечкин, В.Н. Климов, А.Е.

Сосенушкин, И.Ю. Сапронов // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. №11. 2012. С.19-22.

5. Сосенушкин, Е.Н. Процесс интенсивной пластической деформации для получения наноструктурных материалов / Е.Н. Сосенушкин, А.В. Попов / Сб. Совершенствование процессов и оборудования обработки давлением в металлургии и машиностроении. Краматорск: ДГМА, 2007. С.10-13.

 Сосенушкин, Е.Н. Показатели эффективности процесса равноканального углового прессования / Е.Н. Сосенушкин, Л.М. Овечкин, А.Е. Сосенушкин / Заготовительные производства в машиностроении. 2015. №12. С. 23-28.

7. Чумаченко, Е.Н. Сверхпластичность: материалы, теория, технологии / Е.Н. Чумаченко, О.М. Смирнов, М.А. Цепин / М.: КомКнига, 2005. 320 с.

8. Боткин, А.В. Интенсивная пластическая деформация цилиндрической заготовки из сплава 6061 равноканальным угловым прессованием в параллельных каналах / А.В. Боткин, М.Ю. Мурашкин, Г.И. Рааб, Р.З. Валиев // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. 2009. №4. С.33-38.

9. Рыбин, Ю.И. Математическое моделирование и проектирование технологических процессов обработки металлов давлением / Ю.И.Рыбин, А.И. Рудской, А.М. Золотов / СПб.: Наука, 2004. 644 с.

10. Котелкин, А.В. Оценка технического состояния сварных соединений по уровню остаточных напряжений / А.В. Котелкин, А.Д. Звонков, Е.Н. Сосенушкин, Д.Б. Матвеев, И.Г. Роберов, А.В. Лютцау / Заготовительные производства в машиностроении. 2015. №7. С. 10-14.

11. Sosenushkin, E.N. Simulation of the equal channel angular extrusion technology / E.Sosenushkin, A. Sosenushkin // Machines, technologies, materials 2012. Pp. 110-112.

12. Sosenushkin, E.N. Angular Pressing in parallel channels / E.N.

Sosenushkin, A.E. Sosenushkin, E.A. Yanovskaya // International virtual journal for science, technic sandin novations for the industry. Machines. Technologies. Materials. Year VII. Issue 11. 2013. ISSN 1313-0226. pp. 5-8.

## РОСТ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ «УСОВ» КОРУНДА НА КЕРАМИКЕ ПРИ ЕЕ МОДИФИЦИРОВАНИИ АЛЮМИНИЕМ

Шабанов В.Ф.<sup>1</sup>, Павлов В.Ф.<sup>1</sup>, Рубайло А.И.<sup>2</sup> Россия, Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук (КНЦ СО РАН)<sup>1</sup>, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН)<sup>2</sup> <u>Pavlov@akadem.ru</u>

### GROWTH OF NANOSTRUCTURED "WHISKERS" OF CORUNDUM ON ALUMINUM MODIFIED CERAMICS

Shabanov V. F.<sup>1</sup>, Pavlov V. F.<sup>1</sup>, Rybaylo A. I.<sup>2</sup> Russia, Krasnoyarsk Scientific Centre of Siberian branch of Russian Academy of Science (KSC SB RAS)<sup>1</sup>, Institute of Chemistry and Chemical Technology of Siberian branch of Russian Academy of Science (ICCT SB RAS)<sup>2</sup>

High demand for filamentary crystals ("whiskers"), which is observed the last 40 years, led to development of various methods for their preparation [1-4]. The aim of current work is to study mechanism of corundum "whiskers" growth on silicate ceramics during its interaction with the metallic aluminum, as well as optimization of process mode.

При разработке высокотемпературной технологии получения силикатных керамик из отходов свинцово-цинкового производства добавление гранулированного алюминия к керамической подложке привело к неожиданному результату: с появлением капель расплавленного алюминия начинается рост нитевидных кристаллов («усов») на поверхности керамики. На рисунке представлен фотоснимок этого явления.



Рисунок 1. Фотоснимок «усов» с каплями металла на вершине (масштаб 1:10)

«Усы» имеют следующие размеры: длина 1-5мм, толщина 0,01- 0,1мм. Легко видеть, что на вершине «усов» имеется капля металла. Нами проведен химический и рентгенофазовый анализ исходной шихты, керамики при различных температурах, «усов» и капель металла. Обсуждается предполагаемый механизм роста «усов», обусловленный окислительновосстановительными реакциями взаимодействия расплава алюминия с силикатной матрицей керамики.

Большой интерес к нитевидным кристаллам корунда привел к разработке различных методик выращивания «усов» [1-4]. Полагаем, что понимание механизма и оптимизация параметров роста может привести к новой технологии их получения из технологических отходов.

1. Бережкова, Г.В. Нитевидные кристаллы. /Г.В. Бережкова. //М.: Наука. 1969. С. 158

2. Щетанов, Б.В. Методы получения монокристаллических волокон оксида алюминия для создания композиционных материалов и высокотемпературной волоконной оптики./Б.В. Щетанов, Р.С. Купцов, В.И. Свистунов. //Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». - 2013. - №4. – С. 1-5 3. Грибков, В.Н. /Особенности механизма роста нитевидных кристаллов нитрида кремния. /В.Н. Грибков, В.А. Силаев, Б.В. Щетанов, Э.Л. Уманцев, А.С. Исайкин // Кристаллография. - 1971. - Т. №16. - Вып. 5. – С. -982-985 4. Павлычев, А.Н. Способ получения нитевидных кристаллов оксида

алюминия на поверхности изделия. /Павлычев А.Н., Поспелов Б.С., Тесля В.И., Швецов А.С. //Патент РФ №2097127. Опубликовано 27.11.1997

УДК 544

### ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СИСТЕМЫ NI-AL C W В ПРОЦЕССЕ СВС Щукин А. С., Вадченко С. Г., Сычёв А. Е.

Аннотация: Сплавы на основе алюминидов никеля часто применяют в зашитных покрытий благодаря их качестве высоким механическим характеристикам и сопротивляемости окислению. С тугоплавким металлом W интерметаллид NiAl образует псевдобинарную эвтектику, содержащую нитевидные образования W толщиной менее 200 нм, которые могут служить упрочняющей фазой. В данной работе показана принципиальная возможность соединения W с интерметаллидом NiAl в режиме саморастпространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с образованием переходной зоны, Ni–Ni<sub>3</sub>Al–W содержащей структурированную тройную эвтектику С

субмикронными частицами интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al и наноразмерной сетчатой структурой на основе W. Переходная зона содержит дендриты NiAl с нитевидными образованиями на основе W и фазу Ni<sub>3</sub>Al в междендритных областях. Благодаря высокой растворимости W в расплаве Ni на поверхности W подложки образуются глобулы и дендриты W.

Ключевые слова: CBC, интерметаллиды, NiAl, вольфрам, покрытия, соединение, псевдобинарная эвтектика, трёхкомпонентные системы.

NiAl–W Путём переплавления эвтектических сплавов В Бриджменовской печи в работе [1] получены материалы, содержащие непрерывные сонаправленные наноразмерные монокристаллические волокна W. При химическом или электрохимическом ИЗ травлении таких эвтектических сплавов производят удаление либо NiAl матрицы, либо W волокон, в результате чего получают нанонити W, либо нанопористые NiAl фольги соответственно [2, 3]. Нанонити W толщиной менее 100 нм обладают высокой эластичностью и пластичностью [4].

Создание интерметаллида NiAl методом CBC имеет преимущество перед традиционными металлургическими технологиями, так как не требует длительного внешнего нагрева компонентов до температуры плавления NiAl (T<sub>пл.</sub>=1676°C). Поэтому представляет интерес изучение процессов, происходящих при создании покрытий и наплавок на основе интерметаллида NiAl на поверхности изделий из W в процессе CBC.

Для проведения модельных экспериментов по созданию соединения между W и сплавом на основе Ni–Al использовали вольфрамовую фольгу толщиной 200 мкм. W фольгу запрессовывали в смесь порошков Ni+Al в виде прямоугольной таблетки размером 30×13 мм и массой 5 г (Puc. 1). Для увеличения времени существования жидкой фазы, образующейся в процессе CBC-реакции, при помощи нагревательного столика производили предварительный нагрев исходного образца до температуры 510±10°C с последующим инициированием CBC-реакции при помощи электрической спирали (Puc. 1). Эксперименты проводили в среде Ar при давлении 1 атм с

приложением к образцам нагрузки равной 265 г. Скорость горения образцов, определённая по результатам термопарных измерений, составила 22÷23 см/с.



Рис. 1. Схема эксперимента. 1 — таблетка из Ni+Al с запрессованной W фольгой; 2 — поджигающая спираль; 3 — графитовая подложка; 4 — нагревающая спираль; T1, T2, T3 — термопары; P — нагрузка.

В результате СВС-реакции сформировалось сварное соединение Wфольги и NiAl с образованием градиентной переходной зоны толщиной 200÷400 мкм (Рис. 2А). Микроструктура переходного слоя имеет переменный состав по содержанию  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\gamma'$ –фаз. Согласно фазовой диаграмме [5] и энергодисперсионному анализу (Рис. 2В), состав переходного слоя в точке 2 близок к тройной эвтектике  $\alpha+\gamma+\gamma'$  (W+Ni+Ni<sub>3</sub>Al). В работе [5] в сплавах аналогичного состава были обнаружены интерметаллиды Ni<sub>4</sub>W и NiW. При удалении от поверхности W фольги в образце наблюдается (точка 3 на Рис. 2В) уменьшение содержания W, что по составу соответствует эвтектике  $\alpha+\gamma'$ (W+Ni<sub>3</sub>Al). Микроструктура в зонах эвтектик  $\alpha+\gamma+\gamma'$  и  $\alpha+\gamma'$  имеет упорядоченную структуру в виде вытянутых зёрен толщиной 7÷10 мкм и длиной 15÷50 мкм, которые имеют сложное внутреннее строение из субмикронных зёрен интерметаллидов  $\gamma$ –фазы и межзёренную сетку из Wсодержащей фазы толщиной менее 50 нм.

Таблица 1. Результат энерго-дисперсионного анализа на рис. 2В, ат.%.

Точки	Al	Ni	W
1	I	-	100
2	7,0	79,8	13,2


Рис. 2. Микроструктура сварного соединения между W и NiAl с образованием тройной эвтектики  $\alpha + \gamma + \gamma'$  (W+Ni+Ni<sub>3</sub>Al) и результаты энергодисперсионного анализа (для фотографии B, am. %). На фотографии B указаны значения микротвёрдости в переходной зоне для соответствующих точек приложения индентора, кг/мм<sup>2</sup>, P=50 г.

На расстоянии более 100 мкм от поверхности W фольги содержание W значительно уменьшается. Переходный слой в областях, соответствующих точкам 4, 5 и 6 (Рис. 2В), состоит из дендритов  $\beta$ -фазы (NiAl), а так же  $\gamma'$ -фазы (Ni<sub>3</sub>Al). На Рис. 2В так же представлены данные по микротвёрдости переходного слоя.

Вследствие неоднородных теплофизических условий проведения

эксперимента, переходный слой имеет различное строение. На Рис. ЗА показана микроструктура переходной области, в которой наблюдаются дендриты  $\alpha$ -фазы (W), образовавшиеся в переходном слое и непосредственно на поверхности W фольги в виде глобулярных выделений [6, 7]. В переходном  $\beta$ –фазы (NiAl) присутствуют дендриты И γ′−фазы (Ni<sub>3</sub>Al) слое В междендритной области. На Рис. ЗВ показана внутренняя структура дендрита  $\beta$ -фазы (NiAl), содержащая характерные игольчатые включения  $\gamma'$ -фазы (Ni<sub>3</sub>Al) [8, 9] и волокна W толщиной менее 50 нм.



Рис. 3. Микроструктура сварного соединения между W и NiAl. (A) – образование дендритов W на поверхности W фольги и в приповерхностном слое, (B) – внутреннее строение дендрита NiAl ( $\gamma$ ' фазы),(C, D) –дендриты W, выявленные в переходном слое после травления.

Образцы подвергли травлению в смеси 4% HCl + 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [2, 3], которая преимущественно воздействует на  $\beta$ -фазу (NiAl) не затрагивая W. На Рис. 3C и 3D показаны дендриты W в переходном слое после травления.

В данной работе показано образование упорядоченных эвтектических структур, имеющих сложное внутреннее строение, при создании сварного соединения между W фольгой и NiAl в процессе CBC, не требующего высоких энергозатрат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 16-38-00246 мол а).

#### Список литературы:

1. S. Milenkovic, A. Schneider, G. Frommeyer. Constitutional and microstructural investigation of the pseudobinary NiAl-W system. Intermetallics. 2011, vol. 19, pp. 342-349. doi:10.1016/j.intermet.2010.10.019

2. A.W. Hassel, B. Bello-Rodriguez, S. Milenkovic, A. Schneider. Electrochemical production of nanopore arrays in a nickel aluminium alloy. Electrochimica Acta. 2005, vol. 50, pp. 3033-3039. doi:10.1016/j.electacta.2004.12.046

3. A.W. Hassel, A.J. Smith, S. Milenkovic. Nanostructures from directionally solidified NiAl–W eutectic alloys. Electrochimica Acta. 2006, vol. 52, pp. 1799-1804. doi:10.1016/j.electacta.2005.12.061

4. V. Cimalla, et. al. Nanomechanics of Single Crystalline Tungsten Nanowires. Journal of Nanomaterials. 2008, Vol. 2008, Article ID 638947, 9 pages. doi:10.1155/2008/638947

5. P. Broz, J. Bursik, Z. Stara. Phase Equilibria in the Ni–Al–W System at 900°C. Monatshefte fur Chemie. 2005, vol. 136, pp. 1915-1920. doi:10.1007/s00706-005-0391-y

6. A.E. Sytschev, D. Vrel, Yu.R. Kolobov, D.Yu. Kovalev, E.V. Golosov, A.S. Shchukin, S.G. Vadchenko. Combustion synthesis in the Ni-Al-W system: Some structural features. Int. Journal of SHS. 2013, vol. 22, no. 2, pp 110-113. DOI: 10.3103/S1061386213020118

7. А.Е. Сычев, D. Vrel, Ю.Р. Колобов, И.Д. Ковалев, Е.В. Голосов, А.С. Щукин, С.Г. Вадченко. Особенности структуро и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Композиты и наноструктуры, 2013, № 2, сс. 51-58.

8. М.Б. Новикова, П.Б. Будберг. Фазовое состояние литых сплавов системы Ni-NiAl-W. Металлы. 1986, №4, сс. 104-108.

9. О.А. Базылева, Е.Ю. Туренко, А.В. Шестаков. Влияние термической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава на основе интерметаллида NiAl. Труды ВИАМ. 2014, №9. doi:10.18577/2307-6046-2014-0-9-2-2.

### РАЗДЕЛ 3

## Наноструктурные порошки, композиционные, керамические материалы и покрытия.

УДК: 535;621.3;762.002.3

## ЛАЗЕРНЫЕ КЕРАМИКИ И КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНО РАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ

Балашов В.В.(1), Каминский А.А.(2), Копылов Ю.Л.(1), Коромыслов А.Л., Кравченко В.Б.(1), Крохин О.Н.(3,5), Лопухин К.В.(1), Рябочкина П.А.(4), Тупицын И.М.(5), Чабушкин А.Н.(4), Чешев Е.А.(3,5)

(1) ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия, (2) Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, Москва Россия, (3) ФИАН им. Лебедева, Москва, Россия, (4) ФГБОУ ВПО МГУ им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, (5) Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

Ключевые слова: лазерная керамика, нано размерные порошки, керамические композиты

#### Аннотация

Разработана технология получения прозрачных керамик высокого оптического качества на основе оксидов редкоземельных элементов. Для ряда таких оптических керамических материалов использование их в качестве активных сред твердотельных лазеров оказалось наиболее эффективным применением. Для лазерных применений были изготовлены керамики соответствующие химическому составу иттрий алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (ИАГ) и кубического оксида иттрия  $Y_2O_3$  (ИО), легированных ионами активатора выбранных из ряда Nd, Yb, Ho, Tm, Er. Исходным сырьем для получения керамик являлись наноразмерные не агломерированные порошки оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и наноразмерный порошок оксида алюминия. Наноразмерные порошки оксидов РЗЭ получали методом химического со-осаждения из водных растворов в комбинации с набором технологический приемов механохимии. В результате получен весь ряд требуемых порошков оксидов РЗЭ, неагломерированных, со средним размером зерна 60 HM. Керамики получены методом реактивного изотермического спекания в вакууме при температурах до 1850°C. Композиты на основе полученных керамик получали либо термодиффузионной сваркой готовых керамических блоков различного состава, либо непосредственно в процессе компактирования – прессования - спекания. В полученных керамиках композитах исследованы основные структурные, микроструктурные, И механические и спектральные оптические свойства, которые, как найдено, по крайней мере, не уступают таковым для монокристаллов. Измерены спектральные характеристики поглощения и люминесценции в видимом, ближнем и среднем ИК диапазонах. Для большинства ионов активаторов определены спектральные зависимости сечения поглощения, вынужденной люминесценции и сечения усиления при диодной лазерной накачке. Для керамик ИАГ и ИО, легированных Nd, Yb, Tm исследованы лазерные характеристики в режиме генерации. Показано, что для полученных керамик ИАГ легированных Nd кпд генерации, основные временные И пространственные характеристики лазерного излучения не уступают, а пространственная оптическая однородность превосходит монокристаллы и лучшие мировые образцы аналогичных керамик. Для керамик ИО, легированных Тт получены рекордные величины удельной выходной мощности генерации в среднем ИК диапазоне.

В данной работе объектами исследования являлись керамики иттрий алюминиевого граната ИАГ и оксида иттрия ИО легированные РЗЭ из ряда Nd, Yb, Ho,Tm, Er . Основной проблемой в технологии прозрачной и, особенно, лазерной керамики является устранение остаточных пор. Справедливо утверждение, что на пористость керамики влияют все составляющие керамической технологии: морфология исходного сырья [1-5], способ компактирования [6-10], особенности процесса спекания и наличие специальных спекающих добавок [12-18]. Морфология исходных порошков оксидов модифицировалась либо прямым механохимическим воздействием –

размолом в высокоэнергетической мельнице типа аттритор, либо химическим осаждением (со-осаждением) из водных растворов нитратов или хлоридов при точном подборе величины рН, температуры процесса, скорости смешения растворов солей с осадителем. В качестве осадителя использовалась смесь бикарбоната. При водных растворов аммиака И использовании механохимического метода получаются слабо агломерированные порошки, включающие, в качестве примеси, материал размольных шаров. При методах химического осаждения получаются химически чистые но агломерированные порошки. Степень связи в агломератах зависит от особенностей процесса осаждения. Как правило, степень связи в полученных агломератах слабее в сравнении с коммерческими порошками. Поэтому хороший результат наблюдается при сочетании метода осаждения с последующим размолом в Таким образом, получены аттриторе. исходные порошки, слабо агломерированные, со средним размером частиц 60-80 нм, пригодные для формирования лазерной керамики. Компактирование осуществлялось либо методом (КШЛВД) - коллоидного шликерного литья при высоком (200 МПа) давлении [7], либо методом (СП) - сухого одноосного прессования (20-100) МПа) с последующим холодным изостатическим сжатием при 200-300 МПа. Сухое прессование проводилось из порошков непосредственно после их размола, либо после гранулирования в сушилке распылительной. Частицы в компактах имели достаточно однородную упаковку, обеспечивая кажущуюся плотность 50 – 54 %. Спекание компактов проводилось в вакууме при температурах 1650-1780°С для ИАГ и до 1850°С для ИО. Все перечисленные приемы технологии обеспечивали отсутствие в керамиках после спекания пор с размерами микрон и более. Плотность образцов при этом достигала величин не менее 99,98 %. Однако, при этом в образцах могут оставаться поры с размерами существенно менее микрона в объемной концентрации порядка 2\*10<sup>-3</sup>%. Для того, чтобы считать материал лазерным эта концентрация должна быть на порядок меньше. Уменьшение концентрации указанных нано размерных пор достигали подбором спекающих добавок. Для ИАГ керамик

спекающие добавки (СД) в виде оксидов, выбранных из ряда  $B_2O_3$ , SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO в различных комбинациях вводились в смеси исходных порошков. По влиянию на температуры максимальной скорости усадки керамики с различными СД могут быть разделены условно на три группы "1"- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.9)+SiO<sub>2</sub>(0.9); "2"- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1,5)+SiO<sub>2</sub>(0.9)+ZrO<sub>2</sub>(0.2); "3"- SiO<sub>2</sub>(1.35)+MgO(x). Для группы "1" температура максимума скорости усадки приходится на область температур 1500-1530°С, для группы "2" – 1350-1370°С и для группы "3" на область 1650-1700°С. Когда в группе 3 достигается максимум скорости усадки, в группе 1 усадка заканчивается полностью и, соответственно, когда в группе 1максимум скорости усадки, то в группе 2 усадка, т.е. спекание, полностью заканчивается. Такой широкий диапазон скоростей усадки, т.е. скоростей движения границ зерен и их конечных размеров, позволяет подбирать условия для уменьшения числа остаточных нано пор. Для керамик ИО спекающими добавками служили окислы циркония и лантана, взятых в различных соотношениях. Образцы ИАГ керамик ми спектры их пропускания представлены на рис.1.



Рис.1. Оптическое пропускание (inline) керамик группы "2" (a) и общий вид этих керамик (б). Вставка на a) – температуры спекания. Диаметр образцов на б) равен 21 мм.

В керамиках ИО возможности влияния на скорости спекания с помощью СД оказались не столь значительными. Увеличения оксида лантана уменьшает температуру максимума скорости усадки, но при этом размер зерен аномально увеличивается. Увеличения ZrO<sub>2</sub> в составе ИО практически не снижает

скорость спекания, но и размер зерен при этом растет незначительно. Однако наличие ионов циркония как гетеровалентной примеси отрицательно влияет на лазерные свойства керамик.



Рис.2. Внешний вид и спектр пропускания (inline) образца керамики ИО легированного Tm (1.7 ат.%)



Рис.3. Основные лазерные характеристики полученных керамик YAG:Nd(1at.%) в сравнении эталоном Konoshima. Выходная мощность в зависимости от мощности накачки (а); длительность и форма импульса (б); длительность импульса (с); мощность импульса (д); и средняя выходная мощность (е) как функция коэффициента отражения выходного зеркала.

На рис. 1 представлены общий вид и спектры пропускания керамик ИАГ: Nd (1 ат.%). Из рисунка видно, что уже при температуре 1500°С достигается

практически теоретическая оптическое пропускание керамик на длине волны генерации Nd. При этом при температуре спекания 1700°C в образцах практически нет остаточных нано пор, о чем говорит малый спад пропускания в области длин волн 350 – 400 нм. На рис.2 представлены, как пример, внешний вид и спектр пропускания керамики ИО легированной Tm. Наличие плавного спада кривой пропускания в области длин волн 400 – 500 нм говорит о наличие заметной концентрации остаточных пор.



Рис. 4. Эффективность лазерной генерации на керамике Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm на длинах волн излучения λ=1,95 и 2.05 мкм.

Лазерные генерационные свойства керамик измерялись при диодной (inline) накачке. Для ИАГ проводились сравнительные измерения, когда как эталон использовался образец керамики мирового лидера – японской фирмы Konoshima Chem. Corp. Результаты сравнительных измерений показаны на рис. 3. Видно что по величине дифференциального КПД и характеристикам выходного импульса излучения керамики очень близки. На рис. 4 результаты эксперимента лазерной генерации представлены ПО средневолнового ИК излучения на керамике Y2O3:Tm. В результате, на керамике Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm (1.7 ат.%) была получена "двухмикронная" лазерная генерация при полупроводниковой лазерной накачке с максимальной выходной мощностью 2.4 Вт на длине волны  $\lambda$ =1.95 мкм и 300 мВт на длине волны λ=2.05 мкм.

## Литература

[1] Esposito L, Costa A L, Medri V Reactive sintering of YAG-based materials using micrometer-sized powders. 2008 J. Europ.Ceram. Soc. 28 1065-1071.
[2] Ikesue A, Furusato I, Kamata K Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method. 1995 J. Am. Ceram. Soc. 78(1) 225.
[3] Liu Jun, Lin Li, Li Jiang, Liu Jing, Yuan Yong, Ivanov Maxim, Chen Min, Liu Binglong, Ge Lin, Xie Tengfei, Kou Huamin, Shi Yun, Pan Yubai, Guo Jingkun Effects of ball milling time on microstructure evolution and optical transparency of Nd:YAG ceramics.2014 Ceram. International. 40, 7(A) 1271-1278.

[4] Li Xiaodong, Li Ji-Guang, Xiu Zhimeng, Huo Di, Sun Xudong Transparent Nd:YAG Ceramics Fabricated Using Nanosized γ-Alumina and Yttria Powders.
2009 J. Am. Ceram. Soc. 92 (1) 241–244.

[5] Patel A P, Levy M R, Grimes R W, Gaume R M, Feigelson R S, McClellan K J, Stanek C R. Mechanism of nonstiochiometry in Y3Al5O12. 2008 Appl. Phys. Lett. 93, 191902.

[6] Boulesteix R, Maitre A, Chretien L, Rabinovitch Y, Salle C, Microstructural evolution during vacuum sintering of yttrium aluminum garnet transparent ceramics: toward the origin of residual porosity affecting the transparency. 2013 J. Am. Ceram. Soc. 96 1724-1731.

[7] Kopylov Yu L, Kravchenko V B, Bagayev S N, Shemet V V, Komarov A A, Karban O F, Kaminskii A A Development of Nd3+:Y3Al5O12 Laser Ceramics by High-Pressure Colloidal Slip-Casting (HPCSC) Method, 2009 Opt.Mater., 31 (5) 707-710.

[8] Lin Ge, Jiang Li, Zhiwei Zhou, Binglong Liu, Tengfei Xie, Jing Liu, Huamin Kou, Yun Shi, Pan Yubai, Jingkun Guo. Nd:YAG transparent ceramics fabricated by direct cold isostatic pressing and vacuum sintering. 2015 Optical Materials 50 Part A, December pp 25–31.

[9] Kwadwo A A, Messing G L, Dummc J Q Aqueous slip casting of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics. 2008 Ceram. Internat. 34, Issue 5 pp 1309-1313

[10] Wei Zhang, Lu Tiecheng, Maa B, Wei Nian, Lu Zhongwen, Li Feng,

Guan Yongbing, Chen Xingtao, Liu Wei, Qi Lu Improvement of optical properties of Nd:YAG transparent ceramics by post-annealing and post hot isostatic pressing. 2013 Optical Materials. 35 2405-2410

[11] Wang Z, Zhang Le, Yang H, Zhang J, Wang L, Zhang Q High optical quality Y2O3 transparent ceramics with fine grain size fabricated by low temperature air pre-sintering and post-HIP treatment (in press) [12] Ge L, Li Jiang, Zhou Zhiwei, Liu Binglong, Xie Tengfei, Liu Jing, Kou Huamin, Shi Yun, Pan Yubai, Guo Jingkun. Effect of SiO2 on Densification and Microstructure Development in Nd:YAG Transparent Ceramics. 2011 J. Am. Ceram. Soc., 94 (5) 1380–1387

[13]. Yagi H, Yanagitani T, Ueda K-I Nd3+:Y3Al5O12 laser ceramics: Flashlamp pumped laser operation with a UV cut filter. 2006 J. Alloys Compd. 421(1–2) 195.

[14] Yagi H, Yanagitani T, Takaichi K, Ueda K I, Kaminskii A A Characterizations and laser performances of highly transparent Nd3+:Y3Al5O12 laser ceramics, 2007 Opt. Mater. 29 1258-1262.

[15] Gaume R, Markosyan He A , Baer R L Effect of Si-induced defects on 1  $\mu$ m absorption in laser-grade YAG ceramics.2012 J.Appl.Phys. 111, 093104

[16] Li Y K, Zhou S M, Lin H, Hou X R, Li W J, Teng H, et al. Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids. 2010 Journal of Alloys and Compounds 502(1) 225e30.

[17] Yang H, Qin X P, Zhang J, Ma J, Tang D Y, Wang S W, et al The effect of MgO and SiO2 codoping on the properties of Nd:YAG transparent ceramic. 2012 Optical Materials 34(6):940e3.

[18] Chen J C , Li J, Xu J L, Liu W B, Bo Y, Feng X Q, Xu Y T, L Jiang, Chen Z Z, Pan Y B, Guo Y D, Yan B, Guo C, Yuan L, Yuan H T, Lin Y Y, Xiao Y S, Peng Q J, Lei W Q, Cui D F, Xu Z Y 4350W quasi-continuous-wave operation of a diode face-pumped ceramic Nd:YAG slab laser.2014 Optics and Laser Technology, 63 50-53.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН.

Барашев Н. Р., Куклин И.Э., Верещагин А., Гушшамова В.Н. Хлебников Н.А.

#### введение

Разработка композитных материалов с заданными физикохимическими свойствами является актуальной задачей современной науки и техники, в том числе и в области создания мембранных материалов. Среди

многообразия мембранных материалов особое место занимают полимерные трековые мембраны (ПТМ). Благодаря их структуре, такие мембраны считают модельными системами для фильтрации. ПТМ нашли применение в области медицины, водоподготовки и др. Однако для существенного расширения числа применений требуется улучшение физико- химических свойств исходных ПТМ. В ИХТТ УрО РАН разработан и запатентован способ модификации ПТМ, он заключается в нанесении функциональных покрытий методом ионно- плазменного напыления. Такая модификация позволяет получать новый класс композитных мембранных материалов, в которых совмещена полимерная пористая подложка и функциональное покрытие карбидов, нитридов, оксидов металлов. При этом нанокомпозитные трековые мембраны (НКТМ) приобретают ряд оригинальных физико- химических свойств, таких как: 1) электропроводящая поверхность; 2) улучшенная физико- химическая стойкость в агрессивных средах; 3) расширенный диапазон размеров пор (1 нм - 5 мкм). Такие свойства позволяют значительно расширить фильтрационные свойства трековых мембран и позволяют селективное, электрохимическое осуществлять извлечение микрокомпонентов из раствора. Такой процесс, например, может быть применен для очистки техногенного загрязнения природных вод.

#### ОПИСАНИЕ НАУЧНОЙ РАБОТЫ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель проекта: Выявить методами электрохимии и растровой электронной микроскопии закономерности электрохимического взаимодействия покрытия из TiN нанокомпозитной трековой мембраны с раствором электролита, аналога кислого рудничного раствора (сульфат натрия – сульфат меди).

Задача 1: Синтезировать и аттестовать физико- химические свойства нанокомпозитных трековых мембран с покрытием из нитрида титана, для электрохимического выделения ионов меди из сульфатных растворов; создать

электрохимическую ячейку с мембранным разделением катодного и анодного пространства.

Задача 2: Исследовать закономерности электроосаждения меди на поверхности НКТМ из кислых сульфатных растворов методами вольтамперометрии и электронной микроскопии и энергодисперсионной спектрометрии; оценить химическую и электрохимическую стойкость НКТМ при их использовании в качестве катодного материала для выделения меди из кислых сульфатных растворов.

Имеющийся у коллектива научный задел по предлагаемому проекту, полученные ранее результаты

В проекте предлагается экспериментально исследовать изменение во морфологии времени поверхности состава, И электрохимических характеристик катодного восстановления ионов меди на поверхности нанокомпозитных трековых мембран сульфатных ИЗ растворов, имитирующих кислые рудничные воды. В Институте химии твердого тела УрО РАН выполняются исследования в области плазменно-химического синтеза материалов с нанокомпозитных пористых различными функциональными покрытиями, имеется задел в разработке методов аттестации нанокомпозитных покрытий, использовании их функциональных свойств в области концентрирования и разделения микроэлементов, радионуклидов, переработки вторичных отходов. Институт обладает необходимыми ресурсами, - приборами, методиками измерений, реактивами, опытом работы для осуществления проекта. Предлагаемое исследование является частью общего направления деятельности института по разработке технологий переработки техногенных отходов цветной металлургии, в частности разработки методов очистки кислых рудничных вод. Коллектив ИХТТ УрО РАН имеет опыт международного сотрудничества по проблемам комплексной переработке техногенных отходов (проекты МНТЦ №1872,

3923). Тема проекта полностью соответствует целям и предмету деятельность Института химии твердого тела УрО РАН в таких направлениях, как : - методология синтеза твердофазных соединений, химия твердого тела и теоретическая химия; - химия композиционных и керамических материалов; - научные основы экологически безопасных, ресурсосберегающих процессов и технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья.

План работы

План выполнения проекта заключается в последовательном выполнении двух поставленных в нем задач, обработке и обобщении полученных результатов. Ниже приведено краткое описание и методы решения данных задач.

Задача 1: Синтез нанокомпозитных трековых мембран с покрытием нитрида титана будет осуществлен путем ионно- плазменного напыления функционального покрытия на поверхность полимерных трековых мембран, с помощью запатентованной методики. Идея такой модификации заключается В получении трекового мембранного материала обладающего электропроводящей поверхностью и достаточной физико- химической стойкостью в агрессивных средах. Для аттестации образцов НКТМ будут использованы методы: энергодисперсионной спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, для определения механических фильтрационных свойств НКТМ применяли методики кинетического микроиндентирования, водной порометрии, определения краевого угла смачивания С помощью специализированной камеры. Для создания фильтрационной ячейки с возможностью электрохимического восстановления меди на поверхности НКТМ из кислых рудничных вод будет использоваться: фильтрационная камера, форвакуумный насос, полярограф; электроды: нанокомпозитная трековая мембрана с покрытием TiN (рабочий электрод); хлорсеребряный

электрод (сравнения); противоэлектрод – стеклографит внутренней поверхности реакционного сосуда.

Задача 2: Исследование кинетики электроосаждения меди на поверхности НКТМ из кислых рудничных вод будет проводиться с помощью фильтрационной ячейки созданной в ходе решения первой задачи. Для этого будут использоваться метод вольтамперометрии. При этом, с помощью метода электронной микроскопии будет проводиться исследование роста частиц Си осаждающихся на поверхности НКТМ. Исследование химической и электрохимической стойкости НКТМ при совмещении процессов фильтрации и катодного восстановления меди из кислых рудничных вод планируется проводить с помощью изучения зависимости тока осаждения меди, потенциала при катодной и анодной поляризации рабочего электрода.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнении проекта будут получены следующие результаты:

\* численные и графические характеристики токов восстановления ионов меди на катоде из НКТМ (TiN) в зависимости от состава раствора, цикличности процесса, концентрации электролита;

\* микроскопические изображения, характеризующие изменение морфологии поверхности НКТМ, сопровождающие процесс зарождения и роста первичных кристаллов металлической меди во времени и в зависимости от состава раствора электролита;

\* результаты численного анализа зависимости размера частиц Си от времени в сопоставлении с вольтамперными характеристиками электрохимического процесса в изотермических условиях;

\* результаты исследования краевого угла смачивания НКТМ, выявление зависимости угла смачивания от диаметра пор;

\* выводы, обобщающие кинетические и морфологические закономерности зарождения и роста первичных частиц металлической меди на

поверхности плѐнки TiN на HKTM; выводы о целесообразности и условиях проведения катодного восстановления ионов меди применительно к очистке кислых рудничных вод с помощью нанокомпозитных трековых мембран с покрытием из TiN..

Перечень оборудования и материалов, которые необходимы для успешного выполнения проекта

1. Установка для снятия вольт- амперных характеристик образца в заданной химической среде (раствор, газ с возможностью сохранения результатов измерений электронном виде.

2. Полимерные трековые мембраны с заданными физико- химическими свойствами.

3. Реактивы и расходные материалы.

## ФРИКЦИОННАЯ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ОДНОВРЕМЕННЫМ НАНЕСЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ГИБКИМ ИНСТРУМЕНТОМ.

Л.С. Белевский, И.В. Белевская, В.И. Кадошников, Ю.Ю. Ефимова, Р.Р. Дема

Л.С. Белевский, д.т.н., профессор, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, РФ, г. Магнитогорск

И.В. Белевская, аспирант, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, РФ, г. Магнитогорск

Ю.Ю. Ефимова к.т.н., доцент, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, РФ, г. Магнитогорск

Кадошников, В.И. к.т.н., профессор, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, РФ, г. Магнитогорск

Дема Р.Р. к.т.н., доцент, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, РФ, г. Магнитогорск, <u>demarr HYPERLINK</u> "mailto:demarr78@mail.ru"78@ HYPERLINK "mailto:demarr78@mail.ru"mailto:demarr78@mail.ru"mailto:demarr78@mail.ru". HYPERLINK "mailto:demarr78@mail.ru"ru, 89026035458

Нефедьев С.П. к.т.н., доцент, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, РФ, г. Магнитогорск

#### Аннотация

В работе представлены материалы исследования показывающие возможность наноструктурирования поверхностей металлических изделий при помощи вращающихся упругих проволочных металлических щеток – ВМЩ.

Способ обработки поверхностей при помощи вращающихся упругих проволочных металлических щеток, как для очистки поверхности, так и для упрочнения поверхностного слоя, так и для нанесения покрытий. При этом, одновременно с упрочнением поверхностного слоя ВМЩ можно наносить функциональные покрытия различного назначения толщиной от 3–5 до 40–45 мкм. На основе проведенных экспериментальных исследований установлено, что при определенных режимах обработки на поверхности образуется тонкий слой аморфизированного материала. Микротвердость данной структуры достигает 8000 МПа.Исследования производились методом электронной трансмиссионной микроскопии на электронном микроскопе JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160Кв.

# РАСЧЕТ ИМПУЛЬСА РЕАКТИВНОЙ ОТДАЧИ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП741НП

Блесман А.И.<sup>1</sup>, Логачева А.И.<sup>2</sup>, Постников Д.В.<sup>1</sup>, Логачев И.А.<sup>2</sup>,

Полонянкин Д.А.<sup>1</sup>

Россия, Омский государственный технический университет<sup>1</sup>, OAO «Композит»<sup>2</sup>, nano@omgtu.ru

При обработке материалов, используемых в аддитивных технологиях, наносекундными лазерными импульсами возникает чрезвычайно быстрый нагрев их поверхности. Высокоэнергетическое лазерное воздействие приводит к повышению температуры поверхностных слоев облучаемого материала до точки кипения и к его последующему интенсивному испарению. В результате возникают силы реактивной природы, которые существенно влияют на форму затвердевшего расплава и в ряде случаев могут вызвать деформации нижележащих слоев. Данная проблема актуальна при исследовании процессов, протекающих при селективном лазерном спекании.

В качестве объекта исследования был выбран микродисперсный гранулированный никелевый сплав ЭП741НП с высокой степенью сферичности, подвергнутый импульсному лазерному облучению наносекундной длительности.

На основе подходов, применяемых при разработке лазерных систем реактивной тяги, в работе проводится моделирование абляционного процесса, возникающего при высокоэнергетическом лазерном воздействии. Как показывают расчеты, зависимость импульса реактивной отдачи, приведенного к мощности импульсного воздействия от времени облучения, обратно пропорциональна квадратному корню из времени, что позволяет проводить выбор оптимального импульсного режима воздействия.

Экспериментальное исследование лазерного воздействия на гранулированный никелевый сплав ЭП741НП проводилось с использованием твердотельного импульсного лазера с ИАГ: Nd стержнем, генерирующем излучение с длиной волны 532 нм, длительностью импульса 16 нс, частотой повторения импульсов 10 Гц, энергией в импульсе до 0,5 Дж, диаметр лазерного луча – до 6 мм.

Сравнительное исследование состава и свойств гранулированного никелевого сплава ЭП741НП до и после лазерного воздействия наносекундной длительности позволяет сделать вывод о протекании процессов сегрегации при импульсном лазерном облучении материала. На расплавленной поверхности обнаружены области, содержащие включения микрокапель, размеры которых варьируются в диапазоне от 3 до 18 мкм при размерах гранул от 50 до 60 мкм.

# ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ИЗНОСО-КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ МИКРОТВЕРДОСТЬЮ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ «МЕТАЛЛ-НЕМЕТАЛЛ»

Бобкова Т.И.<sup>1</sup>

Аннотация: Разработаны новые виды композиционных наноструктурированных порошков для газотермического напыления. Разработана технология получения покрытий с регулируемой твердостью напылением поверхностно-армированных порошков. Установлена зависимость между содержанием армирующей компоненты в смеси для механосинтеза и свойствами покрытий, напыляемых на основе композиционных порошков, полученных из этих смесей.

Ключевые слова: композиционный порошок, покрытие, нанопорошок, покрытие с высокой твердостью, газотермическое напыление, наноструктурированные материалы.

Abstract: New types of nanostructured composite powders for thermal spraying were produced. The technology of surface-reinforced powders for spraying with predictable properties was designed. Relationship between the amount of the reinforcing component in the mixture for reinforced powder mechanosynthesis and properties of coatings deposited on the basis of these powders was determined.

Keywords: composite powders, coating, nanopowder, coating with high hardness, gasthermal spraying, nanostructured materials.

Перспективным техническим решением повышения эксплуатационных свойств функциональных покрытий является использование в качестве исходного материала композиционных порошков в виде пластичной дисперсной матрицы, поверхностно-армированной наночастицами с высокой

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю ученому секретарю ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» им. акад. И.В. Горынина», к.т.н., доценту Фармаковскому Б.В.

твердостью. Наиболее технологичными при создании композиционных порошков являются нанопорошки, полученные плазмохимическим синтезом<sup>1</sup>, имеющие однофазный узкий фракционный состав. Во ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» им. академика И.В. Горынина разработаны и запатентованы<sup>2,3</sup> технологии получения наноструктурированных порошков для газотермического напыления следующих конфигураций:

- армированные (металлический порошок микронного размера поверхностно-армированный нанопорошком неметалла) рисунок 1.;

- конгломерированный (полученный из нанопорошков металла и неметалла) рисунок 2.



Рисунок 1.



Рисунок 2.



Рисунок 3.

Использование указанных порошков (например системы Al-TiCN) позволило разработать и запатентовать<sup>4</sup> технологию напыления функционально-градиентных покрытий с высокой адгезионной и когезионной прочностью (рисунок 3) за счет регулируемой микротвёрдости по сечению покрытия. При этом периферийные слои имеют твердость до 10,3 ГПа и пористость менее 0,5%, что обеспечивает высокую износо-коррозионную стойкость покрытия.

Показано, что такие покрытия могут эффективно использоваться для защиты и восстановления ответственных узлов прецизионного машиностроения.

#### Литература

1. Алексеев Н.В. Физикохимия и технология плазмохимического синтеза нанопорошков элементов и соединений./ Цветков Ю.В., Самохин

А.В., Алексеев Н.В., Благовещенский Ю.В/ II-й международный форум по нанотехнологиям, Москва, 6-8 октября, 2009 г., с.498-500.

2. Патент РФ № 2573309 (МПК С22С 1/05, В22F 1/02). Способ получения композиционного армированного порошкового материала / Бобкова Т.И., Юрков М.А., Черныш А.А., Елисеев А.А., Деев А.А., Климов В. Н., КМ ФГУП «ЦНИИ Самоделкин E.A., заявитель «Прометей», патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности торговли Российской Федерации И 08.07.2014 (Минпромторг России) (RU). 201427725/02. заявка Опубликовано20.01.2014 Бюл. №2.

3. Патент РФ № 2568555 (МПК С22С 1/05, В22F 1/00, В28Y 30/00 С22С 21/00 С22С 29/04) Способ получения наноструктурированного конгломерированного порошкового материала для нанесения покрытий методами газодинамического и газотермического напыления/ Бобкова Т.И., Юрков М.А., Черныш А.А., Елисеев А.А., Деев А.А., Климов В.Н. заявитель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (Минпромторг России) (RU), заявка 2014127727 / 08.07.2014 Бюл. №32.

4. Патент РФ № 2551037 от 03.09.2013г. (МПК С23С4/06 С23С24/04)/ «Способ получения износо-коррозионностойкого градиентного покрытия»/ Бобкова Т.И., Прудников И.С., Васильев А.Ф., Фармаковская А.Я., Фармаковский Б.В.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.Н. Бойко<sup>1</sup>, Р.М. Калмыков<sup>2</sup>, Д.С. Гаев<sup>2</sup>, С.П. Тимошенков<sup>1</sup> <sup>1</sup>Россия, Москва, Московский государственный институт электронной техники (МИЭТ),

anton.bojko@mail.ru; spt@miee.ru;

<sup>2</sup>Россия, КБР, Кабардино-Балкарский государственный университет им.

X.М. Бербекова, <u>kalmykov.rustam@yandex.ru; dahir@mail.ru</u>

Пористый кремний и гетероструктуры на его основе перспективны для устройств функциональной, оптической и интегральной электроники. Спектр применения пористого кремния существенно расширяется при его использовании в качестве матрицы в нанокомпозитных функциональных материалах. Внедрением в поры кремния других веществ можно получать композитные материалы с новыми свойствами, управление свойствами композита будет достигаться, в том числе, изменением морфологии пор и условий осаждения.

В настоящей работе исследовались особенности заполнения пор пористого кремния при электролитическом осаждении меди. Пористый слой создавался электрохимическим анодированием монокристаллического кремния *n*- и *p*-типа проводимости в водных растворах плавиковой кислоты, использовались как вертикальные, так и горизонтальные электрохимические ячейки. Металлический слой осаждался электролитическим способом из солевого водно-спиртового раствора меди, режимы процесса подбирались таким образом, чтобы обеспечить полное заполнение пор.

Исследование экспериментальных образцов растровой электронной микроскопией позволило выявить морфологические особенности пористой кремниевой матрицы и осажденного медного слоя, специфику роста кристаллитов и заполнения пор металлом. По мере увеличения толщины осаждаемого слоя, вследствие известного механизма геометрического отбора,

размер кристаллитов меди увеличивается. Но, так как рост металлического слоя происходит в замкнутом объеме, максимальный размер кристаллитов ограничивается величиной пор кремниевой матрицы: при определенных условиях размер растущих кристаллитов может оставаться в пределах нанометрового диапазона. Таким образом, управляя структурой матричного слоя и параметрами процесса электролитического осаждения, можно добиваться проявления размерных эффектов, что перспективно при получении наноматериалов с прогнозируемыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-38-50099.

#### Аннотация

На основе пористого кремния возможно создание нанокомпозитных материалов различного назначения. В настоящей работе исследовались особенности процесса заполнения пор пористого кремния при электролитическом осаждении меди. Показано, что максимальный размер медных кристаллитов ограничивается величиной пор кремниевой матрицы, при определенных условиях размер растущих кристаллитов может оставаться в пределах нанометрового диапазона. Результаты работы могут быть использованы для получения наноматериалов с управляемыми свойствами.

Ключевые слова: наноструктурирование, наноструктурированные материалы, электрохимическое анодирование, пористый кремний, электрохимическое осаждение.

#### Abstract

Porous silicon can be used as a base for creation of nanocomposite materials for various applications. In this study the nature of copper intercalation into pores of porous silicon layer have been investigated. It was shown that the maximum crystallite size of copper is limited by silicon pore matrix. Under certain conditions the size of growing crystallites may remains in a nanometer range. The results can be used to produce nanomaterials with controllable properties.

Key words: nanostructuring, nanostructured materials, electrochemical anodizing, porous silicon, electrochemical deposition.

## УДК 621.79 ПАРАМЕТРЫ РЕАКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ КОМПОНЕНТОВ ГАЛЛИЕВЫХ ПАСТ-ПРИПОЕВ (МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛЕЕВ)

Бондаренко Д. А.

Бондаренко Дарья Александровна, магистрант Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов», Сибирский Федеральный Университет, Политехнический Институт Красноярск, Россия

Аннотация: Низкая температура плавления, способность хорошо смачивать различные материалы, а также активно вступать в реакции с тугоплавкими металлами и сплавами с образованием интерметаллидов дает возможность использовать галлий, как основной компонент для диффузионно-твердеющих паст-припоев (металлических клеев).

Известно, что наряду с достоинствами, галлиевые пасты-припои имеют существенные недостатки. Главные – это длительное время затвердевания, образующаяся диффузионная пористость и высокая стоимость. Целью данных исследований является сокращение времени затвердевания пасты-припоя, расширение температурного интервала затвердевания, повышение прочностных характеристик.

Для достижения поставленной задачи нами проведен комплекс исследований по выбору новых наполнителей для галлиевых паст-припоев (металлических Изучена фазообразования клеев). кинетика при взаимодействии Fe и Ni с жидким галлием. Выявлена зависимость скорости реактивной диффузии от содержания в составе наполнителя никеля. Рассчитаны энергия активации и предэкспоненциальный множитель D<sub>0</sub> при взаимодействии железа и никеля с жидким галлием. Параметры реактивной диффузии в системах Fe-Ga и Ni-Ga, будут использованы для разработки новых диффузионно-твердеющих паст-припоев на основе галлия для соединения разнородных материалов. Данные пасты-припои могут найти применение при производстве авиационной, широкое электронной,

космической и вакуумной техники, поскольку они позволяют соединять разнородные материалы даже при комнатной температуре.

Ключевые слова: галлий, пасты-припои, железо, никель, реактивная диффузия, металлические клеи.

# The parameters of diffusion of reactive components gallium pastes-solder (metal adhesives)

#### Bondarenko Darya Alexandrovna,

Undergraduate Department «Materials Science and Materials Processing Technologiest», Siberian Federal University, Polytechnical Institute. Krasnoyarsk, Russia.

Abstract: The low melting point, good wetting ability once or personal materials, and actively react with refractory metals and alloys to form intermetallic compounds allow to use of gallium, as the main component for diffusion-hardening pastes-solder (metal adhesives). It has been found that, along with the advantages, gallium pastessolders have significant disadvantages. long time of solidification, formed a diffusion porosity and high cost are the main disadvantages. Reducing the time of solidification, the solder paste, thermal expansion of the solidification interval, increasing the strength characteristics is the aim of these studies. Complex research on the choice of new fillers for gallium solder-pastes(metal adhesives, cements) carried out to achieve the objectives. The kinetics of phase formation in Fe and Ni interaction with liquid gallium has been studied yet. Reactive diffusion rate dependence on nickel content in the filler was Identified. Activation of energy and pre-exponential factor D0 when iron and nickel interaction with liquid gallium were calculated. Parameters reactive diffusion in the Fe-Ga and Ni-Ga system, will be used to develop new diffusion-hardening pastes-solder (adhesives metal) based on gallium for joining dissimilar materials. These solder-paste can be widely used in the production of aviation, space and vacuum technology, so the use of solder-paste on a gallium-based materials allows you to connect even at room temperature. **Keywords:** gallium, pastes-solder, iron, nickel, reactive diffusion, metal adhesives.

Исследование параметров взаимодействия твердых и жидких составляющих диффузионно-твердеющих паст-припоев на основе легкоплавких металлов играют большую роль при разработке новых технологий пайки разнородных материалов и восстановления поврежденных элементов различных конструкций.

Задачей наших исследований было определение кинетических параметров контактно-реактивных диффузионных процессов при взаимодействии Fe и Ni с жидким галлием.

На рисунке 1 представлены кривые образования новых фаз на границе раздела при контакте никеля и железа с жидким галлием.



Рис.1. Кривые образования новых фаз на границе раздела при контакте никеля и железа с жидким галлием, t=500 °C.

Анализируя полученные результаты, можно констатировать, что при взаимодействии Fe и Ni с жидким галлием образующиеся новые фазы растут по параболическому закону. При этом скорость реактивных диффузионных процессов в системе Ni-Ga значительно выше, чем в системе Fe-Ga.

На рисунке 2 представлены микроструктуры приграничных зон на образцах железа и никеля, образовавшихся после взаимодействия с жидким галлием, при изотермической выдержке (500 °C) [1], [2].



Рис. 2. Микроструктуры приграничных зон на сплавах железа и никеля, образовавшихся после взаимодействия с жидким галлием: а) Fe-Ga; б) Ni-Ga.

При изучении элементного и фазового состава продуктов взаимодействия методом энергодисперсионного микроанализа был определен элементный состав исходных материалов и диффузионных зон.



a)



Рис. 3. Система Fe–Ga: а – электронно-микроскопическое изображение переходной зоны; б – концентрационные кривые распределения элементов, (х5000, линейные спектры, шаг 3 мкм).

При сопоставлении кривых концентрации элементов (рис. 3) с диаграммой Fe–Ga, можно утверждать, что образовались фазы FeGa<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>, т. к. эти соединения соответствуют концентрации элементов на диаграмме (Ga – 78,4 %; Fe – 21,6 % и Ga – 61 %, Fe – 39 %; по массе).





Рис. 4. Система Ni–Ga: а – электронно-микроскопическое изображение переходной зоны; б – концентрационные кривые распределения элементов,

(х4000, линейные спектры, шаг 35 мкм).

На рисунке 4, *а* представлены электронно-микроскопическое изображение переходной зоны системы Ni–Ga и концентрационные кривые распределения элементов (рис. 4, *б*). Сопоставляя концентрационные данные с диаграммой состояния, можно утверждать, что образовался интерметаллид Ni<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>.

Исследуемая	Промежуточная	Значение	Энергия	<b>D</b> <sub>0</sub> ,
система	фаза	коэффициента	активации	F2/-1
		реактивнои диффузии, [м <sup>2</sup> /c]	Q, [кал/моль]	[M <sup>-</sup> /C]
Ni–Ga	NI <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub>	153 *10 <sup>-14</sup>	2,2*104	1,3*10 <sup>-6</sup>
Fe–Ga	FeGa <sub>3</sub>	17,4 *10 <sup>-14</sup>	0,83*104	1*10 <sup>-10,4</sup>
	Fe <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub>	8,7 *10 <sup>-14</sup>	0,96*104	1*10 <sup>-10,6</sup>

Таблица 1 – Результаты расчетов коэффициентов реактивной диффузии

По результатам экспериментов были рассчитаны [3] коэффициенты реактивной диффузии при 500 и 280 ° С, что дало возможность определить

энергию активации диффузии Q и предэкспоненциальный множитель D<sub>0</sub>. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Результаты проведенных исследований показали, что скорость реактивной диффузии напрямую зависит от содержания никеля в составе наполнителя пасты-припоя, что позволяет управлять временем затвердевания.

#### Список литературы:

- Бондаренко Д. А. Кинетика образования новых фаз при контакте железа и никеля с расплавами олова и галлия // Сборник материалов Х Юбилейной Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 80-летию образования Красноярского края [Электронный ресурс], Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2014/directions.html.
- 2. Бондаренко Д. А. Исследование взаимодействия композиционных составляющих паст-припоев на основе галлия // Сборник материалов Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, [Электронный ресурс], Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2015. <u>http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2015/directions.html</u>.
- Бондаренко Д. А. Расчет параметров реактивной диффузии при взаимодействии железа и никеля с жидким галлием// Сборник материалов Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, [Электронный ресурс], Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2016. <u>http://conf.sfukras.ru/sites/mn2016/directions.html</u>

© Бондаренко Д. А., 2016.

УДК 543.442:54-165:66.094.7

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОГО МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Васильев А.А.<sup>1</sup>, Ефимов М.Н.<sup>2</sup>, Жиляева Н.А.<sup>2</sup> Дзидзигури Э.Л.<sup>1</sup>, Карпачева Г.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, Москва, E-mail: raver.vasiljev@mail.ru

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия,

Москва

Аннотация: В настоящее время решение проблемы разработки новых методов синтеза металл-углеродных нанокомпозитных материалов с заданными свойствами является актуальной задачей как в научном, так и в прикладном аспектах. В настоящей работе предложен новый метод формирования металл-углеродных нанокомпозитов с высокопористой углеродной матрицей и биметаллическими наночастицами Fe-Co. Особенность метода заключается в одностадийном процессе синтеза углеродной матрицы, ее активации и формированию биметаллических наночастиц под действием ИК-излучения. ИК-пиролиз поливинилового спирта при 800 °С в присутствии КОН приводит к формированию углеродного материала с удельной площадью поверхности до 1782 м<sup>2</sup>/г. Присутствие металлов в материале оказывает влияние на формирование углеродной матрицы и значительно снижает ее удельную поверхность до 439 – 509 м<sup>2</sup>/г. По данным рентгенофазового анализа присутствие КОН приводит к формированию фазы металлического Со, в то время как в металл-углеродных нанокомпозитах, синтезированных без гидроксида калия, наблюдается фаза только твердого раствора FeCo.

Ключевые слова: металл-углеродный нанокомпозит, наночастицы FeCo, химическая активация, поливиниловый спирт, активированный углеродный материал

# SYNTHESIS AND STUDY OF POROUS METAL-CARBON NANOCOMPOSITES BASED ON IR PYROLYZED POLYVINYL ALCOHOL

## Vasilev A.A.<sup>1</sup>, Efimov M.N.<sup>2</sup>, Zhilyaeva N.A.<sup>2</sup>, Dzidziguri E.L.<sup>1</sup>, Karpacheva G.P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National University of Science and Technology «MISiS», Russia, Moscow, E-mail: raver.vasiljev@mail.ru

<sup>2</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Russia, Moscow, E-mail: efimov@ips.ac.ru

**Abstract:** At present days search and development of new synthesis methods of metal-carbon nanocomposites with predefined properties is an important task in both scientific and applied aspects. In this paper a new formation method of metal-carbon nanocomposites with highly porous carbon matrix and bimetallic nanoparticles Fe-Co was proposed. The main feature of the method is a single-stage process of simultaneous carbon matrix synthesis, its activation and bimetallic nanoparticles formation via IR annealing. IR pyrolysis of polyvinyl alcohol in the presence of KOH at 800 °C leads to carbon formation with a specific surface area of about 1782 m<sup>2</sup>/g. Presence of the metals in the material affects on carbon matrix formation and significantly reduces specific surface area of carbon down to  $439 - 509 \text{ m}^2/\text{g}$ . X-ray diffraction analysis showed that KOH presence leads to formation of metallic Co phase, while in the metal-carbon nanocomposites synthesized via alkali-free procedure there is only FeCo solid solution phase.

**Keywords:** metal-carbon composite, FeCo nanoparticles, chemical activation, polyvinyl alcohol, activated carbon

Возросший в последние десятилетия интерес к исследованию структуры и свойств металл-углеродных нанокомпозитов обусловлен многообразием и уникальностью проявляемых ими физико-химических свойств и, как следствие, высоким потенциалом их практического применения. Такие материалы могут быть использованы в качестве катализаторов, газовых сенсоров, в качестве носителей лекарственных веществ при направленной магнитно-управляемой доставке их в орган-мишень, способны поглощать электромагнитное излучение [1 – 3].

В данной работе предложен новый метод получения металл-углеродных нанокомпозитов с высокопористой углеродной матрицей и изучены

особенности фазообразования, морфологии и дисперсности наночастиц FeCo в зависимости от способа активации углеродной матрицы.

#### Экспериментальная часть

Исходными материалами являлись поливиниловый спирт (ПВС) и гидронитраты железа и кобальта (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O). Прекурсор готовили путем совместного растворения в воде ПВС (77 – 79 кДа), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Концентрация ПВС в воде составляла 5 % масс., суммарная концентрация металлов – 10 % масс. от полимера, соотношение металлов Fe : Co = 1 : 1.

Обработку активирующим агентом (КОН) проводили двумя способами, после чего проводили ИК-отжиг при 800 °С [4, 5]. В первом случае прекурсор, обработанный ИК-излучением при 200 °С на воздухе, пропитывали раствором гидроксида калия в течение суток. (ПВС/FeCo (a) 200-800 °С). Во втором случае гидроксид калия растворяли в ПВС совместно с солями металлов (ПВС/FeCo (a) 800 °С). В обоих случаях массовое соотношение прекурсор : КОН составляло 1 : 1. Пиролиз проводился в ИК-камере установки импульсного фотонного отжига в атмосфере аргона [6]. Время выдержки при заданной температуре 2 мин. После ИК-отжига образцы отмывались от щелочи дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Морфология металлических наночастиц исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100. Построение гистограмм осуществлялось по результатам измерения размеров частиц на микрофотографиях.

Для исследования фазового состава и структурных характеристик использовался рентгеновский дифрактометр «Дифрей – 401» (Россия) на Сг-Кα излучении с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Расчет распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам и их средних размеров проводился по методике Селиванова-Смыслова [7].

Пористую структуру образцов исследовали при измерении изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 «Micrometrics» (США).

#### Результаты исследования

Методом БЭТ установлено, что в результате ИК-отжига ПВС в присутствии КОН в интервале температур 600 – 900 °С наибольшая удельная площадь поверхности составляет 1782 м<sup>2</sup>/г при 800 °С. При активации прекурсора в присутствии металлов обоими способами удельная поверхность значительно снижается до 439 – 509 м<sup>2</sup>/г.

Изотермы адсорбции азота на исследуемых образцах, представленные на рис. 1, по форме и виду соответствуют изотермам I типа, что позволяет отнести их к пористым материалам с относительно однородным распределением микропор [4, 8].



Рис. 1. Изотермы адсорбции N<sub>2</sub> при 77 К на исследуемых образцах: 1) ПВС (a) 800 °C; 2) ПВС/FeCo (a) 800 °C; 3) ПВС/FeCo (a) 200-800 °C

На рис. 2 представлены ПЭМ-микрофотографии образцов, активированных двумя способами. Отчетливо видны темные включения –

металлические наночастицы, заключенные в углеродную оболочку. Также видны отдельные пористые чешуйчатые слои углерода. Одиночные металлические частицы имеют эллипсоидальную форму, что предположительно вызвано их агрегированием. По ПЭМ-микрофотографиям построены гистограммы распределения частиц по размерам и рассчитаны их средние размеры D<sub>эл</sub>, представленные в таблице 1.



Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии: a) ПВС/FeCo (a) 200-800 °C, б) ПВС/FeCo (a) 800 °C





Рис. 3. Гистограммы распределения частиц FeCo по размерам: a) ПBC/FeCo (a) 200-800 °C, б) ПBC/FeCo (a) 800 °C

Таблица 1. Характеристики активированных металл-углеродных нанокомпозитов и ПВС

Образец	D <sub>эл</sub> , нм	D <sub>ОКР</sub> , нм	а, нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
ПВС (a) 800 °С	-	-	-	1782	1,03	2,3
ПВС/FeCo (a) 200-800 °С	48	37	0,2855	439	0,39	3,5
ПВС/FeCo (a)	47	33	0.2845	509	0.30	3.1
--------------	----	----	--------	-----	------	-----
800 °C	47	55	0,2045	507	0,57	5,1

На рис. 4 представлены дифрактограммы образцов ПВС/FeCo (a) 200-800 °C, ПВС/FeCo (a) 800 °C и ПВС/FeCo 800 °C, синтезированного без щелочной обработки.



Рис. 4. Дифрактограммы исследуемых образцов: 1) ПВС/FeCo 800 °C; 2) ПВС/FeCo (a) 200-800 °C; 3) ПВС/FeCo (a) 800 °C

По данным рентгеноструктурного исследования установлено, что во всех образцах происходит формирование твердого раствора FeCo с ОЦКрешеткой, пики отражения имеют симметричную форму. Присутствие КОН приводит к формированию фазы металлического Со.

Результаты расчета структурных характеристик фазы FeCo по данным рентгеноструктурного анализа, представленные в таблице 1, показали, что период решетки *а* в материале меньше, чем в массивном аналоге, что вызвано особенностями наносостояния металла [9]. Результат расчета размеров ОКР D<sub>OKP</sub> представлен на рис. 5. Образец, синтезированный по второму способу совместным растворением полимера, солей металлов и КОН в воде, характеризуется более узким распределением и меньшим размером ОКР.



Рис. 5. Распределение кристаллитов по размерам: 1) ПВС/FeCo (a) 200-800 °C; 2) ПВС/FeCo (a) 800 °C

Таким образом, установить, что щелочная обработка удалось прекурсоров на разных стадиях их приготовления приводит к формированию углеродной структуры с разной удельной поверхностью. В случае совместного растворения КОН и солей гидронитратов металлов в ПВС формируется матрица, площадь удельной поверхности которой выше по сравнению со щелочной пропиткой предварительно пиролизованного образца. Особенность метода заключается в одностадийном процессе синтеза углеродной матрицы, ее активации и формированию биметаллических наночастиц под действием ИК-излучения. Металлические наночастицы имеют форму близкую к сферической, средние размеры 47 – 48 нм. Присутствие КОН приводит к формированию отдельной фазы металлического Со, в то время как в металл-

углеродных нанокомпозитах, синтезированных без гидроксида калия, наблюдается фаза только твердого раствора FeCo.

## Список литературы:

Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А. // Химия твердого тела. –
2014. – № 2. – С. 32 – 38.

2. Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Попова А.Н. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – № 2. – С. 164 – 167.

3. Afghahi S., Shokuhfar A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2014. - V. 370. - P. 37 - 44.

4. Микова Н.М., Иванов И.П., Чесноков Н.В. // Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 227 – 234.

5. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // Химия твердого топлива. – 2014. – № 4. – С. 38 – 46.

6. Земцов Л.М. Карпачева Г.П. Ефимов М.Н. и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48 А. – С. 977.

7. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. // Кристаллография. – 1993. – Т. 38. – № 3. – С. 174.

 Адамова Л.В., Сафронов А.П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем: Учебное пособие. – Екатеринбур: ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы», 2008. – 62 с.

9. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.П. // VII Ставеровские чтение. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – Красноярск, 2015. – С. 39 – 43.

# НАНЕСЕНИНЕ НАНОПЛЁНОК НА ПОРОШКИ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КОМПОЗИТОВ

<sup>1</sup>Гаршин А. П., <sup>2</sup>Богданов С. П.

A.P. Garshin, S.P. Bogdanov

Россия, <sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

Аннотация. Приведены результаты изучения плакирования (нанесение наноплёнок) методом йодного металлических транспорта порошков тугоплавких материалов (алмазов, нитрида бора, карбида кремния, карбида вольфрама, металлического вольфрама). Разработанный метод позволяет получать покрытия как на порошках с размером частиц от десяти нанометров до нескольких микрометров, так и поверхности габаритных изделий. Толщина покрытий варьируется в диапазоне от 1 нм до нескольких микрометров. Установлено, что свойства полученных металлических наноплёнок могут отличаться от свойств исходного металла, например, пленки Fe, Ni, Co с толщиной 2-3 нм являются немагнитными, а тонкая титановая плёнка является пирофорной. Из материалов, модифицированных порошков твёрдых наноплёнками металлов (титаном и молибденом) и их соединениями методом спекания, получены композиционные материалы и изучены их физикомеханические характеристики [7], которые оказались существенно выше по сравнению с материалами, спечёнными из тех же порошков без нанопокрытий. По результатам, полученным в данной работе, определено возможное практическое использование композитов, спечённых из модифицированных наноплёнками порошков тугоплавких материалов в качестве режущего и абразивного инструмента.

В докладе подробно будут рассмотрены методика получения нанопокрытий методом йодного транспорта, методы экспериментального

определения и расчета толщины наноплёнок, примеры плакированных микрои нанопорошков алмаза, кубического нитрида бора, вольфрама, карбидов кремния и вольфрама, а также некоторые свойства наноплёнок, нанесенных на порошки тугоплавких материалов и свойства спечённых режущих пластин, полученных спеканием порошка кубического нитрида бора, плакированного титаном и молибденом. Показана также перспектива практического использования композиционного материала, получаемого спеканием тугоплавких материалов, плакированных различными металлами.

**Ключевые слова**: покрытия на порошки, алмаз, нитрид бора, карбид кремния, карбид вольфрама, вольфрам, композиционные материалы.

**Annotation**. The results of the coating (of the precipitation of metal nanofilms) on the powders of refractory materials: diamonds, boron nitride, silicon carbide, tungsten carbide, metallic tungsten by the iodide-transport method were presented. The properties of composites from coating powders were learned.

**Key words**: coatings on powders, nanofilms, diamond, cubic boron nitride, silicon carbide, tungsten carbide, tungsten, composite materials.

Спекание тугоплавких порошков в компактные образцы сопряжено с рядом трудностей, которые решают, в том числе, за счёт активации процесса спекания введением в состав спекаемой композиции специальных добавок [1,2]. Однако наиболее равномерное и эффективное распределение активатора может быть достигнуто, если он будет нанесён на поверхность частиц тугоплавкой матрицы. Для плакирования микро-, и особенно, нано-порошков наиболее эффективны методы осаждения наноплёнок из газовой фазы. Как было показано в работах [3-5] удобным и технологически не сложным способом переноса металлов на поверхность тугоплавких порошков является метод йодного транспорта.

Методом йодного транспорта удалось плакировать детонационные наноалмазы (ДНА). Этот материал представляет собой зерна размером менее 50 нм, состоящие из блоков размером 1,6 нм.

Метод успешно использован для плакирования нитрида бора, карбидов кремния, вольфрама, применяемых для производства твёрдых сплавов и режущих инструментов [6-9]. Этот технологический приём позволил получить режущий композиционный материал из микропорошка сВN зернистости менее 3 мкм спеканием при давлении 3,5 ГПа [7]. Порошки нано-WC, плакированные титаном и его карбидом использовали для нанесения защитных покрытий микроплазменным напылением на титановый сплав [10]. Полученное защитное покрытие превосходят по стойкости к коррозии покрытия, напылённые из порошков карбида вольфрама, а по износостойкости они превосходят покрытия, напылённые из порошков титана.

# ЛИТЕРАТУРА

1. *Синтетические* сверхтвёрдые материалы: В 3-х т. Т.2. Композиционные конструкционные сверхтвёрдые материалы / Редкол.: Новиков Н.В. (отв. ред.) и др. Киев: Наукова думка, 1986. – 264 с.

2. *Синтез*, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко [и др.] под ред. Н. В. Новиков. Киев: Наукова думка, 1993. - 255 с.

3. *Богданов, С. П.* Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта // Физика и химия стекла. - 2011, т.37, № 2. - С. 229-237

4. *Богданов С. П.* Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках // Известия СПбГТИ. 2012. – т. 16, № 42, С. 24 – 28.

5. *Богданов С. П.* Химическая активность покрытий, полученных методом йодотранспорта // Физика и химия стекла. - 2012, т.38, №6. - С. 750-754.

6. *Поликристаллические* материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко [и др.] отв. ред. Н. В. Новиков. Киев: Наукова думка, 1989. - 192 с.

7 Богданов С. П., Гаршин А. П., Пономаренко В. А. Композиционный материал на основе микропорошка кубического нитрида бора с металлическим покрытием // Новые огнеупоры. – 2015, № 11, С. 45-51.

8. *Исследование* спекания поликристаллических и композиционных материалов на основе карбида кремния в аппарате высокого давления./ С. П. Богданов [и др.] // Новые огнеупоры. – 2015, № 2, С. 23-28.

9. *Технологии* промышленного производства твёрдо-тяжёлых сплавов на основе субмикрокристаллических порошков вольфрама и карбида вольфрама, плакированных металлами подгруппы железа / В.И. Румянцев [и др.] // Научно-техническая конференция: «Перспективные материалы и инновационные технологии для металлообрабатывающих и заготовительных производств предприятий отрасли боеприпасов» (Москва, ОАО «Научно-производственное объединение «Прибор», 26 марта 2013 года), 2013.

10. Бобкова Т.И. Фармаковский Б.В., Богданов С.П. Создание композиционных наноструктурированных поверхностно-армированных порошковых материалов на основе систем Ті/WC и Ті/ТіCN для напыления покрытий повышенной твердости // Вопросы материаловедения - 2015, №3 (83), С.80-90.

# ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Гасенкова И.В., Мухуров Н.И.

ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск, Беларусь e-mail: n.mukhurov@ifanbel.bas-net.by

Анодный оксид алюминия представляет собой уникальную пористую параметрами которой (размеры пор, самоорганизующуюся структуру, расстояние между ними, толщина оксида, физические и химические свойства) возможно варьировать как в процессе роста, так и при последующей обработке и модифицировании [1,2]. Подложки и пленки нанопористого анодного оксида алюминия (ПАОА) на алюминиевой основе и в свободном виде, получаемые электрохимическим окислением алюминия в кислотных электролитах, могут быть использованы практически для многочисленных применений [3-5]. Создание микроструктур с высокой степенью регулярности и заданными величинами диаметров нанопор достигается путем варьирования технологическими характеристиками анодирования (температура, состав и концентрация электролита, плотность электрических тока и напряжения, химического травления оксида для увеличения диаметров пор) [6]. Возможно диаметрами нанопор 10 200 нм получение микроструктур с \_ И 30 300 периодичностью \_ HM. Модифицирование периодических нанопористых структур из ПАОА проводится отжигом в окислительной и восстановительной средах в диапазоне температур 400–1200°С, в том числе и с последующей термообработкой. Функционализация ПАОА для конкретных формирования приложений достигается путем многоуровневой микроструктуры С помощью фотолитографии, локального травления алюминия и оксида алюминия, нанесения тонких пленок, созданием композитного многофазного материала при введении в электролит в процессе анодирования небольших концентраций различных соединений, заполнением полупроводниковыми, нанопор проводящими, диэлектрическими Организация компонентами или ИХ смесями. на одной подложке

фотолитографическими методами периодических локальных участков микронных размеров с отличными от других областей свойствами предопределяет возможность создания мультисенсорных систем [7].

Метод анодирования является одним из эффективных методов формирования и модифицирования нанопористых структур с необходимым набором функциональных свойств. Преимущества этого метода: 1) оксидная пленка вырастает непосредственно из металла, а не наносится извне, что практически обеспечивает высокую адгезию; 2) технологически относительно просто влиять на качество растущей пленки путем изменения состава электролита и варьирования условий процесса анодирования; 3) широкие возможности управления путем изменения электрических параметров происходящего процесса.

Приводятся конкретные устройства: сенсоры вибрации, ускорения, температуры, относительной влажности, газов; селектирующие элементы для датчиков потоков плазмы; детекторы ионизирующих, УФ- и ИК- излучений, магниторезистивные сенсоры, прототипы гиперболического метаматериала для оптического спектрального диапазона, ахроматических четвертьволновых и полуволновых пластин для поляризаторов, лаборатории на микрочипе, многоканальной пэтч-клэмп системы.

#### Список литературы:

- 1. Лыньков Л.М., Мухуров Н.И. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Мн.: УП "Бестпринт". 2002. 216с.
- G.E. Jai Poinern, N. Ali, D Fawcett. Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development. Review // Materials. – 2011. – Vol.4. – P.487-526.
- Мухуров Н.И. Алюмооксидные микро наноструктуры для микроэлектромеханических систем. – Мн.: УП «Бестпринт». – 2004. – 166с.

- Chi Lu, Zhi Chen. Anodic Aluminum Oxide Based Nanostructures and Devices. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Edited by H.S. Nalwa. – 2011. – Vol.11. – P.235-259 // www.aspbs.com/enn.
- A.M. Md Jani, D. Losic, N.H. Voelcker. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications // Progress in Materials Science. – 2013. – Vol.58. – P.636–704.
- G.D. Sulka. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. Nanostructured Materials in Electrochemistry. Edited by A. Eftekhari. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2008. – 116p.
- Mukhurov N.I., Gasenkova I.V. The capability of alumina-oxide technology on creation of high-efficient microsensors (mechanical, physical, chemical, bio-, MEMS and actuators). Theoretical calculations and modeling. Perspective designs // ISTC-Korea Workshop on Sensors, Daejeon, Korea, November 4, 2011. – P. 97–100.

УДК 546.05, 546.06, 538.958

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ЕВРОПИЕМ

Гольева Е. В., Соколов И. А., Колесников И. Е., Михайлов М. Д.

Аннотация: синтезированы нанокристаллические порошки алюмомагниевой шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, легированной ионами Eu<sup>3+</sup>, модифицированным методом Печини (разновидность золь-гель синтеза). Изучены их фазовый состав методом рентгеновской дифрактометрии, а также физико-химические свойства: морфология поверхности, распределение частиц по размерам, удельная поверхность, спектры возбуждения и фотолюминесценции.

Получены нанопорошки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с различным содержанием ионов европия и исследовано влияние концентрации Eu<sup>3+</sup> на их структурные и люминесцентные характеристики.

Ключевые слова: нанокристаллические порошки, алюмомагниевая шпинель, золь-гель синтез, оптические свойства, фотолюминесценция

Synthesis and study of magnesium aluminum spinel nanopowders doped with europium

Golyeva Elena Vladimirovna,

Postgraduate student

Department of General and Inorganic Chemistry, Institute of Metallurgy, Mechanical Engineering and Transport

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

St. Petersburg, Russia

Sokolov Ivan Aristidovich,

Prof. (Doctor of Chemical Sciences), Full Professor

Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Institute of Metallurgy, Mechanical Engineering and Transport

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

St. Petersburg, Russia

Kolesnikov Ilya Evgenievich,

PhD (Candidate of Physico-mathematical Sciences)

Specialist of Centre for Optical and Laser Materials Research

St. Petersburg State University

St. Petersburg, Russia

Mikhailov Mikhail Dmitrievich,

Prof. (Doctor of Chemical Sciences), Full Professor

Scientific and Technological Institute of Optical Materials Science, VNTs S.I. Vavilov State Optical Institute

## St. Petersburg, Russia

Abstract: Nanocrystalline magnesium aluminum spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) powders doped with Eu<sup>3+</sup> ions were synthesized via modified Pechini method (a type of sol-gel technique). Phase composition has been studied by X-ray diffraction and physico-chemical properties as surface morphology, particle size distribution, specific surface area, emission and photoluminescence spectra have also been analyzed. The MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders were obtained with different content of europium ions and doping concentration effect on their structural and photoluminescence properties has been studied.

Keywords: nanocrystalline powders, magnesium aluminum spinel, sol-gel processes, optical properties, photoluminescence

Актуальной задачей нанотехнологии является поиск и создание новых материалов с улучшенными функциональными свойствами для применения в новейших отраслях науки и техники. В последнее время повышенный интерес исследователей стал проявляться к нанолюминофорам на основе оксидных систем, легированных ионами редкоземельных элементов (РЗИ), обусловленный их особыми специфическими характеристиками. Указанные материалы обладают неограниченной фотостабильностью по сравнению с традиционными органическими люминофорами, высокой интенсивностью люминесценции, узкими характеристическими полосами возбуждения и излучения, при этом в отличие от квантовых точек они нетоксичны.

Одним из интенсивно изучаемых неорганических соединений является алюмомагниевая шпинель (AMШ, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), известная своей прозрачностью широком спектральном диапазоне (от ультрафиолетовой (УФ) до В инфракрасной (ИК) области спектра), высокой механической прочностью и термостойкостью. АМШ широко применяется для различных технологических приложений, таких как броневая оптическая керамика, литиевые аккумуляторы, катализ, датчики температуры, доставка лекарственных средств и т.п. [1,2]. Она рассматривается также как перспективная принимающая матрица для введения РЗИ, в частности ионов трехвалентного европия (Eu<sup>3+</sup>), который служит высокочувствительным

спектроскопическим зондом для изучения структурных особенностей многих кристаллических веществ. Таким образом, легируя матрицу АМШ Eu<sup>3+</sup>, можно не только получить эффективный красный фотолюминофор, но и исследовать, а также целенаправленно менять ее структуру, и, следовательно, связанные с ней функциональные свойства.

Цель данной работы заключалась в синтезе нанопорошков MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> и исследовании их физико-химических характеристик.

Для получения наноразмерных порошков АМШ использовался модифицированный метод Печини с применением в процессе синтеза химически инертной среды (расплава хлорида калия) [3,4]. Данный метод известен как наиболее практичный И недорогой способ синтеза сложнооксидных соединений с равномерным распределением ионов на молекулярном уровне. Он основан на термическом разложении геля при температурах 500 – 1000 °C, который образуется в результате реакции этерификации между цитратным комплексом металлов и этиленгликолем. Однако прокаливание геля сопровождается процессами сильной агломерации наночастиц. Поэтому предлагаемый В данной работе И спекания модифицированный способ заключается в использовании в ходе синтеза стандартным методом Печини химически инертной среды – солевого расплава, который препятствует контактам между отдельными частицами, что в итоге позволяет избежать образования крупных агломератов. Установлено [3], что дополнительная термическая обработка в солевом расплаве позволяет уменьшить агломерацию наночастиц. В качестве инертной среды был выбран расплав хлорида калия, инертность которого по отношению к используемым магния, европия подтверждена оксидам алюминия И была термодинамическими расчетами.

На рисунке 1 представлены результаты исследований кристаллической структуры синтезированных вышеуказанным способом порошков MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> методом рентгеновской дифрактометрии (рис.1а) и морфологии их поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис.1б). Концентрация ионов европия варьировалась в широких пределах (от 1 до 15 ат.%).



Рис. 1. (а) – Дифрактограммы образцов MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> (1÷15 ат.%); (б) – Микрофотография образца MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> (2 ат.%)

Рентгенофазовый анализ (РФА), согласно рисунку 1а, подтвердил во всех случаях образования одной кристаллической фазы: кубической MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с пространственной группой симметрии Fd3m. Посторонних фаз обнаружено не было. На представленных на рис.1а дифрактограммах с увеличением концентрации Eu<sup>3+</sup> наблюдается уширение линий и уменьшение их интенсивности, также было выявлено уменьшение постоянной решетки. Оба факта свидетельствуют о сильном искажении кристаллической структуры AMШ при высоких концентрациях легирующего компонента (ионов европия). Данное обстоятельство связано, в первую очередь, с большими различиями в координационных числах и ионных радиусах катионов Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup>. Из анализа литературных источников известно, что для ионов трехвалентного европия характерны высокие координационные числа (KЧ>6), а KЧ Mg<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup> в структуре шпинели равны соответственно 4 и 6. Предполагается, что большая часть ионов Eu<sup>3+</sup> замещают катионы Mg<sup>2+</sup> из-за меньшей разницы их ионных радиусов по сравнению с Al<sup>3+</sup>.

Согласно рисунку 26, синтезированные образцы состоят из наночастиц сферической формы и средним размером порядка 35 нм. Размеры частиц на снимках СЭМ хорошо согласуются с данными распределения частиц по размерам, полученных методом лазерной дифракции. Влияние концентрации ионов европия на размер и форму частиц обнаружено не было.

В работе также проведено исследование удельной поверхности образцов  $MgAl_2O_4$ :  $Eu^{3+}$  путем снятия изотерм адсорбции-десорбции (с использованием азота в качестве адсорбируемого вещества) и применения теории БЭТ. Площадь удельной поверхности ( $S_{yg,n}$ ) синтезированных порошков составила порядка 102 м<sup>2</sup>/г, причем с увеличением температуры термической обработки

(от 800 до 1200 °C) S<sub>уд.п.</sub> уменьшилось до 20 м<sup>2</sup>/г, что, предположительно, связано с образованием крупных агломератов при высоких температурах прокаливания порошков.

Для изучения люминесцентных характеристик нанопорошков MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> были сняты спектры возбуждения и фотолюминесценции, причем использовались разные способы возбуждения: через матрицу AMШ с длиной волны возбуждающего излучения ( $\lambda_{ex}$ ) 260 нм и непосредственно через ионы европия с  $\lambda_{ex}$ =393 нм. Результаты исследований представлены на рисунке 2.



Рис. 2. (а) – Спектр возбуждения образца MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> (10 ат.%); (б) – Спектры фотолюминесценции образцов MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> (2 и 10 ат.%)

Спектр возбуждения образца  $MgAl_2O_4$ :  $Eu^{3+}$  (10 ат.%), изображенный на рис. 1а, снятый в диапазоне от 260 до 590 нм (длина волны люминесценции  $\lambda_{em}$ =613 нм), состоит из широкой и сильной полосы в УФ области и ряда узких линий от 315 до 580 нм. Широкая полоса связана с переносом заряда (СТ) между ионами  $O^{2-}$  и  $Eu^{3+}$ . Пики низкой интенсивности приписываются переходам от основного уровня ионов европия ( $Eu^{3+}$ ) <sup>7</sup>F<sub>0</sub> на возбужденные уровни <sup>5</sup>L<sub>8</sub> (317.5 нм), <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (361 нм), <sup>5</sup>L<sub>7</sub> (380 нм), <sup>5</sup>L<sub>6</sub> (393 нм), <sup>5</sup>D<sub>3</sub> (413 нм), <sup>5</sup>D<sub>2</sub> (463.5 нм), <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (525 и 531 нм) и <sup>5</sup>D<sub>0</sub> (577 нм).

Нормированные спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> (2 и 10 ат.%) изображены на рис. 1б. Измерения проводились в спектральном диапазоне от 500 до 750 нм при длине волны возбуждения 260 нм и 393 нм. Все наблюдаемые полосы относятся к характерным переходам из возбужденного <sup>5</sup>D<sub>0</sub> в основное <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=0, 1, 2, 3, 4) состояние ионов Eu<sup>3+</sup>. В спектрах излучения для всех образцов доминирует электрический дипольный

переход <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (613 нм), что указывает на отсутствие инверсионной симметрии центров люминесценции.

В работе также исследовано влияние концентрации ионов европия на интенсивность ФЛ, и для каждого способа возбуждения установлена своя оптимальная концентрация Eu<sup>3+</sup> (10 ат.% при  $\lambda_{ex}$ =393 нм и 2 ат.% при  $\lambda_{ex}$ =260 нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Соглашения № 14.604.21.0078 (RFMEFI60414X0078).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «УМНИК».

Список литературы:

- 1. Толстикова Д.В. и др. Синтез и исследование нанокристаллических порошков для оптической керамики из алюмомагниевой шпинели //Оптический журнал. 2014. Т. 81. №. 12. С. 69-73.
- Гольева Е.В. и др. Влияние условий синтеза и структуры исходных нанокристаллических порошков на оптические свойства прозрачной керамики MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> //Оптический журнал. – 2016. – Т. 83. – №. 2. – С. 67-72.
- Golyeva E.V. et al. Effect of synthesis conditions and surrounding medium on luminescence properties of YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanopowders //Journal of Rare Earths. – 2015. – T. 33. – №. 2. – C. 129-134.
- 4. Kolesnikov I.E. et al. Structural and luminescence properties of  $MgAl_2$ O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanopowders //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – T. 654. – C. 32-38.

© Гольева Е.В., 2016.

# ВЛИЯНИЕ 10-И НМ СЛОЯ SB НАНОСТРУКТУРНОГО ЭЛЕМЕНТА BI НА ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.

Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Сканченко Д.О.

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена Электронный адрес: kablukova.natali@yandex.ru

Аннотация: В работе проведены исследования влияние модификации поверхности тонких пленок висмута слоем сурьмы толщиной 10 нм. Сравнивались три типа структур на подложке из слюды: пленка висмута, слой сурьмы как подслой пленки висмута, слой сурьма как покрытие пленки висмута. Исследование гальваномагнитных свойств полученных структур выявило их существенное различие в зависимости от положения слоя сурьмы в структуре и толщины пленки висмута.

Ключевые слова: висмут, сурьма, слоистые структуры, тонкие пленки, гальваномагнитны свойства, модификация поверхности пленки.

Annotation : The work studied the effect of surface modification of bismuth thin films with antimony layer 10 nm thick. Three types of structures on substrate of mica: bismuth film, antimony bismuth layer beneath the film, layer of bismuth antimony film were compared. A study of the galvanomagnetic properties of obtained layers showed a significant difference in the effect of antimony layer, depending on its position in the structure and thickness film Bi.

*Keywords: bismuth, antimony, layered structures, thin film of galvanomagnetic properties, modification of surface film.* 

## 1. Введение

Структура и свойства низкоразмерных объектов существенным образом определяются не только их составом, но и взаимодействием с окружением, из которого наиболее значимыми являются подложки, переходные слои и покрытия различного типа. Влияние типа и структуры подложки на структуру и свойства пленок висмута и твердых растворов висмут-сурьма представлены в работах [1, 2, 3].

В данной работе рассмотрено влияние тонкого (10 нм) слоя сурьмы на гальваномагнитные свойства пленок висмута толщиной (80 – 700 нм) в зависимости от его расположения. С этой целью исследовались три варианта структур: подложка – пленка Ві, подложка - пленка Sb – пленка Ві, подложка - пленка Ві – пленка Ві, подложка - пленка Ві – пленка Ві, подложка - пленка Ві – пленка Sb.

## 2. Получение и исследование структуры тонких пленок

Пленки получены методом термического напыления в вакууме (10<sup>-5</sup> Topp). Основываясь на опыте получения пленок полуметаллов имеющемся в нашей лаборатории, были выбраны следующие технологические режимы получения: пленки висмута получали при температуре подложки 120 °C, пленки сурьма – 160 °C, отжиг структуры проводился при температуре 250 °C в течение 60 минут. В качестве подложек использовалась слюда мусковит. Структура пленок исследовалась методами атомно-силовой микроскопии (ACM). Гальваномагнитные свойства исследовались в интервале температур 77-300 К, и магнитном поле до 0.65 Тл.

Согласно литературным данным и результатам наших исследований, структура тонких пленок висмута на подложках из слюды мусковит представляет собой блочный текстурированный кристалл с тригональной осью С3 параллельной нормали плоскости пленки [4].



1.

Рисунок

В одном ИЗ типов исследованных тонкопленочных структур пленка сурьмы является подслоем для пленки висмута и, следовательно, может оказать влияние на структуру пленки висмута. Учитывая это, была исследована структура пленки сурьмы толщиной 20 нм.

изображение ультратонкой пленка На рисунке 1 приведено ACMсурьмы (20нм). Размер скана 10х10 изображение поверхности мкм. ультратонкой пленки сурьмы (20 нм)

ACM-

на слюде. На поверхности пленки отсутствуют характерные для роста из пара фигуры роста. На этом основании можно сделать вывод, что пленка сурьмы либо мелко блочная, либо имеет аморфную структуру.

На рисунке 2 приведено АСМ–изображение поверхности исходной пленки висмута на слюде без слоя сурьмы. Анализ взаиморасположения фигур роста на поверхности пленки позволяет утверждать, что пленка является блочной с размерами кристаллитов от 1 мкм до 10 мкм. Кристаллографическая ориентация блоков соответствует ориентации оси СЗ параллельно нормали пленки.



**Рисунок 2.** АСМ-изображения пленки висмута толщиной 600 нм на слюде, до (слева) и после (справа) выявляющего химического травления.

Пленка висмута на слюде, с покрытием в виде пленки сурьмы (10 нм), имеют кристаллическую структуру аналогичную исходной пленке висмута той же толщины, рисунок 3. Такое совпадение кристаллических структур естественно, так как обе пленки получаются в одинаковых условиях, а на вторую всего лишь наносится дополнительное покрытие. На рисунке 4 приведено АСМ–изображение пленки висмута с подслоем из пленки сурьмы (10 нм). Форма фигур роста указывает на то, что кристаллографическая ориентация этой пленки соответствует направлению оси СЗ параллельно нормали пленки. Размеры кристаллитов меньше и составляют 0.5 - 7 мкм.

Таким образом, анализ кристаллической структуры пленок показал, что подслой сурьмы незначительно уменьшает размеры блоков, но качественно не изменяет кристаллографическую ориентацию пленки.

Висмут и сурьма могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов, при этом происходит существенное изменение зонной структуры вещества, а, следовательно, и его свойств. Чтобы убедится в неизменности слоистой структуры, мы провели элементный анализ пленок, используя метод электронной растровой микроскопии. Исследование показало, что в исследуемых образцах присутствие сурьмы в объеме пленки висмута не обнаружено.





# 3. Гальваномагнитные свойства и анализ результатов

На рисунке 5 представлена температурная зависимость удельного сопротивления исследуемых пленок на слюде. Как видно из рисунка, удельное сопротивление пленок с суммарной толщиной 90 нм заметно больше пленок с толщиной 640 нм и 790 нм. Заметим, что подслой сурьмы по-разному влияет на удельное сопротивление толстой и тонкой пленок висмута. В тонких пленках подслой сурьмы уменьшает удельное сопротивление пленки, а покрытие увеличивает его. В пленках толщиной больше 600 нм, слой сурьмы увеличивает сопротивление пленки вне зависимости от своего положения, но степень увеличения разная. На рисунке 6 представлены температурные зависимости



исходных пленок висмута И слоистых структур на их основе. Более толстые пленки висмута и структуры на их основе имеют магнетосопротивление ожидаемо большее при всех температурах, чем тонкие структуры. Однако влияние слоя сурьмы на пленки висмута разной толщины не одинаковое. В структурах с общей толщиной 90 нм использование подслоя сурьмы увеличивает значение магнетосопро-тивления, a использование слоя сурьмы В качестве покрытия - уменьшает в 10сравнению раз ПО КИ С магнетосопротивлением исходной пленки. В структуре на основе толстой пленки (640 нм), наоборот, подслой сурьмы значительно уменьшает магнетосопротивление, а покрытие слоем сурьмы практические не уменьшает его. (При температуре 77 К  $\Delta \rho / \rho_{mica-Bi-}$  $_{Sb(10nm)} = 1.7$  и  $\Delta \rho / \rho_{mica-Bi} = 1.9$ ).

На рисунке 7 представлены результаты по измерению коэффициента Холла. Как видно из

представленных результатов, влияние слоя сурьмы на коэф. Холла



Рисунок 6. Магнетосопротивление при В=0,65 Тл, В||n: а-висмут и сурьма, б – висмут с подслоем сурьмы, в – висмут покрытый сурьмой.

так же значительно различается в зависимости его расположения и от толщины пленки висмута.

Таким образом в результате проведенных исследований получен неожиданный результат. Попытки объяснить его в рамках простых моделей: соединенные параллельно слои сурьмы И висмута ИЛИ изменения коэффициента зеркальности в пленке висмута, не дали положительного результата. Возможно, изменения носят более глубинный характер и затрагивают энергетической изменение структуры носителей заряда. Для выявления причин такого влияния ультра тонкого слоя сурьмы на свойства пленок висмута необходимо проведение дальнейших систематических исследований.

## 4. Выводы

Исследования кристаллической структуры пленок висмута показало, что подслой или покрытие Sb (10nm) не оказывают значительного влияния на кристаллическую структуру пленок висмута. Исследования



висмута и слоя сурьмы (10 нм) показали, что:

 подслой сурьмы (10 нм) или покрытие (10 нм) приводят к различным изменениям свойств пленок висмута, что проявляется наиболее существенно в свойствах пленок толщиной 80-100 нм;

• наблюдается качественное изменение воздействия слоев сурьмы на свойства пленок висмута при изменении толщины от (80-100 нм) до (600-700 нм).

Требуется проведение дополнительных систематических исследований с целью выявления причин и механизмов обнаруженного эффекта.

# 5. Список литературы

1. Грабов В. М. Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута и сплавов висмут– сурьма на подложках с различным температурным расширением [Текст] / Грабов В. М., Комаров В. А.,Каблукова Н. С. //Физика твердого тела. – 2016. – Т

2. Каблукова Н.С. Влияние линейного расширения материала подложки на явления переноса в блочных и монокристаллических пленках системы висмутсурьма. [Текст] / Каблукова Н.С., Комаров В.А., Демидов Е.В., Христич Е.Е. // Известия РГПУ им А.И. Герцена. Серия Естественные и точные науки. – 2012. - № 153 –С. 13-19

Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок [Текст] / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. — М.: Наука, 1972. — 320 с.

4. Комаров В.А. и др. Особенности структуры пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме [Текст] / Комаров В.А. и др. //Известия Российского государственного педагогического университета им. АИ Герцена. – 2009. – №. 95.

# УДК 666.3-121

# МИКРОСТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ В<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub> НА ОСНОВЕ СОВМЕСТНО СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

Жидкова Т.В., Данилович Д.П., Орданьян С.С. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия, asid-92@mail.ru, ceramic-department@yandex.ru

# Microstructure of materials in the B<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub> system based on the jointly synthesized powders

На сегодняшний день особое внимание исследователей, работающих в отраслях машиностроения, космической и транспортной техники, атомной энергетики, уделяется созданию новых композиционных керамических материалов. Одним из главных преимуществ гетерофазных материалов перед монофазными является возможность нивелировать интенсивный рост зерен при спекании керамики за счет эффекта взаимного экранирования, а также возможность улучшать и регулировать требуемые свойства материала, сочетая свойства входящих в состав композита компонентов.

Композиты в системе B<sub>4</sub>C–SiC–TiB<sub>2</sub> перспективны для создания высоко износостойких деталей, абразивных материалов, легковесной брони, контролирующих стержней ядерных реакторов и т.д. [1].

Ранее нами был осуществлен совместный синтез высокодисперсных смесей порошков карбида бора, карбида кремния и диборида титана эвтектического состава (состав эвтектики согласно [2]) в одну стадию в соответствии с общим уравнением:

# $6H_3BO_3 + SiO_2 + TiO_2 + 15C \xrightarrow{t} B_4C + SiC + TiB_2 + 9H_2O \uparrow + 13CO \uparrow$

Для этого исходные вещества предварительно совместно измельчали, затем смеси подвергали термической обработке в вакууме при температуре 1550 °C с выдержкой в течение 1 часа. Микроструктура полностью синтезированных образцов-порошков была представлена частицами двух типов: крупными сростками хорошо ограненных кристаллов карбида бора размером до 0,5 мкм и мелкими неагломерированными сферическими частицами нанодиапазона (d<sub>ср</sub>~50 нм).

В настоящей работе было проведено горячее прессование полученных порошков при давлении 30 МПа с выдержкой в течение 30 мин при температуре 1950 °C в аргоне. На спеченных композитах изучалась микроструктура, распределение компонентов друг относительно друга и химический состав.

РЭМ-анализ микроструктуры образца показал относительно хорошую равномерность распределения требуемых компонентов (B<sub>4</sub>C, SiC, TiB<sub>2</sub>) в материале. Средний размер неагломерированных зерен в спеченных образцах составил ~200 нм. Присутствие кислорода в образцах зафиксировано не было.

В продолжение работы планируется провести серию новых экспериментов с изменением технологических параметров синтеза и состава

исходных смесей с целью получения синтезированных порошков с большей однородностью дисперсного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 10.2525.2014/К).

Список литературы:

Suri, A. K. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri et al. // International Materials Reviews. – 2010. – Vol. 55, № 1. – P. 4–40.

2. Li, W.-J. Preparation of directionally solidified  $B_4C$ -Ti $B_2$ -SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties / W.-J. Li, R. Tu, T. Goto // Mater. Trans, JIM. – 2005. – Vol. 46, No 9. – P. 2067–2072.

## УДК 53.043

## ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ БОРОУГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

П.А. Запороцков, С.В. Борознин, И.В. Запороцкова

P.A. Zaporotskov, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova

Павел Александрович Запороцков, Волгоградский государственный университет, Россия, г. Волгоград, paulzaporotskov@gmail.com

Сергей Владимирович Борознин, кандидат физико-математических наук, Волгоградский государственный университет, Россия, г. Волгоград, sboroznin@mail.ru

Ирина Владимировна Запороцкова, доктор физико-математических наук, Волгоградский государственный университет, Россия, г. Волгоград, irinazaporotskova@gmail.com

## Аннотация

Представлены результаты теоретического исследования однослойных бороуглеродных  $BC_3$ нанотрубок, полученных путем скручивания гексагонального квазипланарного карбида бора, с двумя вариантами (типами) атомов бора и углерода поверхности, упорядочения содержащих вакансионные дефекты (так называемые V дефекты). Расчеты выполнены с использованием полуэмпирического метода MNDO в рамках модели ионновстроенного ковалентно-циклического кластера. Рассмотрены два типа дефектов поверхности бороуглеродных  $BC_3$  нанотрубок:  $V_B$  дефект, когда из структуры удаляется атом бора, и V<sub>C</sub> дефект, когда из структуры удаляется атом углерода. Доказано, что введение дефектов в ВС<sub>3</sub> тубулены обоих типов приводит к изменению ширины запрещенной зоны и соответствующему изменению проводящих свойств. Рассмотрен механизм миграции вакансии по поверхности ВС<sub>3</sub>нанотрубок и сделан вывод о том, что перемещение вакансии фактически представляет собой движение ионов бора и углерода тубулена по поверхности, что позволяет говорить о возможности ионной проводимости тубулярных бороуглеродных наносистем. Проведено сравнение особенностей процессов миграции вакансий в углеродных и бороуглеродных нанотрубках и сделан вывод о большей вероятности реализации механизма ионной проводимости в бороуглеродных нанотрубах по углеродными. Рассчитана температурная сравнению с зависимость относительной ионной проводимости для ВС<sub>3</sub> нанотруб. Сделан вывод о том, что бороуглеродные нанотубулярные системы могут быть отнесены к классу материалов, обладающих ионной проводимостью, электронные свойства которых можно изменять, используя механизм структурной модификации за счет целенаправленного введения вакансионных дефектов.

**Ключевые слова:** *бороуглеродные нанотрубки, вакансионные дефекты, миграция вакансии, ионная проводимость.* 

#### Summary

The results of theoretical research of single-walled boron-carbon  $BC_3$  nanotubes received by twisting of hexagonal quasi-planar boron carbide with two variants (types) of arrangement of boron and carbon atoms of surface containing vacancy defects (so-called V defects) are presented. The calculations are executed within the semi-empirical MNDO method in a framework of ionic-built covalent-cyclic cluster model. Two types of surface defects of boron-carbon  $BC_3$  nanotubes are considered:  $V_B$  defect when boron atom is removed from structure, and  $V_C$  defect when carbon atom is removed from structure. It is proved that introduction of both types of defects in  $BC_3$  tubulene leads to change of the width of energy gap and to corresponding change of the conductive properties. The mechanism of the vacancy migration on the surface of  $BC_3$  nanotubes is considered and the conclusion is drawn that vacancy movement actually represents the movement of boron and carbon ions on a surface of tubulene and that fact suggested us to allow the ionic conductivity possibility on the boron-carbon tubulene nanosystems. Comparison of features of vacancies migration processes in carbon and the boron-carbon nanotubes is carried out and the conclusion is drawn on bigger probability of realization of the mechanism of ionic conductivity in the boron-carbon nanotubes in comparison with carbon. Temperature dependence of relative ionic conductivity for  $BC_3$  nanotubes is calculated. The conclusion is drawn that boron-carbon nanotubulene systems can be carried to a class of the materials possessing ionic conductivity which electronic properties can be changed, using the mechanism of structural modification due to purposeful introduction the vacancy defects.

*Keywords: boron-carbon nanotubes, vacancy defects, vacancy migration, ionic conductivity.* 

Для создания класса твердотельных структур с ионной проводимостью требуются новые материалы, электронные свойства которого можно было изменять, используя тот или иной механизм его модификации. В настоящее время все активнее изучаются новые виды нанотубулярных структур –

бороуглеродные BC<sub>n</sub> нанотрубки [1]. Предполагается, что данные системы, проводимости, обладающие полупроводящим типом найдут широкое применение в электронике благодаря большей (по сравнению углеродными трубками) стабильностью проводящих свойств. Нами было проведено исследование бороуглеродных ВС<sub>3</sub> нанотруб ДВУХ типов взаимного упорядочения атомов бора и углерода поверхности – так называемые типы А и Б (рис. 1), содержащих вакансию (V дефект), с использованием метода MNDO в рамках модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера. Рассмотрены два типа дефекта: 1) V<sub>B</sub> дефект, когда из структуры удаляется атом бора; 2) V<sub>C</sub> дефект, когда из структуры удаляется атом углерода. Анализ результатов установил, что введение дефектов в ВС<sub>3</sub> тубулены обоих типов приводит к изменению ширины запрещенной зоны.

Были исследованы характеристики процессов перемещения вакансионного дефекта на поверхности бороуглеродных нанотрубок (6,0). Процесс перемещения моделировался пошаговым приближением соседнего атома углерода или бора к месту локализации вакансии вдоль виртуальной С-V или B-V связи. Рассмотрены два типа перемещения по двум химически неэквивалентным связям (рис. 2). При таком моделировании казалось, что вакансия перемещается в направлении, противоположном движению мигрирующего атома, то есть, учитывая, что атомы ВС<sub>3</sub>-нанотруб имеют положительные или отрицательные заряды, движение дефекта может быть трактовано как движение ионов бора или углерода. Следовательно, можно говорить о так называемой ионной проводимости ВС<sub>3</sub>-нанотруб.



**Рис. 1.** Расширенная элементарная ячейка BC<sub>3</sub> нанотрубок (6,0): а) тип А взаимной ориентации атомов С и В; б) тип Б взаимной ориентации атомов С и В.



Рис. 2. Пути миграции атомов к вакансии.

Последовательное приближение атомов С и В позволило построить профили поверхности потенциальной энергии процесса переноса вакансии и рассчитать энергию активации (E<sub>a</sub>) этого процесса (рис. 3, 4, табл. 1). Выполнено сравнение полученных характеристик со случаем миграции для углеродных нанотрубок [3]. Наименьшая величина потенциального барьера характерна для BC<sub>3</sub> нанотруб типа A, а наибольшая – для C нанотруб. Это означает, что реализация механизма ионной проводимости в BC<sub>3</sub> нанотрубах с энергетической точки зрения более выгодна, чем в углеродных.

Учитывая замечание о фактическом движении ионов бора или углерода, связанном с миграцией вакансии, вычисленные величины энергий активации можно использовать для исследования температурной зависимости так называемой ионной прыжковой проводимости в приближении жесткой

решетки по известной формуле: 
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$
, где k –

константа Больцмана, Т – температура. Следует заметить, что эта формула применима при низких температурах kT <<  $E_a$ , когда можно пренебречь температурной зависимостью величины  $E_a$ . На рис. 4 представлены зависимости относительной проводимости  $\sigma(T)/\sigma(300)$  как функции температуры. Анализ кривых показал, что для нанотрубок (6,0) наблюдается малое различие в поведении проводимости для двух различных вариантов (I и II) переноса вакансии. Исключение составляет путь I для BC<sub>3</sub>-нанотруб типа A.

Путь миграции	E <sub>a</sub> <sup>A</sup> , эB	Е <sub>а</sub> <sup>Б</sup> , эВ	Е <sub>а</sub> <sup>с</sup> , эВ
Ι	2,38	3,44	3,40
II	0,84	1,63	4,12



**Рис. 3.** Профили потенциальной энергии процессов переноса вакансий из одного узла кристаллической решетки в другой для BC<sub>3</sub> нанотрубок (6, 0) типа A: а) путь I переноса дефекта; б) путь II переноса дефекта.



**Рис. 4.** Профили потенциальной энергии процессов переноса вакансий из одного узла кристаллической решетки в другой для BC<sub>3</sub> нанотрубок (6, 0) типа Б: а) путь I переноса дефекта; б) путь II переноса дефекта.





## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вычисленные значения энергии активации дефектов показывают, что наиболее вероятно образование вакансий на поверхности BC<sub>3</sub> нанотруб типа А. Введение вакансии в структуру бороуглеродных нанотруб существенно изменяет величины верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей. Следствием этого является увеличение ширины запрещенной зоны нанотруб, модифицированных V дефектом. Полученные значения ширины

запрещенной зоны показывают, что введение дефекта позволяет целенаправленно изменять физические (проводящие) свойства материалов. Установлено, что атомы бора и углерода, локализованные вблизи вакансии, приобретают положительный и отрицательный заряд. Поэтому движение дефекта можно трактовать как перемещение ионов бора или углерода по ВС<sub>3</sub>-нанотрубки. поверхности Вид температурной зависимости относительной ионной проводимости для бороуглеродной нанотрубки и тубулена подобны. Значения углеродного качественно величин потенциальных барьеров ВС<sub>3</sub> нанотруб меньше, чем у С-тубуленов, что свидетельствует о большей вероятности реализации механизма ионной проводимости в бороуглеродных нанотрубах по сравнению с углеродными.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № НК 15-48-02314 и в рамках Госзадания Министерства образования и науки № 252.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

 Rubio, A. Formation and electronic properties of BC<sub>3</sub> single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. / A. Rubio [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004.
Vol. 69. – P. 245403.

2. Запороцкова, И.В. Строение и свойства композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов. [Текст]: [Монография] / И.В. Запороцкова; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2015. – 440 с.

 Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства [Текст]: [монография]
И.В. Запороцкова; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СВОЙСТВА БИТУМОВ

И.В. Запороцкова, И.В. Архарова

I.V. Zaporotskova, I.V. Arkharova

Ирина Владимировна Запороцкова, доктор физико-математических наук, Волгоградский государственный университет, Россия, г. Волгоград, irinazaporotskova@gmail.com

Ирина Викторовна Архарова, Волгоградский государственный университет, Россия, г. Волгоград, arkharova\_irina@mail.com

**Abstract.** It is assumed that carbon nanotubes can be used as an additive, which will improve the properties and functional characteristics of asphalt concrete coverings. The basic principles of creation of the new road material received by bitumen reinforcing by carbon nanotubes are presented.

The plan's analysis for development in the road and transport sphere suggested, that there are need of application of the new technologies. In this paper we suggested the new technology of road asphalt qualities improving using carbon nanotubes. For this reason studying of some properties of the received composite mixes is important.

The results of the experiment showed that the strength and elasticity of the resulting asphalt pavement have been increased, as well as increased water resistance, heat resistance and cold resistance and extended temperature range of its installation in the region of negative temperatures. This method is economical, effective and aimed at obtaining highly durable material having improved physical and mechanical properties and performance.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, углеродные нанотрубки, асфальтобетонные покрытия, армирование, допирование, физикомеханические характеристики асфальтобетона.

**Keywords:** carbon nanomaterials, carbon nanotubes, asphalt concrete coverings, reinforcing, doping, physic-mechanical characteristics of asphalt concrete.

#### введение.

Развитие фундаментальных прикладных представлений И 0 наноматериалах и нанотехнологиях уже в ближайшие годы приведет к изменениям многих сферах: В кардинальным BO материаловедении, энергетике, электронике, информатике, машиностроении, медицине, сельском хозяйстве, экологии. Не обойдет этот процесс и область строительства и, в частности, дорожно – транспортную сферу. Существенное развитие и модернизация дорог во всем мире требует расширения направлений научных исследований дорожно-транспортного комплекса. В для дорожном строительстве необходимо применять новые технологии, позволяющие создавать качественное дорожное покрытие.

Анализ общих сведений об асфальтобетонах и знания об упрочняющих характеристиках углеродных нанотрубок (УНТ) [1-4] – уникального материала нанотехнологий – позволили предположить, что углеродные нанотубулярные материалы могут быть использованы для улучшения эксплуатационных характеристик асфальтобетонов, причем возможно осуществлять присадки нанотрубок как в горячий, так и холодный битум.

Введение углеродных нанотрубок [5-7] в жидкий битум существенно повышает прочность и упругость получаемого асфальтового покрытия. Важнейшим условием прочности и долговечности асфальтобетона является сцепление битума с поверхностью песка. Поскольку пески преимущественно кварцевые, а адгезия битума к поверхности кварцевых зерен недостаточна, то нанотрубки, обладающие исключительно высокими адгезионными свойствами, обеспечат прочное сцепление битума с песком.

Способ упрочнения асфальтового дорожного покрытия углеродным наноматериалом осуществляется следующим образом [8]. За основу берут известный способ приготовления асфальтобетонной смеси по ГОСТ 9128 – 84 [9]. Приготовление смеси заключается в смешении в нагретом состоянии щебня, природного дробленого песка, минерального порошка и нефтяного дорожного битума, взятых в соотношениях, определяемых требованиями указанного стандарта. При этом основным компонентом смеси является битум. Битумные вяжущие материалы, как правило, являются практически нефтепереработки. отходами процесса Поэтому важнейшей задачей модификации битумов становится улучшение физико таких ИХ механических и химических свойств. Для повышения долговечности и качества таких материалов используют введение в их состав различного рода добавок, позволяющих улучшить присущие битумам свойства И модифицировать их в необходимом для практики направлении. В предлагаемом способе это достигается добавлением в нефтяной битум углеродного наноматериала (однослойных и многослойных углеродных нанотрубок) и их совместном структурировании.

Полученные по предложенной технологии композиты на основе битумов, допированных углеродным наноматериалом (углеродными нанотрубками), могут быть использованы при устройстве покрытий и оснований на автомобильных дорогах всех категорий во всех дорожно – климатических зонах России.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведено армирование битума углеродным наноматериалом углеродными нанотрубками, взятыми в различных массовых добавках: 0,001; 0,01; 0,1 мас. %. Экспериментально определены следующие параметры созданной композиционной смеси:

1) Растяжение при температуре 25 °С (ГОСТ 11505 – 75).
Сущность метода заключается в определении максимальной длины, на которую может растянуться без разрыва битум, залитый в специальную форму, раздвигаемую с постоянной скоростью при заданной температуре [10].

2) Вязкость (ГОСТ 11501 – 78).

Сущность метода заключается в измерении глубины, на которую погружаются иглы пенетрометра в испытуемый образец битума при заданной нагрузке, температуре и времени; значение выражается в единицах, соответствующих десятым долям миллиметра (0,1 мм) [11].

3) Температура размягчения (ГОСТ 11506–73).

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой битум, находящийся в кольце заданных размеров, в условиях испытания размягчается и, перемещаясь под действием стального шарика, коснется нижней пластинки [12].

Для определения влияния добавок УНТ на функциональные характеристики битума параллельно исследовались образец без добавок – базовый образец.

Результаты полученных значений вязкости, температуры размягчения и растяжения исследуемых образцов (базового образца битума без добавления углеродных нанотрубок и смесей битума с различным содержанием УНТ) представлены в табл. 1.

Содержание УНТ, %	Пенетрация (вязкость), мм	КиШ (температура размягчения),°С	Растяжение, см
Базовый образец	68±1,224	42,5±0,5	131,5±8,5
0,001%	51,25±1,299	46,25±0,2559	78±4
0,01%	58±1,581	45,75±0,2559	133,5±7,5
0,1%	66,75±2,680	43,125±0,125	148

Таблица 1 – Основные физико – механические параметры

На основании анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что при добавлении углеродных нанотрубок в битум его свойства

улучшаются в двух параметрах из трех, а именно, улучшается показатель пенетрации и улучшается параметр растяжения. Из рассмотренных количеств УНТ, введенных в битум, лучшие результаты обнаруживает композитная смесь, содержащая 0,001% по массе углеродных нанотрубок.

Техническим результатом является повышение прочности и упругости получаемого асфальтового покрытия. Этот способ экономичен, эффективен и направлен на получение особо прочного материала, обладающего улучшенными физико – механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками. Снижение износа асфальтового покрытия, модифицированного углеродным наноматериалом, приведет к существенному экономическому эффекту.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копотева Т.А. Ресурсная оценка сфагновых мхов и их восстановление после заготовки сырья // Растительные ресурсы. 2013. Т. 49, вып. 1. С. 57–64.

2. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение // Москва: Бином. 2011. 488 с.

3. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191 – 1231.

4. Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства // Волгоград : Изд – во ВолГУ. 2009. 469 с.

5. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века // Москва: Техносфера. 2003. 364 с.

6. Reich S., Thomsen C., Maultzsch J. Carbon nanotubes. Basic concepts and physical properties // Berlin: Wiley – VCH Verlag. 2003. 218 s.

 Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977 - 1009.

 Запороцкова И.В., Сипливый Б.Н. Способ упрочнения асфальтового дорожного покрытия углеродным наноматериалом. Патент РФ № 2515007 С1, зарегистрировано в Государственном реестре изобретении РФ. Опубликовано: 10.05.2014, Бюл. № 13.

 9. ГОСТ 9128 – 84. Смеси асфальтобетонные дорожные, аыеродромные и асфальтобетон. – взамен ГОСТ 9128-76; введ. 01.01.1985. – М.: Стандартинформ, 1986. – 28 с.

10. ГОСТ 11505 – 75. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости. – взамен ГОСТ 11505 – 65; введ. 01.01.1977. – М.: Стандартинформ, 2008. – 4 с.

 ГОСТ 11501 – 78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – взамен ГОСТ 11501 – 73; введ. 01.01.1980. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.

 ГОСТ 11506 – 73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. – взамен ГОСТ 11506 – 65; введ.
 01. 07.1974. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.

УДК 544.2 +544.72

### ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ML - ALD

Е.Г. Земцова, Д.В. Юрчук, В.М. Смирнов, Б.Н. Семенов,

Н. Ф. Морозов

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

E-mail: <u>vms11@yandex.ru</u>

### Ключевые слова

Синтез, газовая фаза, нанопленка, карбид кремния, поверхностные химические реакции, дисперсный оксид алюминия

### Keywords

Synthesis, gas phase, nanofilm, silicon carbide, surface chemical reaction, the dispersed aluminium oxide

### Аннотация

В данной работе исследована возможность низкотемпературного синтеза нанослоев карбида кремния (sic) на поверхности оксида алюминия. Изучены особенности протекания поверхностных химических реакций функциональных групп на поверхности дисперсного оксида алюминия. Установлено, что метильные (CH<sub>3</sub>) группы наиболее пригодные при синтезе карбидных наноструктур в инертной среде, по сравнению с гидроксильными (OH) или метоксильными ( OCH<sub>3</sub> ) группами. Методом рентгеновской дифракции и электронной микроскопии установлено, что синтезированные при 600°C слои толщиной 30 нм представляют собой аморфный карбид кремния. После прогрева образца при температуре 900°C происходит образование кристаллической фазы карбида кремния

### Abstract

In this paper we investigate the possibility of low-temperature synthesis of nanolayers of silicon carbide (sic) on the surface of aluminum oxide. It is established that methyl (CH3) groups are most suitable during the synthesis of carbide nanostructures in an inert environment, in comparison with hydroxyl (OH) or metaxylem (OCH3) groups. Carried out the synthesis of nanostructures of silicon carbide on the surface of aluminum oxide deposited on silicon at a temperature of 600°C. XRD and electronic microscopy it is established that synthesized at 600°C layers with a thickness of 30 nm are amorphous silicon carbide. After heating the sample at a temperature of 900°C the formation of crystalline phase of silicon carbide. The features of the proceeding of the surface chemical reactions of functional groups on the surface of the particulate aluminum oxide with low-molecular substances were examined.

### 1. Введение

Покрытия и пленки карбида кремния защитного, износостойкого и электронного применения характеризуются высокой термо- и химической

стойкостью, твердостью, высокой для керамики теплопроводностью, сочетаемостью с углеродными материалами (конструкционными графитами, углеволокнами; ) функционального назначения - такими, как алмазные пленки) благодаря совместимости по химической природе и близости коэффициентов термического расширения, барьерным свойствам - низкого коэффициента диффузии атомов углерода в SiC [1]. Карбид кремния широкозонный полупроводник с высокой подвижностью электронов и высоким пробойным напряжением, обладающий фоточувствительностью, что обуславливает его применение для высокотемпературных, силовых, ВЧэлектронных приборов, в оптоэлектронике. Таким образом можно сказать, что в настоящее время карбид кремния — очень востребованный материал, который широко используется в различных областях промышленности.

Среди различных методов получения большое значение, вследствие своей универсальности, имеют термически активированные химические реакции образования карбида кремния из газообразных реагентов при высоких температурах (метод CVD), поскольку позволяют синтезировать не только пленочные структуры, но и покрытия на зернистых материалах [2].

Одним из недостатков существующих промышленных технологий изготовления материалов, в том числе, материалов электронной техники на основе карбида кремния является высокая температура синтеза пленок SiC (1500 – 1650 °C), которая связана с высокими затратами энергии.

Между тем, при низких температурах (700 – 1000 °C), в зависимости от режимов осаждения можно синтезировать микрокристаллические, нанокристаллические, аморфные, слои SiC, которые обладают огромным потенциалом для создания различных материалов.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование возможности синтеза дисперсных порошков и микро- и нанослоев карбида кремния (SiC) на пленке оксида алюминия, нанесённого на кремний и дисперсных частицах оксида алюминия при низких температурах (600 –700 °C) с помощь метода молекулярного наслаивания (ML – ALD) [3-5].

#### 2. Материалы и методы исследований

#### 2.1. Исходные вещества. Методика синтеза

Синтез дисперсных порошков и микро- и нанослоев карбида кремния (SiC) на поверхности оксида алюминия, нанесённого на кремний и на дисперсных частицах оксида алюминия осуществлялся в газовой фазе методом (MH) В качестве молекулярного наслаивания подложек В работе использовали: 1. наночастицы оксида алюминия, полученные по золь-гель технологии [6,7]; средний размер частиц составлял 40-80 нм (СЭМ, Dynamic LLS), удельная поверхность 120-150 м<sup>2</sup>/г. 2. пластины монокристаллического кремния марки 1А2 КД 57,5, предварительно отполированные механически класса чистоты. Ориентация поверхности – [100]. Пластины до 14 приготавливали к синтезу путем обезжиривания кипячением в растворителе (изопропиловый спирт) в течение 10 – 15 мин. Подложки 0,5 – 2 мин протравливают в травителе СР-8 (смесь HNO<sub>3</sub> и HF) или 10%-ном растворе HF. Травление проводят во фторопластовых стаканах под тягой. Затем подложки промывают 1-3 мин в деионизованной воде, подсушивают на фильтровальной бумаге и переносят в чашки Петри. На пластины кремния размером 1,5х 1,5 см методом ML – ALD наносили пленку оксида алюминия толщиной 20 нм в газовой фазе по методике описанной в работе [8]. Взаимодействие реагентов с поверхностью дисперсного порошка оксида алюминия и пластины кремния нанесённым слоем оксида алюминия проводили в реакторе проточного типа, в токе осушенного инертного газа (гелий), который одновременно обеспечивал удаление ИЗ реактора газообразных продуктов реакции. В качестве низкомолекулярных реагентов использовали следующие вещества:  $CCl_4$ ,  $Cl_2Si(CH_3)_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3SiH_3$ .

### 3. Результаты исследований их обсуждение

Первоначально, с целью выяснения особенностей протекания химических поверхностных реакций низкомолекулярных веществ с

поверхностными атомами слоя оксида алюминия были изучены реакции на поверхности пластин кремния со слоем γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3.1 Получение кремний-углеродных групп на поверхности пластин кремния со слоем γ-A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Синтез методом МН кремнийуглеродных групп на поверхности пластин кремния со слоем γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно представить в следующем виде:

$$\equiv Si[Al_2O_3]aOH + CCl_4 \rightarrow \equiv Si[Al_2O_3]a - Cl + HCl\uparrow$$
(1)

$$\equiv Si[Al_2O_3]_a - Cl + CH_4 \rightarrow \equiv Si[Al_2O_3]_a - CH_3 + HCl\uparrow$$
(2)

 $\equiv Si[Al_2O_3]_a - CH_3 + Cl_2Si(CH_3)_2 \rightarrow \equiv Si[Al_2O_3]_a - HC = Si(CH_3)_2 + 2HCl\uparrow$ (3)  $\equiv Si[Al_2O_3]_a - HC = Si(CH_3)_2 + Cl_2Si(CH_3)_2 \rightarrow \equiv Si[Al_2O_3]_a - HC = Si(CH_3)_2 + 2HCl\uparrow (4)$ 

где ≡Si[ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]аOH — поверхностные атомы кремния с нанесенной пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, определенной толщины и содержащей поверхностные OH группы.

Продукт 1 цикла реакций ML – ALD —  $\equiv$ Si[ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>a</sub> – HC =Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> содержит, связанные ковалентной связью кремнийуглеродные группы HC =Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с поверхностными CH<sub>3</sub> группами, способными к следующей реакции с Cl<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Полученный образец попеременно обрабатывался при t = 500°C в реакторе проточного типа реагентами метаном и диметилдихлорсиланом.

Синтез включал следующую последовательность операций:

пластины помешали в реактор и обрабатывали парами CCl<sub>4</sub> при температуре
 350<sup>0</sup>С для удаления оксидного слоя (реакция 1);

2. затем повышали температуру до заданной величины (500°С) и производили попеременный дозированный напуск метана (реакция 2) и затем Cl<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (реакция 3); в качестве газа- носителя при подаче Cl<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> использовали осушенный водород. Обработку продолжали да окончания выделения хлоридов;

3.затем при той же температуре обрабатывали Cl<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> до окончания выделения HCl (реакция 3).

При необходимости увеличения толщины слоя повторяли цикл снова. Для выяснения сплошности покрытия поверхностных железных атомов функциональными группами (СН<sub>3</sub>) были изучены углы смачивания водой. смачивания Исследование углов проводилось микрофотографическим методом. На основе исследования углов смачивания исследуемых образцов (исходного кремния с гидроксильными группами, кремния с метильными группами и кремния с нанесенными кремнийкарбидными слоями) водой установлено закономерное увеличение угла смачивания воды от 43° к 76° и до 94°, что переход показывает К повышению плотности упаковки поверхностных групп в случае проведения реакции с участием метильных (-СН3) групп (рис.1).

В результате проведения на поверхности кремния определенного количества циклов ( от 10 до 100, а в ряде случаев и больше ) поверхностных реакций 2 и 3 были синтезированы образцы с различной толщиной нанесенного слоя. Для дальнейшего исследования образцов были выделены 2 группы. Первая – это образцы полученные после синтеза без дополнительной термической обработки. Вторая – это образцы полученные после синтеза с дополнительной термической при 950°C в течении 2-х часов.

### Определение углов смачивания



Рис. 1 Значения углов смачивания водой для образцов кремния со слоем железа с различными функциональными группами:1- ≡Si[ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]a –OH, 2- ≡Si[ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]a –CH<sub>3</sub>, 3-≡Si[ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]a –SiC (нанослой 30 нм)

Из данных рентгенофазового анализа первой группы образцов (рис.2) следует что нанесенные на кремний слои рентгеноаморфны. На рентгеновских дифрактограммах наблюдались слабые эффекты вобласти  $2\theta = 35,7$  т.е. в области наиболее сильных линий SiC различных политипов. Размытость дифракционных полос соответствует аморфности полученного карбида кремния. Из данных рентгенофазового анализа образца из второй группы образцов, а именно образец, обработанный в 100 циклах поверхностных реакций следует, что нанесенные на кремний слои, толщиной около 30 нм имеют четко выраженные рефлексы в области углов  $2\theta = 35,7^{0}$ , что характеризует достаточную степень кристалличности пленки.



Рис. 2. Дифрактограмма анализа образца SiC[ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]a /Si ( толщина слоя SiC - 30 нм) образец 1 – образец SiC[ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]a /Si ( толщина 30 нм), синтезированный при 600<sup>o</sup>C; образец 2 – образец SiC[ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]a /Si ( толщина 30 нм), синтезированный при 600<sup>o</sup>C и прокаленный при 950<sup>o</sup>C.

Данные сканирующей электронной микроскопии для образцов первой группы с толщиной пленки от 30 до 100 нм показали (рис. 3), что никаких признаков слоистой или столбчатой структуры или отдельных частиц, часто образующихся в процессах химического осаждения из газовой фазы, не выявлено. Наблюдаемая однородность растущих слоев соответствует аморфности синтезированного карбида кремния, установленная ранее методом рентгеновской дифракции.

### 3.2 Получение кремний-углеродных групп на поверхности частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Синтез методом МН кремнийуглеродных групп на поверхности частиц можно представить в следующем виде:

$$= Al - OH + CCl_4 \rightarrow = Al - Cl + HCl\uparrow$$
(5)

 $= Al - Cl + CH_3SiH \rightarrow = Al - CH_2SiH + HCl\uparrow$ (6)

$$= Al - Cl + CH_4 \rightarrow = Al - CH_3 + HCl\uparrow$$
(7)

$$= Al - CH_3 + Cl_2Si(CH_3)_2 \rightarrow = Al - HC = Si(CH_3)_2 + 2HCl\uparrow$$
(8)

$$= Al - HC = Si(CH_3)_2 + Cl_2Si(CH_3)_2 \rightarrow = Al - HC = Si(CH(Si(CH_3)_2) + 2HCl\uparrow (9))$$

где = Al-OH поверхностные атомы алюминия оксида алюминия с поверхностными функциональными – OH группами.



Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия поверхности: а) исходного кремния; в) образца с нанослоями SiC (30 нм) на поверхности кремния

Реакция (6) с метилсиланом приводила к замещению хлор групп на кремнийуглеродные углеродные группы, однако реакция протекала в интервале 300-400°С не достаточно интенсивно, замещение хлор- групп на кремнийуглеродные была 40% (по содержанию хлора в продукте). В тоже время взаимодействие с диметилдихлорсиланом по реакции (8) протекало практически на 100%. На основании этих данных в дальнейшем для увеличеня содержания кремний-углеродных групп использовалась реакция (9).

На рис. 4 представлены рентгенограммы образцов SiC на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прошедшие разную тепловую обработку. Все рентгенограммы представлены в одном масштабе интенсивности и, следовательно, сопоставимы.

Все рентгенограммы сходны между собой, имеют низкую интенсивность и не содержат узких пиков, свидетельствующих о присутствии в образцах хорошо окристаллизованных фаз. В образцах ЗА и 4А видны признаки «гало» аморфного рассеяния (отмечены дугами), характерного для неупорядоченных конденсированных сред. Тем не менее, образцы не полностью бесструктурны – на рентгенограммах видны слабые уширенные пики, проявляющиеся на сравнительно больших углах (наиболее интенсивный пик – при 67-68°), что характерно для высокосимметричных кристаллов. показывающее, что термообработки не привели к заметным изменениям фазового состава – уширенные пики имеют одинаковое положение во всех образцах и соответствуют γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кубической модификации оксида алюминия.



Рис. 4. Сопоставление рентгенограмм образцов оксида алюминия с кремнийуглеродными наноструктурами после 10 циклов МН и прокаленных при разных температурах.

На рентгеновских дифрактограммах наблюдались слабые эффекты в области 20 = 35,7, т.е. в области наиболее сильных линий SiC различных политипов. Размытость дифракционных полос соответствует аморфности

полученного карбида кремния. Можно считать, что образцов 3А и 4А после прогрева при температуре 950°С характерно присутствие γ-оксида алюминия + аморфная фаза SiC.

#### Выводы

1. Изучены особенности протекания поверхностных химических реакций функциональных

групп на поверхности пленки оксида алюминия, нанесённого на кремний и дисперсных частицах оксида алюминия с низкомолекулярными веществами (CCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SiH, Cl<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и установлено, что метильные (CH<sub>3</sub>) группы наиболее пригодные при синтезе карбидных наноструктур в инертной среде, по сравнению гидроксильными (OH) или метоксильными ( OCH<sub>3</sub> ) группами.

2. На основе исследования углов смачивания исследуемых образцов (исходного кремния с гидроксильными группами, кремния с метильными группами и кремния с нанесенными кремнийкарбидными слоями) водой установлено закономерное увеличение угла смачивания воды от 43° к 76° и до 94°, что показывает переход к повышению плотности упаковки поверхностных групп.

3. Осуществлен синтез наноструктур карбида кремния на поверхности пленки оксида алюминия, нанесённого на кремний и дисперсных частицах оксида алюминия при температуре 600°С.

4. Методом рентгеновской дифракции и электронной микроскопии установлено, что синтезированные при 600°С слои толщиной 30 нм представляют собой аморфный карбид кремния. После прогрева образца при температуре 900°С происходит образование кристаллической фазы карбида кремния.

Работа выполнена в рамках программы "Проведение фундаментальных научных исследований по научным направлениям (2/15)" Санкт-Петербургского государственного университета, грант No. 6.38.337.2015.

Подготовка и исследование образцов проводилось в ресурсных центрах "Научный СПбГУ" направлениям парк «Нанотехнология», ПО «Рентгенодифракционные «Инновационные методы исследования», «Физические технологии композитных наноматериалов», методы исследования поверхности», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

### Литература

- 1. Р.А.Андриевский, Успехи химии, 78, (2009), № 9, 561
- 2. В.Г. Сыркин, CVD-метод. Химическое парофазное осаждение М.: Наука, 2000. 496 с
- 3. Smirnov V.M. Russian Journal of General Chemistry, 72, (2002), №4, 590

4. Smirnov V.M., Zemtsova E.G., Ivanov E.B., et al., Applied surface science, 2002, **195** (1-4), 89

5. A.A. Malygin, Russ. J. Gen. Chem., 2002. V.72, P. 575.

6. А.В. Монин, Е.Г. Земцова, Н.Б. Швейкина, В.М. Смирнов, Российские нанотехнологии, 2012, 7, 78 -81

7. Zemtsova E.G., Monin, A.V., Smirnov V.M., Semenov B.N., Morozov N.F., Physical Mesomechanics, 2015, 18, P.134-138

8. E.G. Zemtsova, A.Yu. Arbenin, A. F. Plotnikov, V. M. Smirnov, Journal of Vacuum Science & Technology A, 33, 021519 (2015); doi: 10.1116/1.4907989

### ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В УСЛОВИЯХ ШОКОВОЙ СУШКИ.

Е.Г.Земцова, Арбенин А.Ю., Орехов Е.В., В.М.Смирнов

Санкт-Петербургский государственный университет Россия, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26, ezimtsova@yandex.ru

### Ключевые слова

золь-гель синтез, нанопленки диоксида титана, поверхность, микрорельеф

### Keywords

Sol-gel technology, titanium dioxide nanofilms, surface, microrelief

### Abstract

The aim of this work was to synthesis of the dispersed nanocoating of titanium dioxide (200 nm) on a titanium substrate by Dip-coating. This method is based on a coating on the surface by the sol-gel process. By varying the synthesis conditions, we have gotten coating with various microstructure (such as a mesh, and the structure consists of through-cracks to the surface of titanium). These nanocoatings have the potential to be of practical interest in the field of medical implants with improved bioactive properties.

При получении металлических биоматериалов остро стоит вопрос о создании биоактивных покрытий, обеспечивающих быстрое приживление имплантатов[1]. В ряде работ отмечается, что наравне с химическим составом фактором, определяющим биоактивность, является рельеф покрытия [2]. Цитологический указывает эффективность анализ на покрытий С двухуровневой организацией рельефа – с неровностями на нано-И микроуровне. В работе мы исследовали возможность контролируемого синтеза покрытий на поверхности металлического титана на основе оксида титана золь-гель методом с применением ультрабыстрой (шоковой) сушки с

упорядоченностью структуры на микронном уровне, возникающем за счет эрозии изначально сплошной пленки, и на наноуровне – за счет зернистости самой пленки. Для получения покрытия на основе оксида титана была применена методика, основанная на несении золя TiO<sub>2</sub> на подложку титана методом Dip-coating. Данный метод основан на создания покрытия на плоской поверхности с помощью золь-гель процесса. В работе было исследовано возникновение дефектов на плёнках ксерогеля TiO<sub>2</sub>. Варьируя условия синтеза мы смогли получить различную микроструктуру покрытия (как сетчатую структуру, так и структуру состоящую из сквозных трещин к поверхности титана). Данные нанопокрытия с регулируемой структурой поверхности могут в перспективе представлять практический интерес в области создания медицинских имплантантов с улучшенными биоактивными свойствами.

Работа поддержена в рамках Федеральной целевой программы " Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2014-2020 годы" контракт № 14.604.21.0084 (уникальный идентификационный номер RFMEFI 60414X0084).

### Список литературы

1. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. М.: Техносфера, 2007. 304 с.

 Feller L., Jadwat Yu., Khammissa R.A.G., Meyerov R., Schechter I., Lemmer J.
 // BioMed Res. Int. 2015. Vol. 2015. Article ID 171945. DOI: 10.1155/2015/171945.

### РАЗРАБОТКА ТЕМПЕРАТУРОСТОЙКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ РЕМОНТНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РАБОТ В СИСТЕМАХ ГОРОДСКОГО КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА

Иванов В. А. Тулинов А. Б.

Аннотация: проведена оценка состояния тепловых сетей в России. Отражены ЖКХ. Показана причины возникновения дефектов В системах целесообразность проведения ремонтно-восстановительных работ С применением композиционных материалов. В статье отражены основные шаги по созданию композитов с нанонаполнителями. Даны предложения по применению ремонтных композиционных материалов для ликвидации дефектов теплосетей городского коммунального хозяйства.

Ключевые слова: ремонтные композиционные материалы, температуростойкость, восстановление, теплосеть.

### Development of heat-resistant nanocomposites for repair and restoration work in the urban municipal services systems.

### Ivanov Vyacheslav A.

Ph.D., Senior Lecturer Department of Engineering service FGBOU VO "Russian State University of Tourism and Service " Moscow

B.

## Tulinov Andrey Ph. D. Professor, ISC MMK " MOSINITRAST." Message

Ph.D., Professor, JSC MMK " MOSINTRAST " Moscow

**Abstract:** The evaluation of the state of thermal networks in Russia . It reflected the causes of defects in housing systems. The expediency of the repair work using composite materials . The article describes the basic steps to create composites with nanofillers . Proposals on the application of composite materials for the repair of defects Elimination of urban heating utilities.

**Keywords:** repair composite materials, temperature resistance, restoration, heating system.

Эффективность функционирования систем теплоснабжения в

настоящее время является особенно актуальной. Протяженность теплосетей на территории России находящихся в эксплуатации, по различным данным составляет от 160 до 260 тыс. км [3]. Свыше 30% тепловых сетей находятся в ветхом состоянии, в некоторых регионах доля изношенных теплопроводов составляет более 50%. Из-за ограниченного финансирования фактическая замена трубопроводов тепловых сетей обычно не превышает 1-4% от их протяженности. В сложившейся ситуации в стране тратятся гигантские средства на содержание некачественных и ненадежных тепловых сетей, работающих с большим тепловыми потерями. Фактический срок службы трубопроводов значительно ниже (магистральные сети - 12-15 лет, разводящие 7-8 лет) нормативного (25 лет), что увеличивает в несколько раз затраты, приведенные к году эксплуатации [4].

Стоимость замены трубопроводов тепловых сетей очень высока, поэтому ранняя диагностика, проведения работ по продлению ресурса, локальный ремонт зарождающихся дефектов (свищей, раковин, трещин и т.п.), использование композита в соединениях трубопроводов и обеспечения герметичности позволяет значительно продлить срок службы тепловых сетей и получить значительную экономию средств.

На сегодняшний день применяется разнообразное оборудование для определения месторасположения течей и диагностики коррозионного повреждения труб, в том числе приборы контроля состояния металла стенок трубопровода, акустически приборы для поиска течи, ультразвуковые толщиномеры, внутритрубные дефектоскопы и др., позволяющие установить размеры и местоположение дефектов.

Как показывает зарубежная практика до 15-20% дефектов может быть устранена с использованием современных композиционных материалов. Если учесть, что в настоящее время, при вводе в строй новых теплотрасс начальные температуры теплоносителей (воды, пара) как в нашей стране, так и за рубежом постоянно увеличиваются и достигают +200...220 °C, что является эффективным способом снижения стоимости тепловых сетей и

совершенствования режимов обеспечения теплом потребителей, то и предлагаемые для ремонта композиционные материалы должны обладать температуростойкостью в пределах +250 °C. Поэтому в настоящее время особенно актуальной является задача создания температуростойкой (до +250 °C) композиции, предназначенной для устранения дефектов трубопроводов, теплообмеников и другого оборудования в системах теплоснабжения. Для решения этой задачи предполагается осуществить информационный поиск, определить химический и поэлементный состав аналогов и на базе использования отечественных компонентов получить образцы материалов, которые по соотношению цена/качество должны превосходить зарубежные аналоги [4].

На последующих этапах следует осуществить комплекс испытаний, с целью отработки состава, разработки технической документации на материалы и подготовки предложений по промышленному изготовлению температуростойкого композита.

На основании общего подхода к созданию композиционных ремонтных материалов установлено, что полимерные ремонтные материалы собой представляют композиции на полимерной основе с мелкодисперстными наполнителями и различными модифицированными добавками. В качестве полимерной основы чаще всего используются эпоксидные смолы. В качестве отвердителей применяются аминные составы. Наполнителями служат мелкодисперсные минеральные или металлические порошки размером 5-50 мкм. В качестве модифицирующих добавок, в зависимости от требуемых свойств материалов, может использоваться от 10 до 20 наименований компонентов. К основным ИЗ них относятся пластификаторы, загустители, тиксотропные добавки, стабилизаторы, ускорители полимеризации и т.п., каждый ИЗ которых выполняет определенную функцию, обеспечивая необходимые физико-механические, технологические эксплуатационные И характеристики ремонтных материалов. Основная задача темы состоит в том, чтобы выявить такие

компоненты и установить их количество, которые и определяют такую важную физическую характеристику материала как температуростойкость.

Как показали проведенные ранее испытания композиционного материала Дурметалл - Стандарт прочностные и температурные характеристики материала Дурметалл, указанные в проспектах фирмы изготовителя были несколько завышены, в том числе прочностные отличались от 20 до 50 %, температурные на 15%. Однако при создании отечественного материала подход к решению проблемы был иным. При этом учитывалось многообразие объектов ремонта, высокие требования к прочностным, температурным, вибрационным и ударным нагрузкам, обеспечивающим их функционирование. Учитывались также требования рынка и ценовая политика.

Методы создания ремонтных композитов, подбор отечественных компонентов для них резко отличались от зарубежных материалов. Физикомеханические характеристики к разрабатываемому материалу отличались в сторону их увеличения. То же относилось и к химическим и технологическим характеристикам.

Изучение патентных и литературных источников и исследование аналогов высокотемпературных композиционных материалов определили предварительные направления работ, по которым необходимо проводить исследования по определению оптимального состава.

В качестве основного компонента, учитывая масштабность производства и комплекс ценных свойств, была выбрана эпоксидиановая смола ЭД-20. для устранения ее хрупкости и низкой ударопрочности использовались различные модификаторы - активные разбавители, а также эпоксикаучуковые смолы К-153 и УП-5-233У.

Для разработки отверждающей системы использовались отвердители различной активности: высокоактивные - диэтилентриаминметилфенол (УП-583Д), трис (диметиламинометил)фенол - УП-606/2, комплексы трухфтористого бора с диэтиленгликолем и анилином (УП-605/1<sub>p</sub>), а также

низкоактивные, позволяющие увеличить количество отвердителя в композиции - полиамидная смола ПО-3 00 и полиаминоамидазолин - И-6М.

В качестве наполнителей для повышения вязкости эпоксидных композиций и увеличения твердости отвержденных компаундов применялись порошкообразные наполнители:

алюминиевый порошок АСД по ТУ 48-5-286-

82; алюминиевая пудра ПАП по ГОСТ 5494-

71; железный порошок ПжР-34ПкВЧ по

ГОСТ 9849-86; окись железа ГегОз; окись

хрома СГ2О7.

Для повышения эластичности, ударной виброустойчивости композита предлагается вводить в него пластификаторы. Наиболее распространенным является дибутилфтолат (ДБФ), который представляет собой желтоватомаслянистую жидкость с небольшой молекулярной массой и достаточно высокой температурой кипения, что обуславливает его использование при создании выкокотемпературных композиций.

В качестве разбавителей, содержащих реакционноспособные группы, можно использовать низковязкие эпоксидные группы. Введение активных разбавителей в основные эпоксидные смолы способствует снижению их начальной жизнеспособности вязкости, удлинению И повышению эластичности отвержденных композиций, а также обеспечивает требуемое целей можно соотношение компонентов. Для ЭТИХ использовать низкомолекулярные полиамидные смолы JI-18, J1-19, Л-20, которые одновременно являются отвердителями.

Наиболее широко в качестве тиксотропных добавок используют аэросил, белую сажу, оксиды алюминия. Тиксотропные добавки способствуют удержанию композита на вертикальных поверхностях и активно способствуют совмещению смолы и отвердителя и полной полимеризации состава.

Как показывает практика получения высокотемпературных составов на

их температуростойкость существенной влияние оказывают кремнийорганические соединения, вводимые в состав композита.

Кремнийорганические соединения представляют собой полиорганические полимеры (полиорганосилоксаны), которые могут быть жидкими, эластомерными или смолоподобными в зависимости от характера органических радикалов у атома кремния, а также от степени сшивки полимерных цепей. Кремнийорганические полимеры можно использовать для улучшения термостабильности клеящих материалов других типов, например композиций на основе эпоксидных или фенольных смол. Положительным является то, что кремнийорганические смолы выдерживают контакт со многими маслами и химикатами (включая разбавленные кислоты и щелочи), склонны к растворению в среде органических НО растворителей. Кремнийорганические соединения можно использовать в комбинации с эпоксидными смолами. композиции реализуется при ЭТОМ В термостабильность кремнийорганических полимеров В сочетании С характерной для эпоксидов высокой механической прочности. Так один из клеев, «Метлбонд 311» (США), на основе кремнийорганических смол, модифицированных эпоксидами, сохраняет при 400 °C около 80% исходной прочности при сдвиге соединений из нержавеющей стали [1].

Установлено, что элементоорганические соединения преимущественно, полисилоксаны, являются наиболее эффективными модификаторами эпоксидных олигомеров, используемыми для повышения их термостойкости. При совмещении эпоксидов с полисилоксанами в процессе отверждения происходит взаимодействие гидроксильных и эпоксидных групп олигомера с гидроксильными группами кремнийорганических соединений. Отверждаются эти композиции при более высоких температурах, чем клеи на основе немодифицированных эпоксидов.

Эпоксикремнийорганические клеи могут быть получены совмещением эпоксидов с кремнийорганическими соединениями непосредственно в клеевых композициях, либо предварительно. В композициях, полученных

предварительным смешиванием, сохраняются эпоксидные группы, которые и взаимодействуют с функциональными группами отвердителя. Клеевые соединения, выполненные эпоксикремнийорганическими клеями, отличаются высокой прочностью и могут эксплуатироваться при 260-400 °C [2].

Для термостойкости повышения эпоксидных клеев могут использоваться фенолформальдегидные смолы. Для этих целей применяют олигомеры как резолыюго, так и новолачного типа. При соединении эпоксидного олигомера с молекулярной массой 350-400 и резольной смолы композиции, обеспечивающие повышенную получаются не только термостойкость, ни и высокую прочность клеевых соединений.

Эпоксифенольные клеи работоспособны до +260 °C и имеют исключительную стойкость к длительному воздействию влаги. Прочность клеевых соединений при сдвиге при 20 °C достигает 26 МПа [2].

Термостойкие клеевые композиции получаются и при модификации эпоксидных олигомеров с молекулярной массой 480-540 новолачными смолами.

Наполнители являются одним из основных компонентов клеев, которые выполняют различные функции, в том числе могут способствовать повышению термостойкости [2]. Так при введении в эпоксидные клеи определенных количеств наполнителей получают составы, которые успешно используют при температурах до +250 °C. В ряде случаев от наполнителей зависит не только стойкость, но и прочность соединения при повышенных температурах. Некоторые полимерные системы без наполнителей вообще не способны работать при 250 °C, в то время как при правильном подборе наполнителей, особенно в виде наночастиц, удается обеспечить их работоспособность при температурах 400-600 °C.

Таким образом на основе предварительной оценки состава композиционных материалов и полученных значений температуростойкости определены основные пути их создания, выбраны необходимые для этого

компоненты.

### Список литературы

- Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. Пер. с нем.\ Под ред. Выгодского Я.С. М.: Химия, 1984, 156 с.
- Дувакина Н.И., Ткачева Н.И. Выбор наполнителей для придания специальных свойств полимерным материалам. Пластические массы. 1989, №11, с.46-48.
- Возможности устранения дефектов теплофикационного оборудования композиционными материалами. // Электронный журнал "Сервис в России и за рубежом" выпуск 1(39), 2013.
- Тулинов А.Б., Иванов В.А. Эффективные технологии устранения дефектов теплофикационного оборудования с использованием композиционных материалов. Современные проблемы туризма и сервиса Материалы Всероссийской научной конференции аспирантов и молодых ученых. 2013. С. 158-165.

УДК 544.723.5:544.478-03

### НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ МНОГОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Иканина Е. В., Марков В.Ф.

Аннотация: Синтезированы композиционные материалы на основе углеродных носителей и многовалентных металлов в различных степенях окисления. Изучена возможность придания композиционным материалам требуемых свойств. Доказано, ЧТО неорганическая фаза В составе композиционных материалов наноразмерная и обладает высокой реакционной способностью. Установлено, что применение композиционных материалов

позволит снизить энергозатраты на водоподготовку и тепловое воздействие на окружающую среду.

Ключевые слова: композиционный материал, многовалентные металлы, наноструктура, сорбция, энергосбережение.

# Nanostructured composites based on the multivalent metals with specified properties

Ikanina, Elena V., PhD in Chemistry, Senior Lecture Markov, Vyacheslav F. Doctor of Chemistry, Professor Department of physical and colloid chemistry, Institute of Chemical Engineering Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin Ekaterinburg, Russia ikael@yandex.ru

Abstract: Composites based on carbon supports and multivalent metals in different oxidation states were synthesized. Possibility of specified properties imparting to the composites was studied. It is proved that inorganic phase of the composites is nanosize and has high chemical reactivity. It is found that the composites use allows reducing the water treatment energy consumption and thermal impact on the environment.

**Keywords:** composites, multivalent metals, nanostructure, sorption, energy conservation.

Соединения многовалентных металлов: железа, титана, марганца и других – незаменимы во многих технологических процессах, в частности, сорбционных и каталитических, но при этом далеко не всегда отвечают их эксплуатационным требованиям, касающимся кинетических свойств, механической прочности, химической и термической устойчивости.

Цель данной работы – улучшение эксплуатационных характеристик сорбентов и катализаторов на основе многовалентных металлов и тем самым расширение сферы их применения. Для этого необходимо сочетание в одном функциональном материале требуемых свойств нескольких соединений. Авторами разработана методика синтеза композиционных материалов на

основе многовалентных металлов и углеродных носителей: ионообменных смол, фуллеренов, активированного угля.

На основе катионита КУ-2-8 и гидроксида железа (III) синтезированы композиционные сорбенты с высокой механической прочностью и химической стойкостью, а также коэффициентами внутренней диффузии  $\overline{D}$  (см<sup>2</sup>/с) для ионов тяжелых металлов, лежащими в диапазоне 10<sup>-7</sup>-10<sup>-10</sup>, свойственном катиониту КУ-2-8. При этом сорбенты, как гидроксид железа (III), проявляют селективность к тяжелым металлам, но превышают его и катионит КУ-2-8 по емкости в 3.0-3.5 раза. Все перечисленное обеспечивает широкую сферу применения сорбентов: для ликвидации чрезвычайных ситуаций, подготовки питьевой воды и очистки стоков сложного состава.

При осаждении в порах катионита КУ-2-8 железа в низшей или промежуточной степени окисления был синтезирован другой ВИД композиционных материалов, сочетающих в себе электронообменные и свойства. сорбционные которые позволяют использовать ИХ для одновременного химического обескислороживания и обессоливания воды и, что особенно важно, проводить эти процессы при комнатной температуре, значительно снижая энергозатраты на водоподготовку.

Исследования показали, что поры углеродных носителей выступают нанореакторами для частиц многовалентных металлов, которые в результате приобретают новые физико-химические свойства, макрокристаллическим соединениям нехарактерные. Тщательный подбор условий синтеза, в том числе с помощью математического моделирования, позволяет получать композиционные материалы с заданными функциональными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, СП-622.2015.1.

© Иканина Е.В., Марков В.Ф., 2016.

УДК 669.293`782.018.44

### СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИИ НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ И КАРБИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ

#### М.И. Карпов

Михаил Иванович Карпов, д. т. н., чл.-корр. РАН, Институт физики твердого тела РАН, Россия, г.Черноголовка, <u>karpov@issp.ac.ru</u>

#### Аннотация

Представлены результаты исследований в области создания жаропрочных композиционных материалов на основе ниобия с интерметаллидным и карбидным упрочнением, получаемых методом направленной кристаллизации и диффузией в твердой фазе

Ключевые слова: ниобий, кремний, эвтектика, направленная кристализация, слоистая структура, диффузия

Создание новых более тугоплавких жаропрочных материалов ЛЛЯ газотурбинных двигателей является одной из важнейших задач современного материаловедения. Это связано с тем, что используемые в настоящее время для этих целей никелевые суперсплавы, имеют низкую температуру плавления ~1400°С, которая ограничивает их собственную максимальную рабочую температуру интервалом 1100-1150°С и температуру газа на входе в турбину значениями 1300-1400°С. Повышение температуры газа на входе в турбину является очень важным как с технической точки зрения, поскольку, чем выше температура газа в двигателе, тем выше термодинамическая эффективность его работы, так и с экологической, поскольку, чем выше температура газа в двигателе, тем меньше загрязнение атмосферы оксидами углерода и нитридами. В этой связи значительный интерес представляют эвтектические сплавы на основе системы Nb-Si и Mo-Si. Температура плавления эвтектики Nb-Nb<sub>3</sub>Si составляет 1920 °C. Температура эвтектики в системе Мо-Мо<sub>3</sub>Si составляет 2020°С. В связи с этим большинство исследователей считают, что

на основе этой системы могут быть созданы сплавы, способные работать при более высоких температурах, чем сплавы на никелевой основе.

Если исходить из того, что собственная рабочая гомологическая температура никелевых сплавов составляет ~ 0,8 (отношение собственной рабочей температуры в градусах Кельвина к температуре плавления в градусах Кельвина), то обратный пересчет дает для сплавов системы Nb–Nb<sub>3</sub>Si значение ожидаемой собственной рабочей температуры 1525°C, а для сплавов системы Mo-Mo<sub>3</sub>Si - 1547°C. Таким образом, выигрыш в температурах теоретически может достигать 425-447°C.

В США исследования в этом направлении начались во второй половине 90-х [1,2] основным объектом исследования стали сплавы системы Nb–Nb<sub>3</sub>Si. В 1998 г. был выдан патент на жаропрочный сплав MASC (Metal and Silicide Composite). Состав этого сплава-композита в атомных процентах: Nb-25Ti-2Cr-8,2Hf-16Si-2Al. Образцы базового состава сплава MASC при испытании на сжатие при 1200°С имеют 100-часовую прочность ~ 150-200 МПа. Для сравнения, 100-часовая прочность при растяжении образцов отечественного никелевого суперсплава ВКНА-1В при температуре 1000°С составляет 25 МПа [4]. Очевидно, что выигрыш в высокотемпературной прочности у сплава MASC очень большой.

Этот сплав стал базовым для всех последующих исследований и разработок в США. Помимо разработки самого сплава проводились также исследования по разработки специальных жаростойких покрытий для него, а также материалов для тиглей и стержней для отливки лопаток методом направленной кристаллизации. Результаты этих исследований обобщены в двух монографиях [5,6].

Сплав MASC стал отправной точкой для исследований в Японии, ЕС и России. Так в Японии [7], были проведены исследования по изучению влияния легирования тяжелыми элементами (молибден, вольфрам, гафний) на характеристики высокотемпературной ползучести при испытании на растяжение. Наилучшие результаты были получены для сплава состава Nb-

16Si- 5Mo-15W-5Hf-5C. Измеренная при испытании на растяжение скорость ползучести при нагрузке 140 и 100 МПа и температуре 1500°C составила 1,6х 10<sup>7</sup> и 1x10<sup>7</sup> сек<sup>-1</sup> соответственно. Это почти на порядок выше допустимой 2x10<sup>-8</sup> сек<sup>-1</sup>. При этих условиях деформация в 1% достигается за17,3 и 27,8 часа соответственно. Из этих данных можно оценить величину 100-часовой прочности (напряжение, при котором за 100 часов деформация достигает 1%). Полученное значение составит 25-30 МПа при 1500°C.

В ЕС исследования проводились как на сплавах системы Nb–Si, так и Mo-Si [8-10], получаемых методом направленной кристаллизации (Nb–Si), так и порошковой (механическое легирование) металлургии (Mo-Si). Однако наиболее значимым результатом стала разработка сплава состава 44Nb-23 Ti-4Hf-6Al-3Cr-20Si и технологии его получения, включающей получение порошков методом газовой атомизации расплава и последующее получение изделий двумя вариантами аддитивной технологии: PIM и лазерное спекание. Данные о механических свойствах не публикуются, но судя по очень большому содержанию кремния они превосходят сплав MASC.

В России в качестве основного направления исследования были выбраны естественные композиты - сплавы системы Nb-Si эвтектического состава, получаемые методом направленной кристаллизации [12-13], и искусственные композиты – многослойные композиты, состоящие из чередующихся слоев силицидов, карбидов или их комплексов, получаемые методом диффузии в твердофазном состоянии. В рамках первого направления был разработан сплав состава 45Nb-16Si-13Ti-4Zr-4Hf-3,5Cr-3,5Al-9Mo-2Y[14]. Измеренные при испытании на изгиб при 1300°C значения 100часовой прочности составляют 170 - 260 МПа в зависимости от структуры материала. Кратковременная прочность при этой же температуре составляет 920 МПа до 1100 МПа. Эти характеристики существенно выше, чем у сплава MASC.

Первые результаты по искусственным композитам с карбидным и карбосилицидным упрочнением показали значения кратковременной прочности в интервале температур 1100–1300°С 260–390 МПа.

1. Bewlay, B.P., Lipsitt, H.A., Jackson, M.R., Reeder, W.J., and Sutliff, J.A. (1995). *Mater. Sei. Eng.*, A192/193, pp. 534-543.

2. Bewlay, B.P., Jackson, M.R., and Lipsitt, H.A. (1996). *Metall, and Mater. Trans.*, 27A, pp. 3801-3808.

3. «Silicide composite with niobium-based metallic phase and silicon-modified Laves-type phase » <u>Melvin Robert Jackson</u>, <u>Bernard Patrick Bewlay</u>, <u>General</u> <u>Electric Company</u>, патент США US 5942055, приоритет от10.08.1998.

4. Ю.Р. Колобов, Е.Н. Каблов, Э.В. Козлов, Н.А. Конева, К.Б. Поварова, Г.П. Грабовецкая, В.П. Бутушкин, О.А. Базылева, С.А. Мубояджян, С.А. Будиновский «Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением» Москва, Издательский дом МИСиС, 2008

5. Martin Palm and Bernard P. Bewlay «Intermetallic-Based Alloys for Structural and Functional Applications» Volume 1295 (MRS Proceedings) Apr 29, 2011

6. Martin Palm and Bernard P. Bewlay «Advanced Intermetallic-Based Alloys for Extreme Environment and Energy» Volume 1128 (MRS Proceedings) Jun 5, 2014.
7. M. Fujikura, A. Kasama, H. Tanaka, S. Hanada "Effect of Alloy Chemistry on the High Temperature Strength and Room Temperature Fracture Toughness of Advanced Nb-based Alloys" Material Transations, The Japan Institute of Metals Vol. 45, No. 2 (2004) pp 493 to 501;

8. S. Drawin, M.-P. Bacos, R. Bouchet, P. Josso, A. Morel "Oxidation mechanisms of Nb-Si based materials 16th International Plansee Seminar, 2005, RM 113

9. S. Drawin, M. Heilmaier, P. Jehanno, D. Hu, P. Belaygue, P. Tsakiropoulos, M. Vilasy "Creep and Oxidation Resistance of Refractory Metal Silicide Based Materials" 17th International Plansee Seminar, 2009, vol .4, p.33-1 – 33-10

10. S. Drawin, J. Justin "Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications" The ONERA Journal Issue 3, November 2011, p. 1-13

11. S.Drawin "P/M Manufacturing of Niobium Silicide Based Materials" 18<sup>th</sup> International Plansee Seminar2013, RM105

12. Т.С. Строганова, М.И Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, Д.В. Прохоров, И.С. Желтякова, И.Б. Гнесин, И.Л. Светлов «Влияние титана и молибдена на структуру и механические свойства in-situ композита на основе системы ниобий-кремний». Известия РАН. Серия физическая, т. 79, №9, 2015, с. 1302–1306.

13. И.Л. Светлов, Н.А. Кузьмина, А.В. Нейман, И.В. Исходжанова, М.И. Карпов, Т.С. Строганова, В.П. Коржов, В.И. Внуков.

Журнал: «Влияние скорости кристаллизации на микроструктуру, фазовый состав и прочность in-situ композита Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>». Известия РАН. Серия физическая, т. 79, №9, 2015, с. 1296–1301

14. Каблов Е.Н., Карпов М.И., Светлов И.Л., Оспенникова О.Г. Евгенов А.Г., Строганова Т.С., Нейман А.В., Внуков В.И., "Композиционный материал на основе ниобия, упрочненным силицидами ниобия и изделия, выполненные из него" Патент РФ №2557117, Бюллетень №20, 2015г.

15. В.П. Коржов « Многослойная структура жаропрочного NbTi-сплава с интерметаллидным, карбидным и карбосилицидным упрочнением твердофазного приготовления» Сборник трудов научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» Москва, 19-22 апреля 2016 г. с. 86

M.I. Karpov Institute of solid state physics RAS

Results of investigation in aria of creation of high temperature composite materials on the base of niobium with intermetalide and carbide hardening produced by directionally crystallization and diffusion in solid state are presented.

Key words: niobium, silizium, eutectic, directionally crystallization, powder metallurgy, multilayered composites.

### КОНТРОЛЬ УСТОЙЧИВОСТИ СУСПЕНЗИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Катаева К.С., Летенко Д. Г.

Аннотация: В данной работе рассмотрены вопросы устойчивости суспензий углеродных наночастиц, возникающие при изготовлении наноструктурированных композиционных материалов и покрытий. Проведен анализ физических механизмов, определяющих устойчивость суспензий углеродных наночастиц на примере пластификаторов бетонных смесей, модифицированных углеродными фуллероидными наночастицами (УФН). Обоснован выбор методов инструментального контроля, а так же приборов и оборудования, с использованием которых возможно провести необходимые эксперименты методики контроля по созданию сохранности наномодифицированных пластификаторов бетонных смесей. Проанализированы факторы, влияющие на свойства связанные с легко измеряемыми параметрами модифицируемых УΦН пластификаторов бетонных смесей (в частности электропроводностью). Также выполнен факторный анализ включающий группировку факторов, анализ и обоснование совокупности существенных факторов (внешних и внутренних) оценку их измеримости и достоверности. Доказана возможность создания экспресс методики. Выполнены измерения, подтверждающие выдвинутые Разработана предположения. методика контроля сохранности наномодифицированных пластификаторов бетонных смесей. Разработана методика определения удельной электрической проводимости растворов пластификаторов с помощью кондуктометра. Оригинальность работы обусловлена новизной исследованных материалов (наноструктурных порошков).

**Ключевые слова:** углеродные наночастицы, седиментация, ПАВ, наноструктурированные композиты.

### Control of carbon nanoparticles suspension stability

Abstract: This work deals with problems of carbon nanoparticles suspension stability, which arise in the process of manufacturing of nanostructured composition materials and coating. We analysed the physical processes, which define carbon nanoparticles suspension stability in terms of the concrete plasticizer modified by carbon fulleroid nanoparticles (CFN). We reasoned the choice of instrument as well as device and equipment inspection, with use of which we are able to make experiments necessary for developing methods of nanomodified concrete plasticizer preservation control. We analysed factors that affect properties of easily measured parameters of modified CFN concrete plasticizer (in particular, electroconductivity). Also, we analysed factors, which included their grouping, analysis and study of ground (external and internal) factors, their measurability and reliability. We proved the possibility of express-method measurement development. We took measurements which confirm the suggested theory. We developed control methods of nanomodified concrete plasticizer preservation. The originality of the work due to the uniqueness of researched materials (nanostructured powders).

**Keywords:** carbon nanoparticles, sedimentation, surfactants, nanostructured composites.

Современное строительство требует производства и переработки объемов бетонных смесей, обладающих значительных высокой удобоукладываемостью (подвижностью), сохраняемостью уровня времени, реологических характеристик во возможностью повышения прочности бетона при одновременном снижении расхода цемента. Эти требования обусловливают повсеместное применение пластификаторов бетонных смесей. Наиболее перспективным и активно развивающимся совершенствования пластификаторов бетонных направлением смесей является использование технологии наномодификации. В частности модификация пластификаторов бетонных смесей углеродными фуллероидными наночастицами (УФН) [1].

Применение при производстве и использовании наномодифицированных пластификаторов бетонных смесей традиционных методов контроля качества продукции приводит к возникновению двух противоречивых тенденций:

1. Необходимость постоянного контроля сохранности наномодифицированных пластификаторов бетонных смесей, в силу нестабильности во времени, присущей всем суспензиям наночастиц.

2. Усложнение и, как следствие, увеличение стоимости методов контроля свойств материалов на наноразмерном уровне, приводящее к снижению результативности их реализации и необходимости поиска оптимума между вложением средств либо в развитие производства либо в развитие методов и средств контроля.

Таким образом, возникает потребность в создании новых методов контроля сохранности наномодифицированных пластификаторов бетонных смесей.

Целью работы была разработка метода контроля сохранности наномодифицированных пластификаторов бетонных смесей, применимого при автоматизации производственных процессов и не приводящего к удорожанию производства бетонных смесей.

Нами установлено, что измерение проводимости растворов пластификатора позволяет судить о его сохранности – коагуляция частиц, сопровождающаяся снижением проводимости, приводит к седиментации частиц наномодификатора (выпадение в осадок) и потери работоспособности пластификатора.

Кроме того следует отметить, что измерение проводимости наноструктурных растворов также позволяет определить оптимальную концентрацию УФН по локальному минимуму проводимости раствора [2].

По данным литературного поиска не выявлено аналогичных работ с одновременным измерением проводимости, размеров частиц и дзета потенциала суспензий наномодифицированных пластификаторов бетонных

смесей. Кроме того, использованные для модификации пластификатора УФН являются уникальным материалом, защищенным патентом РФ.

### Список литературы:

- Летенко, Д.Г. Физико-химические свойства водных дисперсий смешанного наноуглеродного материала фуллероидного типа. / Д.Г. Летенко, А.Ю. Меньшикова, В.А. Никитин, Ю.В. Пухаренко, Н.А. Чарыков // Вестник гражданских инженеров. – 2010. - №2 (23). – С.131-138.
- A.A.Shestopalova, K.N.Semenov, N.A.Charykov, V.N.Postnov, N.M.Ivanova, V.V.Sharoyko, V.A.Keskinov, D.G.Letenko, V.A.Nikitin, V.V.Klepikov, I.V.Murin. Physico-chemical properties of the C60-arginine water solutions. Journal of Molecular Liquids V.211. 2015. P.301–307.

### УДК 669.017:620.1; 669.017:620.1.05

### АНИЗОТРОПИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНО-

### НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ FE-NB-CU-SI-B ПО ТОЛЩИНЕ ЛЕНТЫ

Каширина А.А.<sup>1</sup>, Орыщенко А.С.<sup>1</sup>, Кузнецов П.А.<sup>1</sup>, Кириленко Д.А.<sup>2</sup>, Яговкина М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г.Санкт-Петербург, <u>npk3@crism.ru</u>

<sup>2</sup> ФГБУН «ФТИ им. А.Ф. Иоффе», г.Санкт-Петербург,

demid.kirilenko@mail.ioffe.ru, ymasha@mail.ioffe.ru

Порошковые материалы, изготовленные из ленты сплава на основе железа АМАГ-200 методом высокоскоростной дезинтеграторной обработки, используются в виде металлополимерных композитов в следующих областях: обеспечение электромагнитной совместимости технических средств, защита персонала от электромагнитного излучения.

В докладе представлены результаты исследования структуры ленты сплава системы Fe-Nb-Cu-Si-B (сплав марки АМАГ-200, прозводство ОАО «Мстатор», г.Боровичи) методом просвечивающей микроскопии в планарной геометрии и геометрии поперечного сечения. В качестве образцов для

исследования выбраны исходная аморфная лента сплава АМАГ-200 (изготовленная методом спиннингования из расплава со скоростями охлаждения порядка  $10^6$  град/с) и лента, обработанная в камерной печи при температуре 530°C в течение 60 минут. Согласно [1] при термической обработке происходит кристаллизация аморфной структуры с образованием кристаллитов Fe<sub>3</sub>Si. Обнаружено различие в структуре на поверхности ленты и в толще, а также наличие на поверхности ленты пленки, по химическому составу совпадающей с составом основного материала.

Существует проблема определения доли кристаллической составляющей в сплавах с аморфно-нанокристаллической структурой. В докладе представлены результаты фазового анализа исходной ленты и термообработанных порошков различных фракций. Порошковый кремний предложен в качестве эталона для дальнейшего расчета доли кристаллической составляющей в порошках в программном обеспечении «Тораs».

Полученные данные позволят связать структуру порошка-наполнителя металлополимерного композита co свойствами композиционных ДЛЯ материалов И объяснить радиотехнических свойств изменение при термической обработки порошка перед варьировании изготовлением композита.

Литература:

 Hono K., Ping D.H. Atom probe studies of nanocrystallization of amorphous alloys / Materials Characterization. – 2000. – V.44. – P.203-217.

The results of TEM (planar geometry and cross-section geometry) investigation of Fe-Nb-Cu-Si-B ribbon structure are shown. There is a difference between structure on the ribbon surface and in thickness. Also there is a film on the surface, that has the same chemistry with the base material. The standard for calculation of powder's crystalline part using x-ray diffraction method is proposed.

<u>Ключевые слова</u>: аморфно-нанокристаллический сплав, магнитомягкий порошок, радиопоглощение.
<u>Keywords</u>: amorphous-nanocrystalline alloy, softmagnetic powder, radioabsorbing material.

#### УДК 621.039.546.53

## ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ NICRSIB ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ МНОГОКАМЕРНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО УСКОРИТЕЛЯ

Ковалева М. Г., Прозорова М. С., Япрынцев М. Н.

аспирант, ЦКП НИУ "БелГУ", Россия, Белгород, yaprintsev@bsu.edu.ru

Аннотация: В данной работе для напыления покрытий на основе NiCrBSi использовали промышленный порошок марки ПР-НХ17СР4 и ПГ-ЮНХ15СР2 (ОАО «ПОЛЕМА», Россия). Для напыления использовали фракцию порошков 40-100 мкм, в качестве подложки пластины из стали 12Х18Н10Т. Проведено исследование микроструктуры, фазового состава, микротвердости ПО Виккерсу (нагрузка 300 г) и эрозионной стойкости покрытий. Установлено, что получены плотные (пористость < 1%) покрытия, с хорошим прилеганием к подложке, основная масса материала покрытий деформирована и плотно упакована. Микротвердость покрытий ПР-НХ17СР4 и ПГ-ЮНХ15СР2 составила, соответственно,  $635\pm92.15$  и  $575\pm104.00$  HV<sub>0.3</sub>. Среднее значение эрозии покрытий ПР-НХ17СР4 и ПГ-ЮНХ15СР2 составила, соответственно, 1.2×10<sup>2</sup> и 0.85×10<sup>2</sup> мм<sup>2</sup>/г. Микротвердость и среднее значение эрозии стали 12X18H10T составила, соответственно,  $205\pm12 \text{ HV}_{0.3}$  и  $18.03\times10^2 \text{ мм}^2/\text{г}$ .

Ключевые слова: NiCrBSi, покрытие, многокамерный газодинамический ускоритель, микротвердость, эрозионная стойкость

# Coatings based on NiCrSiB obtained by the multi-chamber gas-dynamic accelerator

#### M.G. Kovaleva, M.S. Prozorova, M.N. Yapryntsev

JRC, Belgorod National Research University, Russia, Belgorod

**Abstract:** In this work, industrial powder brand PR-NH17SR4 and PG-YUNH15SR2 (JSC "POLEMA", Russia) were used for spraying coatings based on NiCrBSi. Powders fraction of 40-100 microns and substrate of steel plate 12Cr18Ni10Ti were used. The microstructure, phase composition, Vickers microhardness (load 300 g) and erosion resistance of the coatings were examined. It was found that the obtained dense (porosity <1%) coatings, with good adhesion to the substrate, the bulk of the coating material is deformed and tightly packed. Microhardness of the coatings PR-NH17SR4 and PG-YUNH15SR2 was, respectively,  $635\pm92.15$  and  $575\pm104.00$  HV<sub>0.3</sub>. The average value of erosion of the coatings PR-NH17SR4 and PG-YUNH15SR2 was, respectively, 1.2 and  $0.85 \times 10^2$  mm<sup>2</sup>/g. Microhardness and the average erosion of steel was, respectively,  $205\pm12$  HV<sub>0.3</sub> and  $18.03 \times 10^2$  mm<sup>2</sup>/g.

**Keywords:** NiCrBSi, coating, multi-chamber gas-dynamic accelerator, microhardness, erosion resistance

Развитие многих отраслей современной техники, В том числе двигателестроения, в значительной степени зависит от успешного применения защитных покрытий, которые предохраняют рабочие поверхности от различных видов износа и коррозии в широком интервале температур [1]. Широкое применение для упрочнения деталей и восстановления изношенных поверхностей находят покрытия на хромоникелевой основе [2]. В качестве формирования многофункциональных материалов, используемых для покрытий, широкое распространение получили многокомпонентные самофлюсующиеся сплавы на никелевой основе системы NiCrSiB. Их важнейшим преимуществом образование является при нагреве

формирующегося покрытия тонкой легкоплавкой пленки борсодержащих стекол, предотвращающей негативное воздействие кислорода воздуха [3]. Цель настоящей работы исследование микроструктуры, фазового состава, пористости, твердости и эрозионной стойкости покрытий на основе NiCrBSi, полученных с помощью нового многокамерного газодинамического ускорителя на стальной подложке.

В данной работе для напыления покрытий использовали коммерчески доступный порошок марки ПР-НХ17СР4 и ПГ-ЮНХ15СР2 (ОАО «ПОЛЕМА», Россия) (табл. 1). Микрофотографии порошков приведены на рис. 1. Диаметр частиц порошков измеряли с использованием лазерного анализатора размера частиц (Analysette 22 NanoTec, FRITSCH) (табл. 1).



Рисунок 1 - Микроструктура порошка ПР-НХ17СР4 (а) и ПГ-ЮНХ15СР2 (б) (РЭМ, BSE режим)

Покрытия наносили с помощью многокамерного газодинамического ускорителя [4]. Параметры напыления, используемые для осаждения покрытий, приведены в табл. 2. Исследование микроструктуры и элементного состава порошков и покрытий (поперечный микрошлиф) проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа (РЭМ) Quanta 200 3D. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku Ultima IV). Пористость покрытий определяли металлографическим методом с применением оптического инвертированного микроскопа Olympus GX51. Испытания микротвердости по поперечному микрошлифу образцов проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости DM-8 по методу микро-Виккерса при нагрузке на индентор 300 г. Эрозионные испытания покрытий проведены в соответствии с ASTM G76-02 с использованием Air Jet Erosion Testing Machine TR-471-400 (температура комнатная, угол падения абразива 90°, время 1 час, скорость воздуха 51 м/с, давление смеси 0.5 кг/м<sup>2</sup>, скорость подачи частиц 1.6 г/мин) [5]. Перед напылением пластины из коррозионностойкой стали (табл. 1) размерами 25x25x5 (мм) обезжиривали и подвергали абразивоструйной обработке абразивами из карбида кремния.

	ПР-НХ17СР4		ПГ-ЮНХ15СР2		Creary
	Порошок	Покрытие	Порошок	Покрытие	Сталь
Состав, вес.%	C-7.30 O-1.13 Al-1.53 Si-4.17 Cr-14.04 Fe-3.86 Ni-68.15	C-3.14 O-0.54 Al-0.39 Si-3.31 Cr-17.86 Fe-11.86 Ni-62.91	C-30.83 O-3.05 Al-18.37 Si-1.78 Cr-7.61 Fe-2.10 Ni-36.71	C-3.43 O-0.68 Al-0.93 Si-3.72 Cr-15.75 Fe-6.04 Ni-69.64	Cr-17.5 Ni-9.4 C-0.06 Si-0.5 Mn-1.2 P-0.02 S-0.02 Ti-0.48
Размер частиц, мкм					
d(0.1)	56.22	_	25.10		
d(0.5)	83.77	-	74.71		
d(0.9)	120.89	-	113.00		
Фазовый состав	$\begin{array}{c} Cr_{1.12}Ni_{2.88} \\ Ni_{74}Si_{26} \\ Cr_6Ni_{16}Si_7 \\ FeSi, \\ Mn_5Si_2 \end{array}$	Ni, CFe <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> Si <sub>3,</sub> Fe	Ni, Si Cr <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Si Cr, Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Fe, Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	Ni, Cr Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	-
Микротвердость, HV <sub>0.3</sub>		635±92.15		575±104.00	205±12
Среднее значение эрозии (x10 <sup>2</sup> ), мм <sup>2</sup> /г		1.2		0.85	18.03

Таблица 1 - Состав и свойства покрытий на основе NiCrBSi

Толщина покрытий варьировалась в пределах от 90 до 240 мкм (рис. 2). Пористость покрытий составила менее  $1\% (0.37 \pm 0.05\%)$ . На некоторых полях измеренная пористость оказывается меньше погрешности ее определения.

Таблица 2 - Параметры нанесения покрытий на основе NiCrBSi

Параметр		Покрытие		
		ПР-НХ17СР4	ПГ-ЮНХ15СР2	
Дистанция напыления, мм / Частота, Гц		55 / 20		
Расход порошка, кг/ч		1.6	1	
Длина ствола / Диаметр ствола, мм		30	0 / 18	
Расход газов, м <sup>3</sup> /ч	Кислород	3.5*/3.25**		
	Пропан(40%)+бутан(60%)	0.75*/0.71**		
	Воздух	1.23*/1.13**		
*Цилиндрическая камера сгорания, **Кольцевая камера сгорания				





Рисунок 2 - Микроструктура поперечного шлифа образцов с покрытием ПР-НХ17СР4 (а) и ПГ-ЮНХ15СР2 (б) (РЭМ, BSE режим)

Покрытия характеризуются гетерофазной структурой, в которой зерна упрочняющих фаз по толщине достаточно равномерно распределены в матрице на основе никелевого сплава (рис. 2). Из рисунка 2 видно, что покрытия образованы твердыми частицами, претерпевшими в момент высокоскоростного соударения пластическую деформацию и имеющими вследствие этого характерную куполообразную форму. Микроструктура покрытий отличается высокой однородностью и бездефектностью, границы между образующими их частицами почти не различимы. Покрытия плотно прилегают к подложке с минимальным количеством дефектов на границе.

Микротвердость покрытий ПР-НХ17СР4 и ПГ-ЮНХ15СР2 составила, соответственно,  $635\pm92.15$  и  $575\pm104.00$  HV<sub>0.3</sub>. Среднее значение эрозии покрытий ПР-НХ17СР4 и ПГ-ЮНХ15СР2 составила, соответственно,  $1.2\times10^2$  и  $0.85\times10^2$  мм<sup>2</sup>/г. Микротвердость и среднее значение эрозии стали 12Х18Н10Т составила, соответственно,  $205\pm12$  HV<sub>0.3</sub> и  $18.03\times10^2$  мм<sup>2</sup>/г.

Таким образом, установлено, что использование нового многокамерного газодинамического ускорителя обеспечивает формирование плотных с низкой пористостью, износостойких покрытий на основе NiCrBSi.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 15-19-00189 на оборудования ЦКП НИУ «БелГУ» «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».

#### Список литературы:

- Уманский А.П., Терентьев А.Е., Стороженко М.С., Бондаренко А.А. Влияние добавок TiB<sub>2</sub> на структуру и свойства плазменных покрытий на основе NiCrSiB // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. - № 10(97). – С. 50-54.
- 2. Gonzalez R., Garcia M.A., et al. Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes // Wear. 2007. V. 263. P. 619–624.
- Hemmati I., Ocelik V., Csach K., Hosson J.Th.M. Microstructure and phase formation in a rapidly solidified laser-deposited Ni-Cr-B-Si-C hardfacing alloy // Metall. Mater. Trans. A. – 2014. – V. 45. – P. 878–892.
- 4. Василик Н.Я., Тюрин Ю.Н., Колесниченко О.В., RU Патент, 2,506,341 (2012).
- 5. Praveen A.S. Erosion wear behavior of plasma sprayer NiCrSiB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Int.
  J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 52. P. 209-218.

© Ковалева М.Г., 2016.

### ДВУХСЛОЙНЫЙ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛА С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ, ПОЛУЧЕННЫЙ ПРИ ПОМОЩИ ЛОКАЛЬНОГО ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ

В.В. Коледов<sup>1</sup>, П.В. Лега<sup>1</sup>, А.В. Иржак<sup>1,2</sup>, А.М. Жихарев<sup>1</sup>, М.Ю. Березин<sup>1,2</sup>, Н.Н. Касьянов<sup>1,2</sup>, В.Г. Шавров<sup>1</sup>, А.В. Шеляков<sup>3</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>2</sup>, В.С. Калашников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Россия, Москва

<sup>2</sup> НИТУ «МИСиС», Россия, Москва

<sup>3</sup> НИЯУ «МИФИ», Россия, Москва

В данной работе предлагается способ создания двухслойных аморфнокристаллических композитов на основе материала с эффектом памяти формы (ЭПФ) при помощи локального ионного травления и переосаждения. Подобные композиты могут применяться в микро- и наноактюаторах, к примеру, в устройствах захвата и фиксации субмикронных и нанообъектов. Двухслойные композиты, созданные при помощи локального ионного травления с упругим слоем из осажденной платины, описаны в работах [1-5].

При локальном ионном травлении наблюдаются эффекты, приводящие к аморфизации обрабатываемой поверхности: имплантация ионов первичного пучка и ионов поверхности, перемешивание слоёв, переосаждение. Традиционно считается, что это негативные эффекты, от которых необходимо избавляться. Нами предложена геометрия облучения фокусированным ионным пучком (ФИП) с целью получения аморфного слоя контролируемой толщины. На рис. 1 представлена схема травления (рис.1а), и изображение во вторичных электронах аморфно-кристаллического композита (рис.1б). В этой схеме первичный пучок ионов галлия (схематично изображен зеленым), направленный перпендикулярно к поверхности образца, послойно травит растравленный выбранную область, при ЭТОМ материал частично переосаждается соседнюю поверхность (перепыление на материала схематично изображено красными стрелками). Толщина переосажденного

слоя будет зависеть от первоначального расстояния между обрабатываемыми поверхностями, плотности и энергии ионного тока, соотношения площадей обрабатываемых поверхностей.

В данной работе демонстрируется применение данного способа для аморфно-кристаллических изготовления композитов на основе быстрозакаленных лент сплава Ti<sub>2</sub>NiCu, обладающего памятью формы. Также в работе описывается микромеханическое устройство, выполненное на основе изготовленного композита. Устройство имеет размеры около 35x15x5 мкм<sup>3</sup> и размещается на заостренном до субмикронных размеров кончике снабженной вольфрамовой иглы, миниатюрным полупроводниковым нагревательным. Другим концом игла закреплялась В цанге микроманипулятора (Kleindiek® и OmniProbe®) сканирующего электронного или ионного микроскопа. Произведены испытания данного устройства.



a



Рис. 1. а) Изображение геометрии облучения ленты Ti<sub>2</sub>NiCu, приводящего к образованию аморфно-кристаллического композита. Зеленые стрелки - первичный пучок ионов галлия, приводящий к локальному травлению области. Красные стрелки - направление переосаждения распыленного материала;

б) Изображение (ФИП) изготовленного аморфно-кристаллического композита (готовая ламель композита – в центре).

Данная работа поддержана Российским Научным Фондом Грант No. 14-19-01644.

Литература

- 1. Irzhak A V et al 2010. Tech. Phys. L. 36(4) 329
- 2. Lega P V et al. 2015 J. Commun. Technol. Electron. 60(10) 1124-33
- 3. Dikan V A et al. 20016 J. Commun. Technol. Electron. 61 293

- 4. Irzhak A V et al. 2010 J. Commun. Technol. Electron. 55 818.
- 5. Zakharov et al. 2012 Smart Materials and Structures. 21 052001

Аннотация. Предложен и реализован метод создания аморфнокристаллического композита за счет переосаждения распыляемого при обработке ФИП материала. На основе изготовленного композита создано и испытано микромеханическое устройство, предназначенное для манипуляции микро- и наноразмерными объектами в камере СЭМ/ФИП.

**Abstract.** A new technology of manufacturing of amorphous-crystalline nanocomposite based on SMA was developed. A microelectromechanical system (MEMS) based on developed nanocomposite was produced and studied. It was found that developed system is suitable for micro- and nanomanipulation in vacuum chamber of FIB/SEM.

621 771

## ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕНТ ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ NI-AL ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СВС.

Котов С.А., Зверева Е.Д.

Для сварки неразъемных металлических конструкций можно применять процессы CBC с использованием тонких лент, полученных методом прокатки из порошков никеля и алюминия. В работе рассмотрен способ получения таких лент из порошков никеля ПНК-ОТ2 и алюминия АСД-1 и ПА. Результаты показывают, что в таких лентах процессы CBC протекают стабильно. В дальнейшем планируется проводить исследования по изучению кинетики процесса.

The process of SHS can be used for welding of metal construction. Thin tape for this applying can be obtain by rolling. We have researched a method of rolling for producing thin tapes of metal powders (powders of nickel and aluminium). The results show that process of SHS is stable on tape obtained by rolling. In the future we plan to continue this research and study of kinetic of this process. Ключевые слова: CBC, порошковые ленты, никель, алюминий, прокатка **Keywords:** SHS, powder tape, nickel, aluminium, rolling

Текст статьи:

Существует множество способов соединения деталей в неразъемную конструкцию. Одним из них является сварка или пайка.

Осуществление процесса сварки можно обеспечить с помощью СВС, который будет являться источником высокой температуры. Сварочным материалом в этом случае будут продукты СВС.

На протекание процессов СВС, как известно, оказывают влияние большое количество факторов, таких как гранулометрический состав компонентов, исходная плотность, начальная температура нагрева и т.д. Варьирование этими параметрами позволяет осуществлять процесс синтеза по разным режимам, и, соответственно, получать изделия с разными свойствами. Существенное влияние на свойства заготовок оказывает скорость протекания реакции. Так, в порошках системы Ni-Al при проведении реакции CBC при комнатной температуре или при невысоких температурах на воздухе образуются окисленные на поверхности и в объеме продукты горения. При высоких начальных температурах нагрева штабики окислены только по поверхности. Таким образом, видно, что важную роль играет кинетика протекания реакций. Также представляют практический интерес не только изделия с заданной пористостью, но и получение многослойных заготовок с различной пористостью в слоях. Важным представляется получение изделий различной формы, в том числе лент.

Целью данной работы являлось получение лент из смеси порошков Ni-Al. Полученные ленты могут иметь различное применение. Существует множество способов соединения деталей в неразъемную конструкцию. Одним из них является сварка или пайка.

Осуществление процесса сварки можно обеспечить с помощью СВС, который будет являться источником высокой температуры. Сварочным материалом в этом случае будут продукты СВС.

Для реализации такого процесса было решено использовать ленты из смеси порошков Ni-Al, которые характеризуются высокой теплотой образования интерметаллидов. Для таких фольг характерна низкая температура инициации и высокая скорость протекания процесса.

В данной работе изучалась возможность получения лент (фольг) из смеси Ni-Al прокаткой порошковых материалов. Были выбраны массовые составы для смесей: 20%Al-80%Ni и 31,5%Al-68,5%Ni – для таких составов характерно стабильное протекание CBC.

В качестве исходных материалов использовались порошки алюминия (АСД-1 и ПА-4) и никеля (ПНК-ОТ2). Смешивание порошков производилось в смесителе гравитационного типа в течение 1 часа. Основное отличие порошков алюминия определялось гранулометрическим составом. Были получены три смеси: две смеси с 20% Al и одна с 31,5% Al (с АСД-1). Был исследован процесс получения лент разными способами. Можно получать ленты непосредственно прокаткой смеси порошков на специализированных порошковых станах. При этом свойства получаемых лент будут определяться как свойствами порошков, так и параметрами процесса прокатки. Ленты после прокатки порошков будут иметь достаточно высокую пористость. Из исследований, кафедре «Технология результатов проводимых на И исследование материалов» СПбПУ, следует, что максимальная толщина лент будет составлять 1% от диаметра валков. Следовательно, не во всех случаях можно получить компактную ленту требуемой толщины. Прокатка смеси порошков осуществлялась на станах СПП -80 и СПП -250, которые соответственно имели диаметр валков 80 и 250 мм. Еще один вариант получения лент можно осуществить прессованием порошковой заготовки с последующей прокаткой. В работе проводилось предварительное прессование порошка в закрытой матрице в определенном диапазоне

давлений. Исходная плотность порошковой прессовки составляла 0,6-0,8 от компактной плотности. Толщина ее составляла несколько мм. Полученные заготовки прокатывались на порошковом стане. Спекание порошковых заготовок проводить нельзя, поэтому было необходимо подобрать такие режимы прокатки, которые не приводили бы к разрушению прокатываемых лент. В ходе экспериментов были получены ленты разной толщины и плотности, практически равной компактной. Дальше осуществлялось инициирование процесса протекания СВС. Результаты экспериментов показали, что стабильный эффект СВС наблюдается для лент толщиной ниже 60 мкм. Качественно было оценено, что наилучший эффект горения наблюдался для лент, полученных из смеси 20%Al-80%Ni с использованием порошка алюминия ACД-1.

В дальнейшем необходимо провести ряд экспериментов для дальнейшего изучения процесса CBC на лентах из этой смеси: необходимо определить кинетику протекания процесса и теплоту образования интерметаллидов, а также оценить возможность применения данных лент для осуществления сварки.

621 762

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКИ-ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ МЕДЬ – ОКСИДЫ РЗМ.

Котов С.А., Ганин С.В., Петрова А.В., Кузьмич Ю.В.

#### Аннотация.

В работе приведены результаты исследований свойств порошковых материалов на основе меди с добавками оксидов редкоземельных металлов, полученных методом механического легирования. Работа проводилась с порошками, которые подвергались отжигу и без отжига. Показано, что отжиг существенно сказывается на формуемости, что позволяет предполагать возможность формования заготовок изделий.

The results of studies of the properties of powder materials based on copper with the addition of rare earth oxides obtained by mechanical alloying. Work was carried out with powders which were annealed and unannealed. It is shown that annealing significantly affects the formability, suggesting the possibility of formation of products blanks.

#### Ключевые слова: оксиды РЗМ, медь, свойства порошков

#### Keywords: oxides of rare earth elements, copper, properties of powders

Метод механического легирования позволяет получать сплавы с высоким содержанием легирующих компонентов, заданными механическими, тепловыми и другими характеристиками. Это способ создания композитных металлических порошков с контролируемой микроструктурой. Поэтому его можно использовать в производстве материалов, которые трудно или невозможно получить обычными способами.[1]

В данной работе исследовалось влияние параметров процесса механического легирования (массовые доли легирующего элемента, режим термообработки) на основные свойства получаемых порошковых материалов системы медь-оксиды редкоземельных металлов.

Было исследовано 6 порошков с различным содержанием оксидов РЗМ (5,10,20%) и с отжигом и без отжига. Отжиг порошка способствует очистке поверхности, удалению углерода и других примесей, а также снятию внутренних напряжений, возникающих в процессе обработки материала в мельнице, что стабилизирует его свойства и улучшает прессуемость.

В таблице 1 приведены данные по исследуемым порошкам.

№ п/п	Содержание оксидов РЗМ, %	Режим термообработки	
1	5	отжиг, t=450°, 3 часа	
2	10	отжиг, t=450°, 3 часа	
3	20	отжиг, t=450°, 3 часа	
4	5	_	
5	10	_	
6	20	_	

Таблица 1 Порошки меди, легированные оксидами РЗМ

В первую очередь определялся гранулометрический состав методом ситового анализа. Просеивание проб материала осуществлялось через набор стандартных сит.

Размер порошков достаточно мал, поэтому использовались сита размером от 0,2 мм и меньше.

Из результатов анализа, было выявлено, что все исследуемые порошки имеют основной размер (около 70%) менее 50 микрометров. По распределениям по фракциям они примерно схожи. Так как порошок содержит большее процентное содержание мелких фракций, то для более детального анализа использовался прибор Микросайзер 201А.

Наибольше количество мелких фракций (от 2 до 8 мкм) наблюдается у наиболее упрочненных порошков, содержащих 20% оксидов РЗМ (рис 1). Так же выявлено, что отжиг не существенно влияет на распределение размеров частиц по фракциям (рис 2).





Рисунок 1. Сравнение гранулометрического состава отожжённых порошков: №1- Сu+5% окс. P3M, №2- Cu+10% окс. P3M, №3-Cu+20% окс. P3M Рисунок 2. Сравнение гранулометрического состава порошков: №1- Сu+5% окс. РЗМ, после отжига, №4- Cu+5% оксидов РЗМ, без отжига

На значения насыпной плотности и плотности утряски повлиял предварительный отжиг порошков. После отжига значения плотностей уменьшились во всех случаях. Наибольшую насыпную плотность и плотность утряски имеет порошок с содержанием 10% смеси оксидов РЗМ, без отжига, наименьшую плотность порошок с содержанием 20% смеси оксидов РЗМ, после отжига. Аналогичные значения имеют порошки после утряски.

Таблица 2 Значения насыпных плотностей порошков

	Nº1	<u>№</u> 2	Nº3	Nº4	Nº5	Nº6
$\rho_{oth}$	0,42	0,43	0,36	0,45	0,49	0,45

Порошки подвергались холодному одностороннему прессованию в закрытой пресс-форме при различных давлениях прессования. Перед засыпкой порошка стенки матрицы пресс-формы смазывали стеаратом цинка.



Рисунок 3. Уплотнение для отожжённых порошков с различным содержанием легирующего элемента



Рисунок 4. Уплотнение с одинаковым содержанием легирующего элемента(20%) после отжига и без него

Анализ показал, что при сравнении попарно порошков с одинаковым содержанием легирующего элемента, порошки после отжига формуются лучше. Так же можно говорить о том, что порошки с содержанием 10% и 20% уплотняются при одинаковых давлениях до одной плотности (рис 3). Хуже спрессовывается порошки с содержанием 5% оксидов РЗМ.

Из результатов экспериментов следует, что на свойства исследуемых порошков в большей степени влияет отжиг по определенным режимам.

Следующим важным этапом работы должно быть формование заготовок изделий с учетом полученных результатов.

#### Список литературы:

1. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование – Апатиты, 2004.- 18

#### УДК 621.762

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПСЕВДОСПЛАВА CU-CR.

К.В. Кусков<sup>1</sup>, Д.О. Московских<sup>1</sup>, Н.Ф. Шкодич<sup>1,2</sup>, А.С. Рогачев<sup>1,2</sup>,

А.С. Мукасьян<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Кирилл Васильевич Кусков, аспирант, инженер

E-mail: kkuskov@gmail.com

<sup>1</sup>Дмитрий Олегович Московских, к.т.н., научный сотрудник

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Россия, Москва

<sup>2</sup>Наталья Федоровна Шкодич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник

<sup>2</sup>Александр Сергеевич Рогачев, д.ф.-м.н., проф.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН)

Россия, Черноголовка

<sup>3</sup>Александр Сергеевич Мукасьян, д.ф.-м.н., проф.

Университет Нотр Дам, Факультет химической инженерии

США, Индиана, Нотр Дам

Аннотация

Разработка эффективных и надежных переключателей для коммутации мощных электрических сетей в энергетике, на транспорте, на промышленных предприятиях и во многих других областях экономики является актуальной задачей современности. Несмотря на имеющийся в настоящее время довольно большой выбор материалов для электрических контактов различного назначения, проблема создания высоконадежных электрических контактов еще не решена, поскольку требования, предъявляемые к материалам контактов, непрерывно возрастают и изменяются. Для создания таких материалов используют так называемые псевдосплавы – композиционные материалы, состоящие из металлов полностью нерастворимых друг в друге или имеющих очень малые области растворимости.

В работе проведено комплексное исследование свойств (плотность, электропроводность, механические свойства) псевдосплава Cu-Cr в зависимости от условий его получения методом высокоэнергетической механообработки (ВЭМО) в шаровой планетарной мельнице и консолидации методом искрового плазменного спекания (ИПС).

Было показано, что применение комбинации методов ВЭМО + ИПС позволяет увеличить механические свойства (повышение твердости в 4 - 5 раз) при сохранении электросопротивления на достаточном уровне для применения в качестве материалов контактов высокомощных сетей (5,3 – 6,9 мкОм\*см).

Исследования показали, что микроструктура контактных материалов сильно влияет на их электрические свойства [1-4]. Сравнение свойств микрокристаллических (2-3 мкм) и нанокристаллических (<100 нм) композитов, например, в системе Cu-Cr, показали, что последние более устойчивы к высоковольтному пробою в вакууме [3,5,6], и при этом не было обнаружено существенной зависимости электропроводности от размера зерна.

В последние годы быстро развиваются твердофазные методы механического сплавления, например, путем ВЭМО [7,8,9-13]. Методом

ВЭМО удается получать пересыщенные твердые растворы и нанокомпозиты Cu-Cr с размером зерен в несколько десятков нанометров, но для этого обычно используются длительные времена размола в диапазоне 50-80 часов [10-12]. Создание ВЭМО аппаратов нового поколения и оптимизация параметров механической обработки позволила значительно снизить время размола (до 1 часа) [15].

Композиционные наноструктурированные порошки, полученные механическим сплавлением несмешивающихся реагентов, должны быть подвергнуты консолидации для получения беспористых или малопористых объемных материалов. В традиционных процессах порошковой металлургии (спекание, горячее прессование) для лучшей консолидации материала приходится повышать температуру и увеличивать время процесса, что неизбежно разрушению приводит К росту зерна, а значит К нанокристаллической структуры. Для решения этой проблемы можно использовать метод искрового плазменного спекания, который позволяет проводить компактирование порошковых материалов при относительно низких температурах, внося минимальные изменения в наноструктуру исходных порошков.

Исходные порошки обрабатывались в шаровой планетарной мельнице «Активатор – 2S», Россия. Данные рентгеноструктурного анализа (рис. 1) позволяют определить оптимальные условия обработки: скорость вращения водила – 694 об/мин, соотношение скорости водила к скорости барабана (К) – 1.0 в течение 60 минут.



Рисунок 1 – Рентгеновские дифракционные спектры смеси Cu-Cr в зависимости от времени механической обработки в планетарной шаровой мельнице.

Полученные композиционные порошки консолидировали на установке искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering – Labox 650, SinterLand, Япония. Для проведения ИПС композиционные порошки помещали в цилиндрическую графитовую прессформу (внутренний диаметр 15,4 мм, внешний диаметр 30 мм, высота 30 мм), между образцом и прессформой помещали графитовую бумагу – толщиной 0,2 мм. Давление прессования составляло 50 МПа. Через образец и прессформу импульсами прямоугольного типа (40:7 (вкл:выкл)) пропускали постоянный ток (500–2500 А). Скорость нагрева – 100 °С/мин, температура спекания 700 – 900 °С. При проведении ИПС фиксировались следующие экспериментальные параметры: температура, давление прессования, ток, напряжение, смещение нижнего электрода и его скорость смещения, значения вакуума в рабочей камере.

Было показано, что применение предварительной обработки позволяет снизить температуру спекания до практически беспористого состояния (относительная плотность ≥ 97 %) с 900 °C для исходной смеси до 700 °C для активированной смеси при времени спекания 10 минут. Также исследованы зависимости электрических свойств материала от температуры спекания.

Удельное электросопротивление таких материалов несколько возрастает в связи с уменьшением размеров структурных составляющих (рис. 2). Однако варьирование температуры спекания от 700 °C до 900 °C не приводит к изменениям показателей электросопротивления.



Рисунок 9. Температурные зависимости удельного электросопротивления. 1 –Си (исходная), ИПС 900°С; 2 –Си ВЭМО, ИПС 900°С; 3 – Си/Сг (исходная смесь), ИПС 900°С; 4 – Си/Сг, ВЭМО + ИПС 900°С

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ, Госконтракт 14.575.21.0046.

[1] W. CHEN, Z. KANG, H. SHEN, B. DING, RareMetals, 2006, v. 25, p. 37-42.

[2] Zhang, H., Yang, Z., Ding, B.Transactions on Components and Packaging Technologies, 1999, v. 22, pp. 455-459

[3] Wang, Y., Ding, B.The preparation and the properties of microcrystalline and nanocrystalline CuCr contact materials. Transactions on Components and Packaging Technologies, 1999, v. 22, pp. 467-472

[4] Ding, B., Yang, Z., Wang, X.Influence of microstructure on dielectric strength of CuCr contact materials in a vacuum. Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part A, 1996, v. 19, p. 76-81 [5] Y.Wang, Z.Yang, B.Ding, J.Zhou The effect of electrode material and additives on the breakdown strength of avacuum gap. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 5(2) (1998) 245-249

[6] B.Ding,Y.Wang, Z.Yang, S.Ni, C.Wang, W.Cui, J.Chen The influence of electrode material on delayeddischarges in vacuum interrupters. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 6(6) (1999) 913-915.

 [7] S. Sheibani, A. Ataie, S. Heshmati-Manesh, A.Caballero, J.M. Criado Influence of Al2O3 reinforcement onprecipitation kinetic of Cu-Cr nanocomposite. ThermochimicaActa 526 (2011) 322-328

[8] S.Mula, P.Sahani, S.K. Pratihar, S.Mal, C.C. Koch Mechanical properties and electrical conductivity of Cu-Crand Cu-Cr-4%SiC nanocomposites for thermoelectric applications. Materials Science and Engineering A 528(2011) 4348-4356

[9] P.Sahani,S.Mula, P.K.Roy, P.C.Kang, C.C. Koch Structural investigation of vacuum sintered Cu-Cr and Cu-Cr-4%SiC nanocomposites prepared by mechanical alloying.Materials Science and Engineering A 528 (2011)7781-7789

[10] S.Bera, S.G.Chowdhury, W. Lojkowsky, I.Manna Synthesis of CuCr and CuCrAg alloys with extended solidsolubility with nano-Al2O3 dispersion by mechanical alloying and consolidation by high pressure sinthering. Materials Science and Engineering A 558 (2012) 298-308.

[11] S. Sheibani, S. Heshmati-Manesh, A. Ataie, A.Caballero, J.M. CriadoSpinodal decomposition and precipitationin Cu-Cr nanocomposite. J. Alloys Compd. 587 (2014) 670-676.

[12] S.Mula, J. Panigrahi, P.C. Kang, C.C. Koch Effect of microwave sintering over vacuum and conventionalsintering of Cu based nanocomposites. J. Alloys Compd. 588 (2014) 710-715.

[13] C.Zhang, Z.Yang, Y.Wang, B.Ding Properties of nanocrystalline CuCr50 contact material. AdvancedEngineering Materials 7(12) (2005) 1114-1117

[14] N.F. Shkodich, A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, D.O. Moskovskikh, N.V. Sachkova, S. Rouvimov, A.S. Mukasyan, Bulk Cu–Cr nanocomposites by high-

energy ball milling and spark plasma sintering, Journal of Alloys and Compounds, 2014, V. 617, P. 39-46

K.V. Kuskov<sup>1</sup>, D.O. Moskovskikh<sup>1</sup>, N.F. Shkodich<sup>1,2</sup>, A.S. Rogachev<sup>1,2</sup>, A.S. Mukasyan<sup>1,3</sup>

# Investigation of the effect of the spark plasma sintering conditions on the electrical properties of the Cu-Cr pseudo alloy.

<sup>1</sup>National University of Science and Technology «MISIS», Russia;

<sup>2</sup>Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS, Russia;

<sup>3</sup>University of Notre Dame, Department Chemical and Biomolecular Engineering,

#### USA

Developing effective and reliable switch for switching high-power electrical networks in the energy sector, transport, industrial facilities and many other areas of the economy is an important task of our time. Despite currently available quite a large selection of materials for electrical contacts for various purposes, the problem of creating a highly reliable electrical contact is not yet solved, because the requirements for the materials of the contacts continuously increase and change. To make this material are used pseudoalloys - composite materials consisting of metal is completely insoluble in each other, or with very low solubility.

The paper conducted a comprehensive study of the properties (density, electrical conductivity, mechanical properties) pseudoalloy Cu-Cr depending on the conditions of its receipt by the high-energy ball-milling (HEBM) and consolidation by spark plasma sintering (SPS).

It has been shown that the combination of methods HEBM + SPS increases the mechanical properties (increase of hardness of 4 - 5 times), while maintaining a sufficient level of electrical resistivity for use as high-performance materials for electric contacts (5.3 - 6.9  $\mu$ Ohm cm).

#### REFERENCES

[1] W. CHEN, Z. KANG, H. SHEN, B. DING, RareMetals, 2006, v. 25, p. 37-42.

[2] Zhang, H., Yang, Z., Ding, B.Transactions on Components and Packaging Technologies, 1999, v. 22, pp. 455-459

[3] Wang, Y., Ding, B.The preparation and the properties of microcrystalline and nanocrystalline CuCr contact materials. Transactions on Components and Packaging Technologies, 1999, v. 22, pp. 467-472

[4] Ding, B., Yang, Z., Wang, X.Influence of microstructure on dielectric strength of CuCr contact materials in a vacuum. Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part A, 1996, v. 19, p. 76-81

[5] Y.Wang, Z.Yang, B.Ding, J.Zhou The effect of electrode material and additives on the breakdown strength of avacuum gap. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 5(2) (1998) 245-249

[6] B.Ding,Y.Wang, Z.Yang, S.Ni, C.Wang, W.Cui, J.Chen The influence of electrode material on delayeddischarges in vacuum interrupters. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 6(6) (1999) 913-915.

 [7] S. Sheibani, A. Ataie, S. Heshmati-Manesh, A.Caballero, J.M. Criado Influence of Al2O3 reinforcement onprecipitation kinetic of Cu-Cr nanocomposite. ThermochimicaActa 526 (2011) 322-328

[8] S.Mula, P.Sahani, S.K. Pratihar, S.Mal, C.C. Koch Mechanical properties and electrical conductivity of Cu-Crand Cu-Cr-4%SiC nanocomposites for thermoelectric applications. Materials Science and Engineering A 528(2011) 4348-4356

[9] P.Sahani,S.Mula, P.K.Roy, P.C.Kang, C.C. Koch Structural investigation of vacuum sintered Cu-Cr and Cu-Cr-4%SiC nanocomposites prepared by mechanical alloying.Materials Science and Engineering A 528 (2011)7781-7789

[10] S.Bera, S.G.Chowdhury, W. Lojkowsky, I.Manna Synthesis of CuCr and CuCrAg alloys with extended solidsolubility with nano-Al2O3 dispersion by mechanical alloying and consolidation by high pressure sinthering. Materials Science and Engineering A 558 (2012) 298-308.

[11] S. Sheibani, S. Heshmati-Manesh, A. Ataie, A.Caballero, J.M. CriadoSpinodal decomposition and precipitationin Cu-Cr nanocomposite. J. Alloys Compd. 587 (2014) 670-676.

[12] S.Mula, J. Panigrahi, P.C. Kang, C.C. Koch Effect of microwave sintering over vacuum and conventionalsintering of Cu based nanocomposites. J. Alloys Compd. 588 (2014) 710-715.

[13] C.Zhang, Z.Yang, Y.Wang, B.Ding Properties of nanocrystalline CuCr50 contact material. AdvancedEngineering Materials 7(12) (2005) 1114-1117

[14] N.F. Shkodich, A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, D.O. Moskovskikh, N.V. Sachkova, S. Rouvimov, A.S. Mukasyan, Bulk Cu–Cr nanocomposites by highenergy ball milling and spark plasma sintering, Journal of Alloys and Compounds, 2014, V. 617, P. 39-46

## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВНУТРИСОСУДИСТЫХ СТЕНТОВ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ

 <sup>1,2</sup>Лотков А.И., <sup>1</sup>Кашин О.А., <sup>3</sup>Кудряшов А.Н., <sup>1</sup>Круковский К.В., <sup>2</sup>Кузнецов В.М., <sup>2</sup>Борисов Д.П.
 <sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия
 <sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
 <sup>3</sup>ООО «Ангиолайн», г. Новосибирск, Россия okashin@ispms.tsc.ru

При заболевании атеросклерозом в кровоснабжающих сосудах формируются атеросклеротические бляшки, которые приводят к сужению просвета сосудов (стенозу). В настоящее время для восстановления просвета в сосуд устанавливают специальную конструкцию - стент. Актуальной задачей является проведение таких операций на периферических сосудах (сонной артерии, сосудах нижних конечностей). По прогнозам консалтинговой компании «Аберкейд» потребность рынка РФ в стентах для периферических сосудов в 2016 году составит около 40 тыс. штук. В России при лечении поражений периферических сосудов используют только импортные стенты. Высокая цена импортной продукции ограничивает доступность для пациентов операций стентирования периферических сосудов. В связи с этим актуальным является проведение исследований, направленных на разработку технологии производства стентов для периферических сосудов на отечественных предприятиях. При этом для обеспечения конкурентоспособности необходимо обеспечить не только более низкую цену, но и улучшить потребительские характеристики изделий.

В большинстве случаев стентирование обеспечивает хорошие долгосрочные результаты. Однако при применении стентов до конца не решена проблема рестеноза – повторного сужения просвета сосуда, возникающего вследствие повреждения сосудистой стенки при имплантации стента. Для снижения риска рестеноза ведущие зарубежные фирмы-изготовители используют стенты с различными покрытиями, однако пока кардинальных успехов не достигнуто.

В настоящей работе был разработан лабораторный технологический регламент изготовления саморасширяющихся стентов из сплавов на основе никелида титана, в котором для повышения биосовместимости и снижения риска рестеноза была использована модификация поверхности стентов ионами кремния методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ). Однако В результате такой обработке могут измениться функциональные механические свойства никелида титана. И a. соответственно, и эксплуатационные характеристики изделия. Изучение структурно-фазового ПИИИ формирование влияния на состояния поверхностных слоёв никелида титана и его физико-механических свойств является необходимым этапом при разработке имплантатов с высокой биосовместимостью.

Показано, что при использованном в работе режиме ПИИИ на поверхности стентов формируется наноразмерный поверхностный слой, легированный кремнием. Определён фазовый состав этого слоя. Установлено, что формирование модифицированного слоя не повлияла на величину эффекта сверхэластичности сплава и механические свойства стентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ФЦП № 14.578.21.0118, уникальный идентификатор проекта RFMEFI 57815X0118.

## ИМПУЛЬСНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТАЛЛ-УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ

А.Р. Лученок, А.Ф. Ильющенко<sup>\*</sup>, Л.В.Судник, Г.В. Смирнов, Н.В. Киршина, Ткачук В.С.

Обособленное хозрасчетное структурное подразделение "Научноисследовательский институт импульсных процессов с опытным производством" ГНУ «Институт порошковой металлургии», г. Минск, Беларусь, <u>alar@tut.by</u>

\* ГНУ «Институт порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь, <u>alar@tut.by</u>

Приведены результаты исследований процесса импульсного гранулирования и последующего компактирования изделий из гранул системы металл – ультрадисперсный алмаз энергией бризантных взрывчатых веществ

Ультрадисперсный алмаз детонационного синтеза (УДА) эффективно используют как компонент композиционных материалов для создания износостойких и жаростойких покрытий методами вакуумного напыления. Исследование морфологии поверхности покрытий на основе никеля и хрома показали, что введение даже 1 - 5 % УДА в материал мишени для распыления вызывает измельчение зерненной структуры и снижение пористости покрытия, что благоприятно влияет на потребительские свойства изделий.

Существенные особенности имеет технология изготовления мишеней для вакуумного распыления из порошков УДА и композиционной нано порошковой шихты металл – УДА.

Процессы традиционной порошковой металлургии, включающие операции прессования и последующего спекания, как правило, приводят к частичной или полной деструкции УДА в процессе спекания.

Перспективным методом получения изделий из порошков является метод импульсного компактирования с использованием энергии бризантных взрывчатых веществ. Практическое применение импульсного воздействия позволяет получать изделия из различных порошков высокой (до 99 %) плотности. Однако УДА с размером частиц порядка 2 - 20 нм обладают огромной удельной поверхностью (250 - 300 м<sup>2</sup>/г) и адсорбционной способностью [1]. Поэтому импульсном компактировании, при сопровождаемом сильным разогревом материала [2] И расширением адсорбированных на поверхности частиц УДА веществ, происходит разуплотнение и разрушение изделия.

Предложена двухстадийная технология получения материалов мишеней, включающая импульсное гранулирование [3] и последующее

компактирование гранулированного материала. При этом за счет высоких давлений, развиваемых в процессе импульсного воздействия и сдвиговых деформаций обеспечивается высокая прочность межчастичных связей и возможность исключения операции спекания прессовок.

С использованием данной технологии получены мишени из композиций Cr + 5 % УДА; TiAl + 3 – 5 % УДА и др. диаметром 80 - 100 мм с относительной плотностью порядка 83 - 88 %.

#### Список литературы

1 Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза// Успехи химии. - 2001. № 7.

**2 Роман О.В.**, О возможности определения температуры нагрева пористых тел при взрывном нагружении [Текст]: И.М. Пикус, О.В.Роман, ФГВ 1974 №5, с 782-785.

**3** Патент РБ № 13614 РБ «Способ получения поликомпонентных гранул из разнородных порошков».

#### УДК 678.5, 538.9, 691.175

## ОБЪЁМНЫЕ ОРИЕНТИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Максимкин А.В., Мостовая К. С., Чуков Д. И., Сенатов Ф. С., Калошкин С.Д.

Аннотация: В работе рассматривается возможность получения объёмных нанокомпозиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с ориентированной структурой, армированных нанотрубками (MYHT). Получение углеродными многостенными нанокомпозиционных материалов осуществлялось в несколько этапов: термопрессование заготовок нанокомпозитов, ориентационная вытяжка ( $\lambda=3$ ) термопрессование И повторное ориентированных заготовок В

нанокомпозиционные материалы. Было установлено, что полученные материалы имеют нанофибриллярную структуру, благодаря которой нанокомпозиты обладают повышенными механическими свойствами на коэффициентом растяжение, низким сухого трения И высокой износостойкостью. Разработанные нанокомпозиционные материалы С ориентированной структурой могут быть рекомендованы для применения в слабо- и средненагруженных узлах трения, например в качестве подшипников скольжения, способных работать в условиях сухого трения. Благодаря свойствам СВМПЭ высоким биоинертным ИЗ разработанных нанокомпозиционных материалов могут быть изготовлены полимерные вкладыши для эндопротезирования тазобедренных и коленных суставов.

Ключевые слова: нанокомпозиционные материалы, СВМПЭ, предел прочности, коэффициент трения, износостойкость, фибриллярная структура.

## BULK ORIENTED NANOCOMPOSITES BASED ON ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE AND MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

Maksimkin Aleksey Valentinovich, *aleksey\_maksimkin@mail.ru* Ph.D., Researcher Hybrid and Nanostructured Materials NUST "MISiS" Mostovaya Kseniya Sergeevna engineer Centre for Composite Materials NUST "MISiS" Moscow, Russia Chukov Dilyus Irekovich, Ph.D., Researcher Centre for Composite Materials NUST "MISiS"

Moscow, Russia Senatov Fedor Svyatoslavovich Ph.D., Researcher Hybrid and Nanostructured Materials NUST "MISiS" Kaloskin Sergey Dmitrievich Ph.D., professor Centre for Composite Materials NUST "MISiS" Moscow, Russia

**Abstract:** The study considers the possibility of producing of bulk nanocomposite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) with an oriented structure, reinforced with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Preparation of nanocomposite materials was carried out in several stages: compaction of precursors nanocomposites, stretching of precursors ( $\lambda$ =3) and subsequent compaction of stretching precursors to obtaining of nanocomposites. It was found that the obtained materials have nanofibrillar structure which leads to enhanced mechanical properties, low coefficient of friction and high wear-resistance of nanocomposites. Obtained bulk nanocomposites with oriented structure based on UHMWPE can be recommended for use in low- and medium loaded friction units, for example as sliding bearings, which can operate in dry friction conditions. Due to the high bioinert properties of UHMWPE obtained nanocomposite materials can be used as acetabular component for hip and knee joints.

# Keywords: nanocomposite materials, UHMWPE, tensile strength, friction coefficient, wear-resistance, nanofibrillar structure

Полимерные материалы широко применяются в быту, медицине и промышленности. Однако в исходном виде они обладают рядом недостатков,

к которым относится низкая прочность, твёрдость, ползучесть и невысокая температура эксплуатации. Для улучшения этих свойств исследователи совершенствуют надмолекулярную структуру полимеров, применяют различные армирующие наполнители и разрабатывают новые методы переработки полимеров в композиционные материалы. Особым классом среди композиционных материалов являются нанокомпозиты, в которых за счёт использования наночастиц появляется возможность интегрирования наполнителя в полимерную матрицу на молекулярном уровне.

В настоящей работе в качестве матрицы нанокомпозиционного был сверхвысокомолекулярный материала использован полиэтилен СВМПЭ (СВМПЭ). является уникальным полимерным материалом, обладающим огромным скрытым потенциалом. Это подтверждается его высокими механическими и трибологическими свойствами. Например, прочность предельно вытянутых волокон СВМПЭ достигает 4 ГПа и более. Коэффициент сухого трения равен 0,08-0,14, а по износостойкости СВМПЭ превосходит все существующие термопласты.

Однако получение композиционных материалов на основе СВМПЭ связано со многими техническими трудностями его переработки. СВМПЭ не имеет вязкотекучего состояния, что делает практически невозможным введение наполнителей в расплаве. СВМПЭ является неполярным полимером, что осложняет образование прочных межфазных взаимодействий с армирующими наполнителями. Уникальные свойства СВМПЭ проявляются в ориентированном состоянии, а чрезвычайно высокая молекулярная масса полимера затрудняет ориентирование макромолекул.

В работе была предложена многостадийная методика получения ориентированных нанокомпозиционных материалов на основе СВМПЭ и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). МУНТ были подвергнуты модифицированию путём прямого фторирования при режимах описанных в работах [1,2]. Введение фторированных МУНТ в СВМПЭ осуществлялось методом твердофазного смешения, с использованием мельницы планетарного

типа АПФ-3 [3,4]. Смешение производилось в стальных барабанах объёмом 900 мл. В качестве мелющих тел были использованы металлические шары диаметром от 7 до 9,5мм. Средняя скорость вращения водила составляла 450 об/мин, общее время смешения полимера с наполнителем составило 45 мин.

Формирование ориентированных нанокомпозиционных материалов Ha первом осуществлялось несколько этапов. этапе методом В термопрессования были получены монолитные нанокомпозиционные материалы с изотропной структурой. Температура прессования составляла 180 °C, давление 25 МПа. На втором этапе были получены ориентированные нанокомпозиционных материалов прекурсоры методом одноосной низкоориентационной вытяжки при комнатной температуре, до достижения остаточного удлинения 200%.

На третьем этапе ориентированные прекурсоры формовались в ориентированные нанокомпозиционные материалы методом повторного термопрессования. Для достижения наилучших свойств термопрессование прекурсоров происходило при температуре  $\approx 127$  °C. В результате были получены ориентированные нанокомпозиционные материалы, армированные фторированными МУНТ, с массовой долей наполнителя 0,1 %, 0,5 % и 1%.

Сканирующая электронная микроскопия показала наличие нанофибриллярной структуры в ориентированных нанокомпозиционных материалах. Было установлено, что нанофибриллярная структура образуется присутствие МУНТ. Предположительно, нанофибриллы только В представляют собой ориентированные молекулы СВМПЭ, образующиеся в процессе пластической деформации полимера. Поверхность нанотрубок может являться активным центром кристаллизации для СВМПЭ. Отсутствие нанотрубок в СВМПЭ при степени вытяжки  $\lambda=3$  приводит к образованию ориентированной структуры, без присутствия нанофибрилл. Предложенная технология получения нанокомпозитов создаёт условия для кристаллизации СВМПЭ на поверхности нанотрубок в виде складчатой (ламеллярной) структуры, которая имеет большую предрасположенность к вытяжке. В

процессе вытяжки, проведённой на втором этапе получения нанокомпозитов, макромолекулы СВМПЭ претерпевают значительные перемещения, что приводит к трансформации ламеллярной структуры полученной на поверхности МУНТ в нанофибриллярную.

Механические испытания на растяжение продемонстрировали увеличение предела прочности до 132 МПа и модуля упругости до 919 МПа, для ориентированного нанокомпозита содержащего 1 % фторированных МУНТ.

Коэффициент трения у полученных материалов заметно снижается с приобретением СВМПЭ ориентированной структуры. Особенно этот эффект проявляется при низких значениях нагрузки на контакте трения. СВМПЭ Износостойкость основе материалов на увеличивается С приобретением ориентированной структуры, а также с увеличением содержания МУНТ. Максимальное снижение износа было зарегистрировано на образце ориентированного нанокомпозита СВМПЭ/ 1 % фторированных МУНТ, что соответствует увеличению износостойкости на 76 % по сравнению с исходным СВМПЭ.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2014-2020 годы, соглашение № 14.578.21.0083 от 27 ноября 2014 г. идентификатор ПНИЭР RFMEFI57814X0083

#### Список литературы:

1. A.P. Kharitonov, G.V. Simbirtseva, A.G. Tkachev, A.N. Blohin, T.P. Dyachkova, A.V. Maksimkin, D.I. Chukov. Reinforcement of epoxy resin composites with fluorinated carbon nanotubes. Composites Science and Technology.-2015.-V.107.-P.162-168;

W. Zhang, L. Spinelle, M. Dubois, K. Guérin, H. Kharbache, F. Masin, A.P.
 Kharitonov, A. Hamwi, J. Brunet, C. Varenne, A. Pauly, P. Thomas, D. Himmel, J.
 L. Mansot. New synthesis methods for fluorinated carbon nanofibres and applications. J. Fluorine Chem. 131 (2010) 676-683

3. A.P. Kharitonov,, A. V. Maksimkin, K. S. Mostovaya, S. D. Kaloshkin, M. V. Gorshenkov, T. P. D'yachkova, A. G. Tkachev, L. N. Alekseiko. Reinforcement of bulk ultrahigh molecular weight polyethylene by fluorinated carbon nanotubes insertion followed by hot pressing and orientation stretching // Composites Science and Technology 120 (2015) 26-31.

4. A.V. Maksimkin, A.P. Kharitonov, K.S. Mostovaya, S.D. Kaloshkin, M.V. Gorshenkov, F.S. Senatov, D.I. Chukov, V.V. Tcherdyntsev Bulk oriented nanocomposites of ultrahigh molecular weight polyethylene reinforced with fluorinated multiwalled carbon nanotubes with nanofibrillar structure // Composites Part B 94 (2016) 292-298.

#### УДК 678.5, 538.9, 691.175, 616-77

#### ПОРИСТЫЙ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

Максимкин А.В., Сенатов Ф. С., Калошкин С.Д.

Аннотация: Восстановление структурной целостности повреждённых участков костных тканей является актуальной проблемой на сегодняшний день. Для изготовления костных имплантатов уже хорошо применяются различные синтетические материалы. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) широко используется в имплантологии благодаря высоким биоинертным и механическим свойствам. Для придания СВМПЭ высоких остеокондуктивных свойств была разработана технология формирования пористой структуры в этом полимере. Разработанная технология позволяет формировать поры открытого типа. Все поры являются сообщающимися. Размер пор может легко регулироваться от 50 мкм и более. Общая пористость СВМПЭ близка к 80 %. Благодаря достижению высокой степени спекания частиц СВМПЭ между собой пористые материалы обладают высокой пластичностью. Микроскопия пористой структуры СВМПЭ свидетельствует о большой её схожести со структурой костной ткани

Ключевые слова: СВМПЭ, пористость, имплантат.

#### POROUS ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

A. Maksimkin, F. Senatov, S. Kaloshkin

## National University of Science and Technology "MISIS", Moscow 119049, Russia, aleksey\_maksimkin@mail.ru

Maksimkin Aleksey Valentinovich, aleksey\_maksimkin@mail.ru

Ph.D., Researcher

Hybrid and Nanostructured Materials

NUST "MISiS"

Senatov Fedor Svyatoslavovich

Ph.D., Researcher

Hybrid and Nanostructured Materials

NUST "MISiS"

Kaloskin Sergey Dmitrievich

Ph.D., professor

Centre for Composite Materials

NUST "MISiS"

Moscow, Russia

**Abstract:** Nowadays reconstruction of the structural integrity of the damaged sections of bone tissue is an actual problem. Different synthetic materials are well used for the manufacture of bone implants. UHMWPE is a widely used material for

implantology because of bioinertness and high mechanical properties. In this study to create high osteoconductive properties of UHMWPE was developed technology of forming a porous structure. The developed technology allows one to create an open porosity. All of the pores are intercommunicating. The pores size can be easily adjusted from 50 microns or more. The UHMWPE has total porosity close to 80%. Due to the achievement of full sintering of the UHMWPE particles porous samples have high plasticity. It was shown that the porous UHMWPE structure is similar to native trabecular bone tissue structure.

#### Keywords: UHMWPE, porous scaffold, implant.

Синтетические имплантаты широко применяются для восстановления различных костных дефектов. Одним из таких материалов является сверхвысокомолекулярный полиэтилен, который обладает высокими биоинертными и механическими свойствами. Этот полимер может быть рекомендован для изготовления пористых имплантатов, имитирующих губчатую костную обладающих выраженными ткань, ярко остеокондуктивными свойствами. Пористая структура СВМПЭ может выступать в качестве субстрата для прикрепления клеток и формирования новой костной ткани. Однако чрезвычайно высокая молекулярная масса СВМПЭ не позволяет применять традиционные методы вспенивания.

Нами был предложен новый метод формирования пористой структуры в СВМПЭ, который заключался в смешении полимера с порообразующим наполнителем, с последующим применением метода термопрессования и удалением порообразующего наполнителя. В качестве порообразующего наполнителя выступала поваренная соль NaCl. Гранулометрический состав соли определял размер формируемых пор в СВМПЭ. Смешение порошков СВМПЭ с поваренной солью NaCl проводилось с использованием планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 5. Режимы смешения подробно описаны в работах [1,2]. Далее полученные композиционные порошки компактировались методом термопрессования при температуре 180 °С и
давлении 70 МПа. Удаление соли из СВМПЭ может быть осуществлено путем простого кипячения в течение 10 часов, с последующей сушкой [1], либо с использованием субкритической воды [2], что позволяет значительно ускорить вымывание наполнителя.

Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что полученная пористая структура СВМПЭ состоит из открытых и сообщающихся пор. Объёмная пористость полученных образцов может достигать 79 %. Размер пор находится в диапазоне от 80 до 700 мкм и легко может регулироваться, путем введения в полимер частиц соли необходимого размера. Внешний вид пористой структуры СВМПЭ свидетельствует о большой её схожести со структурой губчатой костной ткани.

Пористый СВМПЭ обладает высокой пластичностью, благодаря достижению высокого качества спекания частиц полимера на стадии компактирования образца.

Механические испытания на сжатие показали, что при достижении деформации 40 %, предел прочности пористого слоя составляет 1,2 МПа. После снятия нагрузки материал практически полостью восстанавливает свои первоначальные размеры. Достигнутая прочность пористого слоя при объёмной пористости 79 % является достаточной для использования этого материала в качестве подложки для образования новых тканей. В случае необходимости, увеличении прочности может быть достигнуто за счёт изготовления гибридных материалов, сочетающих в себе сплошной и пористый слои СВМПЭ.

Проведённые исследования iv vivo продемонстрировали высокую перспективность применения разработанного материала для замещения дефектов костных и хрящевых тканей.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-

технологического комплекса России на 2014- 2020 годы, соглашение № 14.578.21.0055 от 19 сентября 2014 г. идентификатор RFMEFI57814X0055

### Список литературы:

1. A.V. Maksimkin, S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, D.I Chukov and A.A. Stepashkin. Technologies for manufacturing ultrahigh molecular weight polyethylene-based porous structures for bone implants // Biomedical Engineering. -2013. - V. - 47. - N22. - P. 73-77.

2. D.Y Zalepugin., A.V. Maksimkin, N.A. Tilkunova, I.V. Chernyshova, F.S. Senatov, M.I. Vlasov. Preparation of porous ultrahigh-molecular-weight polyethylene using subcritical water // Russian Journal of Physical Chemistry B. –  $2015. - V. - 9. - N_{2}8. - P. 1157-1161.$ 

### УДК 544.478.023.57

### ПЛАТИНА, НАНЕСЕННАЯ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, КАК КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Новомлинский И.Н.

аспирант Кафедра электрохимии, Химический факультет ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация: Проведено сравнительное исследование трех видов нанотрубок и стандартной сажи Vulcan XC-72 как носителей катализаторов реакций, протекающих в топливных элементах. Pt/C-катализаторы, содержащие от 10 до 20 мас.Pt %, получены методами химического восстановления платины из растворов Pt(IV). Полученные материалы были исследованы методами ренгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии. Показано, что значительная часть углеродных материалов покрыта наночастицами платины, средний размер

которых 2 нм. Значения электрохимически активной площади поверхности Pt в синтезированных катализаторах составили от 55 до 127 м<sup>2</sup>/г Pt.

Ключевые слова: электрокатализаторы, топливные элементы, углеродные нанотрубки, наночастицы

## Platinum supported on carbon nanotubes as a catalyst for fuel cells *Novomlinskij Ivan Nikolaevich*,

PhD- student Chemistry Department, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

**Abstract:** A comparative study of three types of nanotubes and carbon black Vulcan XC-72 as a catalyst carrier reactions proceeding in fuel cells. Pt/C-catalysts containing from 10 to 20 wt.Pt %, obtained by chemical redaction of platinum from solution of Pt(IV). The received materials have been investigated by methods of x-ray diffraction, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry. It is shown that the considerable part of carbon materials is covered with platinum nanoparticles, which average size of 2 nanometers. Values of electrochemical active surface area Pt in the synthesized catalysts have made from 55 to 152 m<sup>2</sup>/g of Pt.

Keywords: electrocatalysts, fuel cells, carbon nanotubes, nanoparticles

На данный момент в нашем мире большую актуальность получают альтернативные источники энергии. Одними ИЗ них являются низкотемпературные топливные элементы (ТЭ), в состав которых входят электрокатализаторы на основе платины. Нанесенные на углеродный носитель наночастицы платины являются эффективным электрокатализатором для низкотемпературных элементов. Коммерциализация топливных низкотемпературные топливные элементы предполагает снижение загрузки платины в Pt/C без снижения активности и стабильности электрокатализатора. влияние на функциональные характеристики Pt/C оказывает Важное углеродный носитель. Наиболее часто в качестве носителя используется графитизированная сажа Vulcan XC72. Учитывая многообразие углеродных

материалов, в том числе появление новых видов (нанотрубки, графен), необходимость разработки электрокатализаторов на основе отечественных материалов и технологий (импортозамещение), поиск таких материалов являются важными задачами. Однако поиск оптимальных материаловносителей невозможен без изучения характеристик различных углеродных материалов и полученных на их основе Pt/C электрокатализаторов, выяснения особенностей нуклеации платины на поверхности и в порах таких носителей, физико-химического и электрохимического поведения Pt/C.

В данной работе был получен ряд материалов с использованием углеродных нанотрубок (УНТ) различной длины. Для сравнения был получен в таких же условиях материал с использованием в качестве носителя сажи коммерческой марки Vulcan XC72. Методом получения наночастиц был выбран химический способ синтеза (восстановитель – 37% формальдегид). Данная методика подробно описывается в статье [1]. Свойства материалов изучали методами рентгеновской дифрактометрии, гравиметрии и сканирующей электронной микроскопии.

Массовая доля Pt в материалах составляет 16%. По формуле Шеррера был рассчитан средний диаметр кристаллитов, который составляет 2 нм. Данный расчет подтверждается результатами микроскопического исследования. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режимах регистрации вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ и рабочем расстоянии 9-10 мм. Методика была описана в статье [2]. По фотографиям СЭМ видно, что частицы имеют одинаковый размер и достаточно равномерно распределены по поверхности углеродных материалов (рис. 1).



Рисунок 1. Фотография поверхности образца, полученная методом сканирующей электронной микроскопии в режиме съемки вторичных электронов (а) и отраженных электронов (б).

Несмотря на сопоставимые размеры наночастиц, нанесенных на УНТ и Vulcan XC72, электрохимически активная площадь поверхности Pt/УНТ составила 55-70 м<sup>2</sup>/г Pt (puc.2). В то время как электрохимически активная площадь поверхности Pt/Vulcan равна 125 м<sup>2</sup>/г Pt. Для определения электрохимической активной площади поверхности использовали метод циклической вольтамперометрии. Данный факт можно объяснить сильной агрегацией УНТ при высушивании, как следствие Pt попадает в глубину электродного слоя и перестает работать в качестве катализатора.



Рисунок 2. Циклическая вольтамперограмма Pt/C катализатора, полученная на бипотенциостате PINE при скорости развертки потенциала 20 мB/c в атмосфере аргона после предподготовки материала в течение 100 циклов развертки потенциала в диапазоне 0 – 1,0 В (относительно CBЭ) при скорости развертки 200 мB/c. Электролит 0,1 М HClO<sub>4</sub>.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке ЮФУ (грант № 213.01— 07.2014/10ПЧВГ). Автор выражает благодарность научному руководителю работы д.х.н., проф. Гутерману В.Е., сотрудникам ЮФУ Алексеенко А.А., Волочаеву В.А., студентке 2 курса Герасимовой И.А.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеенко А.А., Влияние условий синтеза в жидкой фазе на микроструктуру и активную площадь поверхности Pt/C-катализаторов / Алексеенко А.А., Гутерман В.Е., Волочаев В.А., Беленов С.В.// Журн. Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 12. – с. 1355.

© Новомлинский И.Н., 2016.

### MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON MULTIWALL CARBON NANOTUBES AND "KERN-DP" ANISOTROPY AUTOMATED SYSTEM

<u>Y.A. Onanko</u>, G.T. Prodayvoda, S.A. Vyzhva, A.P. Onanko, M.P. Kulish, O.P. Dmytrenko, A.Y. Kolendo, N.V.Kutsevol

onanko@univ.kiev.ua Kyiv national university, Kyiv, Ukraine

The influencing of ultrasonic (US) deformation  $\varepsilon$  was researched on mechanical characteristics of nanocomposites based on polypropylene, teflon and multiwall carbon nanotubes (MWCNT). For measuring diagram strain – deformation  $\sigma - \varepsilon$  the modernizing machine "ALA-TOO" (IMASH-20-75) was used. The oscilloscopegramma of impulses with transversal polarization, which are

reflected in nanocomposite based on teflon-3M and 2% MWCNT is represented on fig. 1.

After an irradiation there is diminishing of the velocity value of longitudinal ultrasound elastic waves  $V_{\parallel}$ , of the velocity value of transversal ultrasound elastic waves  $V_{\perp}$ , elastic module E and shear module G of specimen. Correlation of crystalline and amorphous componenet of polymers macromolecules, which cooperate with hard MWCNT, will influence on inelastic and elastic characteristics of nanocomposites. For MWCNT 0,5% + polypropylene the elastic module  $E \approx 1,262$  GPa, elasticity limit  $\sigma_E \approx 21,15$  MPa, inelasticity limit  $\sigma_{0.2} \approx 28,37$  MPa were. For MWCNT 0,1% + polypropylene the elastic module  $E \approx 0,8942$  GPa, elasticity limit  $\sigma_E \approx 18,78$  MPa, inelasticity limit  $\sigma_{0.2} \approx 21,19$  MPa were determined. For MWCNT 5% + polypropylene the elastic module  $E \approx 1,623$  GPa, elasticity limit  $\sigma_E \approx 20,83$  MPa, inelasticity limit  $\sigma_{0.2} \approx 30,72$  MPa, ultimate stress limit  $\sigma_S \approx 40,09$  MPa were determined.

**Conclusion.** Thus, the increase of nanocomposite crystalline degree at growth of MWCNT concentration, filling with the nanotubes of matrix results in the decline of content of well-organized phase.



Fig.1. Oscilloscopegramma of impulses with transversal polarization  $V_{S1}$ , which are reflected in nanocomposite based on teflon-3M + 2% multiwall carbon nanotubes.

### НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Е.Г. Партыко, А.А. Косович, Т.Р. Гильманшина, С.И. Лыткина,

С.А. Худоногов

### Евгений Геннадьевич Партыко

Eugene Gennadevich Partyko ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» Россия, 660041, Красноярск, Свободный, 79 аспирант

### Александр Александрович Косович

Alexander Aleksandrovich Kosovich ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» Россия, 660041, Красноярск, Свободный, 79 аспирант

### Татьяна Ренатовна Гильманшина

Tatiana Renatovna Gilmanshina ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» Россия, 660041, Красноярск, Свободный, 79 доцент, канд. техн. наук, доцент

### Светлана Игоревна Лыткина

Svetlana Igorevna Lytkina ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» Россия, 660041, Красноярск, Свободный, 79 доцент, канд. техн. наук

### Сергей Александрович Худоногов

Sergey Aleksandrovich Khudonogov ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» Россия, 660041, Красноярск, Свободный, 79 старший преподаватель

Аннотация: В настоящее время более 80 % отливок получают методом литья в разовые формы, в которых большая доля дефектов поверхности приходится на пригар. Наиболее доступным способом его предотвращения является применение противопригарных покрытий, значительная часть которых в настоящее время в российские литейные цеха поставляется из-за рубежа. Таким образом, необходимость разработки возникает технологий приготовления противопригарных покрытий из отечественных материалов на основе наноструктурированных материалов. Целью работы является изучение влияния режимов механоактивации на параметры глинозема. В работе определены рациональные режимы активации глинозема в планетарноцентробежной мельнице АГО-2. Показано, что после активации средний размер частиц глинозема уменьшается с 3,2 до 1,6 мкм при увеличении общей до  $61 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Отмечено уширение  $31 \cdot 10^{3}$ поверхности частиц рентгеновских линий без уменьшения их интенсивности, следовательно, в процессе активации при распаде гиббсита  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> новые фазы не образуются. Впервые между краевым показана взаимосвязь углом смачивания активированного глинозема И свойствами покрытий на его основе. Технологические свойства покрытий на активированном глиноземе возрастают на 15-20 % по сравнению с покрытиями на природном материале.

**Annotation**: Now more than 80% of castings receive by a temporary-mould casting in which the big share of surface defects connected with metal penetration. The most available way of defect prevention is application the antipenetration coatings which considerable part is delivered from abroad. Thus, there is a need of development of

preparation technologies of the antipenetration coatings from domestic materials based on the nanostructured materials. He aim of paper is to investigate the influence of mechanical activation modes on alumina parameters. The rational activation modes of alumina in a planetary centrifugal mill AGO-2 are defined. It is shown that after activation the average size of particles of alumina decreases from 3,2 to 1,6 microns at increase in total surface of particles  $31 \cdot 103$  to  $61 \cdot 103$  cm2/cm3. The broadening of x-ray lines without reduction of their intensity is noted. Therefore, in activation process at disintegration of a gibbsite  $\gamma$ -Al2O3 new phases aren't formed. The interrelation between the limiting wetting angle of activated alumina and properties of coatings on his basis is for the first time shown. Technological properties of coatings based on the activated alumina increase for 15–20% in comparison with coatings on natural material.

Ключевые слова: глинозем, механоактивация, средний размер частиц, фракционный состав, общая поверхность, геометрические параметры. **Key words:** aluminum oxide, mechanical activation, the average particle size, total surface, geometrical parameters.

В настоящее время более 80 % отливок получают методом литья в разовые формы, в которых большая доля дефектов поверхности приходится на пригар. Наиболее доступным способом его предотвращения является применение противопригарных покрытий, значительная часть которых в настоящее время в российские литейные цеха поставляется из-за рубежа, что не учитывает такие особенности отечественных литейных технологий, как составы формовочных и стержневых смесей, режимы литья, химический состав сплавов и т.д. Таким образом, возникает необходимость разработки технологий приготовления противопригарных покрытий из отечественных материалов на основе наноструктурированных материалов.

Поэтому целью данной работы является изучение влияния режимов механоактивации на параметры глинозема для применения их в составах противопригарных покрытий.

Объектом исследований выбран глинозем Ачинского глиноземного комбината. Для активации использовали мельницу-активатор АГО-2.

Для оценки изменения параметров глинозема использовали рентгеновский дифрактометр XRD-7000 (элементный и фазовый состав); PRO-7000 (фракционный состав, средний размер частиц, общая поверхность); электронный микроскоп просвечивающего типа УЭВМ-100К и растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7001F (форму и микрорельеф частиц). Свойства покрытия и суспензий изучали по ГОСТ 8470–74.

Показано, что после активации средний размер частиц глинозема уменьшается с 3,2 до 1,6 мкм при увеличении общей поверхности частиц  $31 \cdot 10^3$  до  $61 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. При этом в составе материала присутствует до 10 % нанофракции. Отмечено уширение рентгеновских линий без уменьшения их интенсивности, следовательно, в процессе активации при распаде гиббсита у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> новые фазы не образуются. Изучена перспективность применения активированного глинозема в составах покрытий различного производства. Показано, что активированный глинозем обладает меньшей смачиваемостью водой, по сравнению с природным. Это связано с тем, что изменение параметров структуры материала в ходе активации сопровождается рода дефектов, накоплением различного приводящих К изменению адсорбционных процессов, происходящих на границе раздела твердое – жидкое и, как следствие, процессов смачивания различными жидкими фазами. Однако введение в состав глинозем – вода жидкого стекла приводит к увеличению краевого угла смачивания и, как следствие, улучшению свойств водных суспензий и противопригарных покрытий.

Технологические свойства покрытий на активированном глиноземе возрастают на 15–20 % по сравнению с покрытиями на природном материале.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выбор огнеупорных покрытий для окраски стержней и форм (по материалам журнала Foundry management & technology. 2001. V 129 # 10. P 32-34) // Литейное производство. 2002. № 3. С. 35.

2. Жуковский С.С., Анисович Г.А., Давидов Н.И. [и др.]; Формовочные материалы и технология литейной формы: Справочник // под ред. С. С. Жуковского. – М.: Машиностроение, 1993.

3. Илларионов, И. Е. Теоретические основы формирования физикомеханических свойств песчано-глинистых смесей / И. Е. Илларионов // Тр. Нижегород. гос. техн. ун-та им. Р.Е. Алексеева. – 2011. – № 1(86). – С. 233– 242.

4. Высококонцентрированные водно-глинистые суспензии /
В. П. Бычков, Н. А. Осипова, Н. А. Кидалов, Н. Б. Зубкова // Литейное производство. – 2000. – № 4. – С. 20, 21.

5. Мамина Л.И., Баранов В.Н., Гильманшина Т.Р. [и др.]. Наноструктурированные графитсодержащие изделия : монография. Красноярск, 2013.

6. Мамина Л.И., Гильманшина Т.Р., Новожонов В.И. [и др.] Способы повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации : монография. Красноярск, 2011.

7. Противопригарное покрытие для литейных форм и стержней Мамина Л.И., Безруких А.И., Баранов В.Н., Гильманшина Т.Р., Новожонов В.И.

патент на изобретение RUS 2368450 29.12.2007

8. Баранов В.Н., Гильманшина Т.Р., Безруких А.И. [и др.] Получение графитсодержащих наноструктурированных материалов и композиций для литейного производства // Литейщик России. 2011. № 10. С. 42–45.

9. Баранов В.Н., Гильманшина Т.Р., Лыткина С.И. [и др.] Получение графитсодержащих наноструктурированных материалов и композиций для литейного производства // Литейщик России. 2011. № 10. С. 42–45.

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА БАЗЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОУГЛЕРОДНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Плетнев М.А.\*, Кухто А.В.\*\*

\*ИжГТУ имени М.Т. Калашникова \*\* Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета

### Введение

наблюдается постоянный B настоящее время рост количества электромагнитного излучения (информационные источников системы, системы связи, навигации и др.), расширяется используемый частотный диапазон, увеличивается чувствительность электронных устройств К электромагнитным импульсам с заданными параметрами. Кроме того, большое внимание уделяется проблеме поиска гибких прозрачных материалов для производства электродов для светоизлучающих устройств, а также солнечных батарей, активного слоя электролюминесцентных дисплеев, материалов для контроля электростатического разряда и антистатических покрытий, эффективных экранов электромагнитного излучения [1-3]. В таких условиях весьма актуальными являются задачи, связанные с разработкой материалов с контролируемыми электромагнитными характеристиками, позволяющих результативно использовать электромагнитное излучение и манипулировать им, а также возникают проблемы защиты от воздействия электромагнитных сигналов в различных диапазонах частот. Эффективное зачастую решение такого рода задач подразумевает использование полимерных композиционных материалов [1, 3-5].

Уникальные свойства графена [6] и его производных (пиролитического и стекловидного углерода, терморасширенного графита), такие как, высокая прочность, проводимость, термическая и химическая стойкость, – делают их весьма привлекательными изготовления на для ИХ основе многофункциональных В настоящее полимерных композитов. время

существует много работ (см., например, обзор [7]), посвященных изучению основных свойств таких композиционных материалов, где в качестве проводящего наполнителя использовались графеновые нанопластинки (ГНП) или углеродные нанотрубки.

Известно также, что использование высоких концентраций углеродных включений может приводить к деградации свойств исходных полимеров (механических, тепловых и т.д.). По этой причине исключительно важно добиться высокой проводимости и эффективности электромагнитной (ЭМ) экранировки введением в полимер небольших концентраций функционального наполнителя.

Задачей настоящей работы является оптимизация процесса создания эффективных электромагнитных материалов на основе эпоксидной смолы, ПВА и SAC с включением различных наноуглеродных структур, способных к ЭМ экранировке на уровне не менее 10-12 дБ в СВЧ диапазоне (26-37 ГГц).

### Результаты и их обсуждение

В качестве углеродного наноматериала для создания нанокомпозитов были использованы:

- графеновые нанопластинки (ГНП), как коммерчески доступные, так и получаемые лабораторным способом;

- так называемый "толстый графен" (TG), представляющий собой пластинки графита толщиной 10-100 слоев [8];

- многослойные (МУНТ) и однослойные (ОУНТ) углеродные нанотрубки, в том числе химически модифицированнымие;

- многослойные фуллерены (МФ);

- аморфный углерод АУ (Printex 90, производитель Evonik Degussa), средний размер частиц АУ – 20-30 нм и ряд других углеродных наноматериалов.

В качестве полимерных матриц использовали эпоксидную смолу, поливинилацетатную (ПВА) и стирол-акрилатную (SAC) дисперсии.



Рис.1. – СЭМ изображения сломов нанокомпозита на основе эпоксидной смолы с включением многостенных углеродных нанотрубок.

Синтез [9]. композитов проводили ПО методике Измерение электромагнитных свойств полимерных композитов, проводилось в двух частотных диапазонах: в низкочастотном диапазоне (20  $\Gamma_{II}$  – 1 М $\Gamma_{II}$ ), а также в микроволновом частотном диапазоне (26-37.5 ГГц). В низкочастотном диапазоне комплексная диэлектрическая проницаемость как функция частоты измерялась позиционным LCR – метром HP4284A при комнатной температуре. В микроволновом частотном диапазоне измерения проводились с использованием скалярного анализатора R2-408R (ELMIKA, Вильнюс, Литва).

Из приведенных в [9] данных следует, что при увеличении концентрации МУНТ проводимость полимерных композитов возрастает в низкочастотном диапазоне (20 Гц – 1 МГц) возрастает, при этом характер зависимости меняется от природы полимера. Аналогичные данные получены при исследовании свойств композитов на основе многослойных фуллеренов (МФ):



Рисунок 2. Частотные зависимости проводимости полимерных композитов с различной концентрацией МФ: а) полимерные композиты на основе МФ серии 1 (отжиг при t=1450°C), б) полимерные композиты на основе МФ серии 3 (отжиг при t=1850°C). SAC полимерная матрица использовалась для приготовления всех композитов. Во вкладке представлены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости.

. В микроволновом частотном диапазоне (26 – 37.5 ГГц) также наблюдается существенное ослабление сигнала излучения при возрастании концентрации углеродных наночастиц в композите (рис.3).



a)



б)

Рисунок 3. Частотные зависимости  $S_{11}$  и  $S_{21}$ , полученные с использованием панорамного измерителя коэффициента стоячих волн (КСВ) и ослабления Р2-408 Р. а) полимерные композиты на основе МФ серии 1, б) полимерные композиты на основе МФ серии 3. На вкладке представлена зависимость коэффициентов T ( $T = S_{21}^2$ ), R ( $R = S_{11}^2$ ) и A (A = 1-T-R) от

Аналогичные результаты получены для композитов с различными графитовыми и углеродными наполнителями. Экспериментально установлено, что из всех рассмотренных графитовых включений и активированных углеродов, в качестве экранов электромагнитного излучения эффективно будет работать эпоксидная смола с 2 масс.% терморасширенного графита (достигнуты высокие показатели ослабления СВЧ сигнала по мощности для 1 мм покрытия – 17 дБ).

В работе были получены модифицированные металлическими обработки наноматериалыпутем чешуйчатого графита наночастицами различными интеркаляционными реагентами. Во время синтеза данного материала реагенты мигрируют между слоями графена в кристалле графита. После окончания синтеза интеркаляционные примеси остаются между слоями виде стабильных соединений. При быстром графена В увеличении температуры, эти интеркаляционные включения разлагаются на газообразные

продукты, что приводит к высокому давлению между слоями графена. Это давление является достаточным для разделения между собой соседних графеновых слоев в направлении оси. Добиться локализованного теплового удара для разложения интеркаляционных соединений удалось при помощи облучения исходного материала микроволновым излучением в бытовой СВЧпечи. Данный метод получения графеновых нанопластин (GNP) является весьма быстрым и энергосберегающим, а также позволяет получать GNP в больших количествах.

Модификация графеновых нанопластинок и углеродных нанотрубок наночастицами металлов и оксидов металлов привели к существенному изменению их физических свойств. В частности, разреженный (т.е. материал, функционального содержащий низкие концентрации наполнителя) композитный материал на основе функционализированного наноуглерода, оставаясь частично прозрачным в оптическом диапазоне частот, может быть более проводящим, нежели материал на основе чистых GNP и УНТ, а в случае использования кобальта и железа (оксида железа) структуры получат дополнительные магнитные свойства. Кроме того, были созданы созданы полимерные композитные материалы на основе электроактивных полимеров полиэтилендиокситиофена и полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) с малыми добавками наноуглерода, модифицированного наночастицами меди, кобальта или оксида железа. Такие материалы образуют стабильные пленки со свойствами, наполнителем (электропроводные определяемыми или магнитные). Показано, что сильное взаимодействие между графеном и наночастицами меди, имеющими разную работу выхода зарядов, приводит к сильной чувствительности к направлению и величине поляризующего электрического поля и оказывает сильное влияние на процесс накопления зарядов.

Проект выполнен в рамках реализации ФЦП ИР № 14.577.21.0141

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok, A. Nemilentsau, M. Shuba, A. Plusch, S. Maksimenko, S. Bellucci, L. Coderoni, F. Micciulla, I. Sacco, G. Rinaldi, J. Macutkevic, D. Seliuta, G. Valusis, and J. Banys // Thin Solid Films. 2011. V. 519(12). P. 4114–4118.
- D. Bychanok, M. Kanygin, A. Okotrub, M. Shuba, A. Paddubskaya, A. Pliushch, P. Kuzhir, and S. Maksimenko // JETP Letters. 2011. V. 93(10). P. 607–611.
- D. Bychanok, P. Kuzhir, S. Maksimenko, S. Bellucci, and C. Brosseau // J. Appl. Phys. 2013. V. 113(12). P. 124103–6.
- D. Bychanok, A. Plyushch, G. Gorokhov, V. Skadorov, P. Kuzhir, S. Maksimenko, J. Macutkevic, A. Ortona, L. Ferrari, E. Rezaei, A. Szczurek, V. Fierro, and A. Celzard // In Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA), 2015, International Conference on. 2015. P. 43–46.
- P. Kuzhir, V. Ksenevich, A. Paddubskaya, T. Veselova, D. Bychanok, A. Pliyushch, A. Nemilentsau, M. Shuba, S. Maksimenko, L. Coderoni, F. Micciulla, I. Sacco, G. Rinaldi, and S. Bellucci // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2011. V. 3(6), P. 889–894.
- A.K. Geim, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, et al. // Nature Mater. 2003. V. 2(7). P. 461.
- 7. Qin F and Brosseau C // J. Appl. Phys. 2012. V. 111, P. 061301.
- A. C. Ferrari J. C. Meyer V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim // PRL. 2006. V.97. P. 187401.
- Плющ А.О., Поддубская О.Г., Кужир П.П. и др. //Изв. Вузов. Физика. 2016.Т.59. С. 99-104.

### ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ ПОРОШКА СТАЛИ 12X18H10T

И.С. Попкова<sup>1</sup>, Д.П. Быковский<sup>2</sup>, А.Н. Солонин<sup>1</sup>, В.В. Чеверикин<sup>1</sup>, В.Н. Петровский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Тел. +7(916)659-35-37, e-mail: i-popkova@list.ru

Технология прямой лазерной наплавки металлического порошка является одним из развивающихся методов аддитивного производства и заключается в последовательном формировании изделия путем плавления металлического порошка лазерным лучом слой за слоем. Порошковый материал потоком инертного газа транспортируется в облучаемую зону сканирующего пучка лазерного излучения. Нагрев частиц начинается при их движении в пределах лазерного излучения и продолжается на облучаемой поверхности наплавляемого валика металлического порошка.

Качество конечных изделий напрямую зависит от характеристик исходного порошкового материала и технологических параметров лазерного плавления.

В работе для наплавки экспериментальных образцов использовали порошок стали марки 12Х18Н10Т со следующими технологическими характеристиками: коэффициент формы 1,0-2,0, форма частиц преимущественно сферическая, размер частиц 42±9 мкм, химический состав однородный (таблица 1) и соответствует марке стали. Все характеристики соответствуют предъявляемым требованиям.

Марка	Содержание легирующих элементов, масс. %						
	Cr	Ni	Мо	Mn	Si	С	Fe
12X18H10T	17,3	11,7	2,5	1,7	0,9	<0,03	OCT.

Таблица 1 – Химический состав порошка стали марки 12Х18Н10Т.

Эксперименты проводились на промышленной установке HUFFMAN HC-205, оборудованной мощным волоконным лазером (3 кВт). Смесь порошка транспортировалась инертным газом и фокусировалась в зоне обработки с помощью коаксиального сопла. Одновременно осуществлялась защита области наплавки этим же газом.

Была проведена лазерная наплавка в количестве трех образцов в каждой из 5 серий экспериментов. В процессе формирования экспериментальных образцов варьировались следующие параметры: выходная мощность лазерного излучения; расход порошка; скорость перемещения подложки; положение фокуса относительно плоскости подложки; стратегия нанесения второго и последующих слоев покрытия.

Микроструктурные исследования и анализ изломов проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA LMH. Испытания на одноосное растяжение проводили на плоских образцах на машине ZwickTC FR250SN.A4K (ГОСТ 1497-84).

Анализ микроструктуры образцов первой и второй серии показал, что в зоне наплавки наблюдается большое количество трещин и мелких пор. Наличие трещин можно объяснить жесткими условиями формирования структуры слоев. Высокая скорость охлаждения (до 3,0·10<sup>6</sup> °C/c) приводит к возникновению достаточно больших макронапряжений, которые в сочетании с высокой твердостью структуры приводят к появлению релаксационных трещин. Образование пор также обусловлено высокой скоростью охлаждения. Присутствующие газы в ванне расплава не успевают выйти на поверхность прежде, чем произойдет кристаллизация капли расплава. Общий вид структуры этих образцов однородный, места сплавления соседних валиков по всей высоте образцов не обнаруживается, что связано с применением

перекрестной стратегии нанесения слоев. Анализ изломов показал наличие большого количества нерасплавленных частиц с рыхлой локальной структурой вокруг таких мест, а также наличие оксидных включений. Выявленные дефекты в структуре образцов оказали значительное влияние на их механические свойства. Предел прочности составил 120-180 МПа при относительном удлинении 1,2 %.

Анализ микроструктуры образцов 3, 4 и 5 серии показал полное отсутствие трещин и наличие мелких пор, так же как в образцах первых двух серий. Отсутствие трещин можно объяснить более низкой скоростью охлаждения, что связано с большим размером наплавляемых образцов. На микроструктуре образцов 3 серии, где наплавление слоев проходило в продольном направлении, хорошо виды места стыков соседних валиков по всей высоте образца. Изломы всех образцов имеют ямочный характер с размером ячеек 1-2 мкм. Все образцы, полученные по трем разным стратегиям нанесения слоев, имеют высокие характеристики пластичности и прочности: относительное удлинение составляет 25-30 % при значениях предела прочности 680-720 МПа.

Высокий уровень механических свойств обусловлен мелкокристаллической структурой и отсутствием внутренних трещин.

Стоит отметить, что микроструктура образцов всех серий состоит из столбчатых кристаллитов, вытянутых вдоль направления теплоотвода, размером 2,5-3,0 мкм.

Заключение:

Установлено, что методом лазерной наплавки можно получать изделия с размером кристаллитов 2,5-3,0 мкм и однородной структурой и высоким уровнем механических свойств: предел прочности равен 680-720 МПа при относительном удлинении 25-30 %.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ NB-SI, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИМ ЛЕГИРОВАНИЕМ

Григорьев А.В.<sup>1</sup>, Попович А.А.<sup>2</sup>, Разумов Н.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - ОАО «Климов», Россия, 194100, г. Санкт-Петербург, ул. Кантемировская, д. 11

<sup>2</sup> - Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Аннотация: Современные жаропрочные сплавы на основе никеля имеют рабочие температуры порядка 1100-1150°С, что составляет 0.8-0.85 от температуры плавления. Дальнейшее усовершенствование никелевых сплавов экономически нерентабельно, что связано с относительно низкой температурой плавления никеля и трудностью существенно повысить рабочую температуру. Заменой никелевым сплавам могут стать естественные композиты, в которых матрицей являются тугоплавкие металлы, а интерметаллидными упрочнителями – их силициды. В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния легирования на микроструктуру и свойства компактных образцов из порошков сплавов системы Nb-Si, полученных механическим легированием.

Ключевые слова: Жаропрочные сплавы, механическое легирование, система Nb-Si, искровое плазменное спекание.

Grigoriev A.V.<sup>1</sup>, Popovich A.A.<sup>2</sup>, Razumov N.G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - JSC «Klimov», St. Petersburg, 194100, Russia

<sup>2</sup> - Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251, Russia

## Investigation of doping effects on the microstructure and properties of Nb-Si system powders alloys, obtained by mechanical alloying

**Abstract:** Modern Ni-base superalloys have working temperatures about 1100-1150 °C, which represents 80-85% from the melting point. Further improvement of the nickel superalloy is economically unprofitable and also won't significantly increase the working temperature, due to the relatively low melting point of nickel. Nickel superalloys could be replaced by natural composites in which the matrix are refractory metals and intermetallic reinforces will be their silicides. Results of experimental investigations of doping effect on the microstructure and properties of Nb-Si system powders alloys, obtained by mechanical alloying are presented. **Keywords:** Heat-resistant alloys, mechanical alloying, Nb-Si alloy; spark plasma sintering.

Эффективность современных газотурбинных двигателей оценивается с технической, экологической и экономической точки зрения. Наиболее важными параметрами являются: мощность, удельная тяга, эффективность использования топлива, эмиссия CO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>, ремонтопригодность, стоимость. Одним из способов повысить полноту сгорания топлива, тем самым снизить объем вредных выбросов, а также увеличить мощность, является повышение рабочей температуры двигателя [1].

Современные жаропрочные сплавы на основе никеля имеют рабочие температуры порядка 1100-1150°С, что составляет 0.8-0.85 от температуры плавления [1]. Дальнейшее усовершенствование никелевых сплавов экономически нерентабельно, ЧТО связано С относительно низкой температурой плавления никеля и трудностью существенно повысить рабочую температуру. Заменой никелевым сплавам могут стать естественные матрицей являются тугоплавкие металлы, композиты, В которых а интерметаллидными упрочнителями – их силициды. Среди бинарных систем тугоплавкий металл – кремний только три системы проявляют стабильность к силициду Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>: Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Re<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. С точки зрения сочетания высокой температуры плавления и низкой плотности, силицид ниобия Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> является оптимальным среди остальных силицидов [2].

Композиты на основе системы Nb-Si имеют плотность 6.5-7 г/см<sup>3</sup>, высокую температуру плавления (более 2000К), термохимическую и морфологическую стабильность до 1500°С [3]. Таким образом, использование

жаропрочных материалов на основе системы Nb-Si, позволит повысить рабочую температуру на 150-200°С [4]. Существенным недостатком бинарной системы Nb-Si является низкое сопротивление окислению, а также склонность к пестинг коррозии. Для решения данной проблемы сплавы на основе системы Nb-Si легируют множеством элементов. Добавление Ti повышает сопротивление окислению при комнатной температуре, Hf – повышает прочность твердого раствора Nb, Al – повышает сопротивление окислению и пестинг коррозии, Мо - используют для снижения температуры α/β перехода силицида Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, что позволяет получить высокотемпературную β модификацию при комнатных температурах [5]. Добавление Cr, за счет образования фаз Лавеса - Cr<sub>2</sub>Nb, повышает коррозионную стойкость при повышенных температурах, а также способствует сохранению прочности и сопротивлению ползучести [6-8].

В настоящее время применяется два подхода к получению материалов на основе Nb-Si: 1) с помощью литейных технологий; 2) с использованием технологий порошковой металлургии.

Основными недостатками, при использовании литейных технологий получения жаропрочных материалов на основе системы Nb-Si, являются: усадочные дефекты, неоднородность структуры, а также высокая сложность изготовления инертных стержней, форм и оснастки, устойчивой к температурам выше 1700°С. Главное препятствие технологий направленной кристаллизации – низкая производительность процесса, оптимальная скорость выращивания составляет 5 мм/ч.

Методы порошковой металлургии применяются при синтезе материалов на основе композитов Nb-Si для более точного контроля микроструктуры и во избежание дефектов и неоднородностей литой структуры. Применение передовых производственных технологий порошковой металлургии (механическое легирование, искровое плазменное спекание, плазменная сфероидизация, технологии послойного аддитивные И непрерывного выращивания) представляется наиболее перспективным направлением

развития технологического цикла получения нового класса жаропрочных материалов на основе естественных композитов системы Nb-Si.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния легирования на микроструктуру и свойства компактных образцов из порошков сплавов системы Nb-Si, полученных механическим легированием. Порошки сплавов Nb-10Cr-16Si, Nb-24Ti-2Al-10Cr-16Si были получены механическим легированием в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette-4 из порошков чистых элементов. Спекание проводили на установке искровогоплазменного спекания FCT Systeme GmbH при температуре 1350 °C и давлении 50 MPa в течение 5 мин.

Рентгенофазовый анализ, полученных порошков показал, наличие пиков твердого раствора ниобия ( $Nb_{TB,p-p}$ ), а также силицидов ниобия –  $Nb_5Si_3$ ,  $Nb_3Si$  (рис. 1, а). Основные пики на рентгенограмме отвечают ОЦК твердому раствору ниобия с парметром решетки а = 0,328 нм и силициду ниобия  $Nb_5Si_3$  с тетрагональной решеткой а = 1,022 нм и с = 0,519 нм. При детальном изучении частиц порошка (рис. 1, б) установлено, что все легирующие элементы практически равномерно распределены в объеме порошка и соответствуют химическому составу исходной композиции.



Рис. 1. Фазовый состав порошков сплавов Nb-10Cr-16Si, Nb-24Ti-2Al-10Cr-16Si (а) и распределение элементов в частице порошка (б) после механического легирования

Исследования спеченных образцов на сканирующем электронном микроскопе имеют однородную мелкозернистую структуру с размером зерен до 2 мкм (рис. 2). Выявлены три фазовых составляющих, имеющих различные

оптический контраст: светло-серая, серая, темно-серая. Наиболее темная фаза с минимальной плотностью соответствует интерметаллиду Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, серая фаза с промежуточной плотностью – интерметаллиду Nb<sub>3</sub>Si, а светлая фазовая составляющая - Nb<sub>тв.p-p</sub>. Наличие в микроструктуре высокотемпературной нестабильной фазы Nb<sub>3</sub>Si можно объяснить стабилизирующим действием титана.



Рис. 2. Микроструктура образцов сплавов Nb-10Cr-16Si (а) и Nb-24Ti-2Al-10Cr-16Si (б), полученных искровым плазменным спеканием

На основании проведенных исследований показано, что с помощью технологии механического легирования возможно получать порошковые многокомпонентные сплавы на основе системы Nb-Si с достаточно гомогенным распределением легирующих элементов в сплаве. Установлено, что данные сплавы имеют достаточно мелкое зерно после спекания, а размеры выделившихся силицидов не превышают 1-2 мкм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-13-00062).

### Литература

 Drawin S., Justin J.F. Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications // Aerospace Lab Journal. 2011. №3, pp. 1-13.

2. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb-Si композиты // Материаловедение. 2010. № 9, с. 29 – 38.

3. Zhao J.-C., Bewlay B.P., Jackson M.R. Determination of Nb–Hf–Si phase equilibria // Intermetallics. 2001. Vol. 9, № 8, pp. 681-689.

4. Drawin S., Monchoux J.P., Raviart J.L., Couret A. Microstructural properties of Nb-Si based alloys manufactured by powder metallurgy // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 278. pp. 533-538.

5. Kim W., Tanaka H., Hanada S. Microstructure and high temperature strength at 1773 K of  $Nb_{SS}/Nb_5Si_3$  composites alloyed with molybdenum // Intermetallics. 2002. Vol. 10, No6, pp. 625–634.

6. Chan K.S. Cyclic-oxidation resistance of niobium base in situ composites: modelling and experimentation // Oxidation of Metals. 2004. Vol. 61, № 3, pp. 165-194.

7. Kazantzis A.V., Aindow M., Jones I.P., Triantafyllidis G.K., DeHossen J.T.M. The mechanical properties and the deformation microstructures of the C15 Laves phase  $Cr_2Nb$  at high temperatures // Acta Materialia. 2007. Vol. 55, No 6, pp. 1873–1884.

8. Liu C.T., Zhu J.H., Brady M.P., McKamey C.G., Pike L.M. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys // Intermetallics. 2000. Vol. 8, № 9-11, pp. 1119–1129.

УДК 541.136

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА БАЗЕ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ

А.А. Попович<sup>1</sup>, М.Ю. Максимов<sup>1</sup>, А.О. Силин<sup>1</sup>, Ю.М. Коштял<sup>2</sup>, А.М. Румянцев<sup>2</sup>, П.А. Новиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29 <sup>2</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург,

### 194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

### E-mail: maximspbstu@mail.ru

### Ключевые слова

Обогащенный литием катодный материал; твердофазный метод синтеза

### Keywords

Li-rich cathode material; solid state method; Li-rich NCM

### Аннотация

В работе были получены порошки катодных материалов на основе оксидных систем переходных металлов обогащенных литием. Исследован фазовый и гранулометрический состав. Показана морфология полученных порошков.

### Abstract

Li-rich NCM powder materials were obtained by spray dry and sol-gel method. The calcination was made based on TGA data. The phase composition, morphology and particle size distribution were studied.

К числу перспективных катодных материалов, способных существенно повысить удельную энергию литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), относятся обогащенные литием и марганцем нанокомпозитные материалы. Согласно литературным данным [1] удельная ёмкость данных материалов может превышать 250 мАч/г, что значительно превосходит ёмкость катодных материалов, применяемых для изготовления современных литий-ионных аккумуляторов. Например, ёмкость LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> и LiNi<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> составляет порядка 190 и 170 мАч/г, соответственно.

В данной работе были синтезированы и исследованы катодные материалы Li<sub>1,17</sub>Ni<sub>0,13</sub>Co<sub>0,13</sub>Mn<sub>0,54</sub>O<sub>2</sub>. Синтез проводили следующим образом: раствор, содержащий ацетаты металлов Li, Ni, Co, Mn, с концентрацией соответствующей стехиометрическим коэффициентам соединения высушивали двумя способами и подвергали термической обработке.

Высушивание проводили в вакууме при температуре 100  $^{0}$ C и при помощи распылительной сушилке B-290 (Büchi) при температуре 150  $^{0}$ C. Полученную смесь ацетатов металлов термообрабатывали на воздухе. Термообработка была подобрана на основании результатов термогравиметрического анализа (рисунок 1): скорость нагрева 10 град/мин до 400  $^{0}$ C, выдержка 4 часа на 400  $^{0}$ C, 10 град/мин до 800  $^{0}$ C, выдержка 6 часа на 800  $^{0}$ C.



Рисунок 1 – ТГА кривая термической обработки смеси солей металлов

Рентгенофазовый анализ порошков после термической обработки, проведенный на Bruker D8 Advance (излучение Cu Kα), показал, что дифрактограмма соответствует слоистой гексагональной структуре, принадлежащей пространственной группе R-3m. Кроме пика в выделенной области 2 тэта градусов от 20 до 22 (рисунок 2). Данный слабый пик катодного материала обогащенного литием характерен для на базе переходных металлов Ni, Co, Mn и соответствует межслоевому упорядочению, которое происходит вследствие образования моноклинной структуры (C2/m)  $Li(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ [2, 3]. наибольшей фазы Следует отметить, что интенсивностью обладает пик, находящийся до 20 град 20, соответствующий плоскости отражения <003>, что положительно характеризует полученный материал для дальнейших электрохимических исследований [3].



Рисунок 2 – Фазовый состав катодного материала Li<sub>1,17</sub>Ni<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> после термической обработки, полученного с использованием распылительной сушки и из растворов солей металлов

В работе [4] показано влияние метода высушивания раствора солей металлов на распределение частиц по размерам катодного материала. Таким образом, нами был исследован гранулометрический состав полученных порошков после 30 минут измельчения в ступе на лазерном анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette 22 Micro Tec Plus (рисунок 3).





Исследование гранулометрических составов порошков, полученных в результате высушивания в вакууме растворов солей и распыления в распылительной сушке с последующей термической обработкой показали следующие результаты по распределению частиц по размерам: D10 – 0,1; D50 – 0,2; D90 – 2,2 и D10 – 0,1; D50 – 0,3; D90 – 1,1 соответственно. Средний размер частиц отличается в пределах погрешности, D90 у порошков, полученных с использованием распылительной сушки меньше. При детальном изучении дифференциального распределения частиц наблюдаются бимодальное распределение по размерам, что, скорее всего, связано с наличием агломератов. Кроме того, имеется область размеров частиц менее 100 нм.

Микрофотографии поверхности, полученные при помощи Zeiss 40VP сканирующего электронного микроскопа Supra Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению "Нанотехнологии" СПбГУ (рисунок 4), подтверждают, что средний размер частиц находится в диапазоне 200 – 300 нм, что хорошо согласуется с исследованиями гранулометрического состава. Некоторые частицы имеют ровные грани и форму близкой к кубической.

Результаты энергодисперсионной спектроскопии показали наличие переходных металлов: никеля, кобальта и марганца.



Рисунок 4 – Микрофотографии катодного материала

В результате были получены порошки материалов катодных  $Li_{1,17}Ni_{0,13}Co_{0,13}Mn_{0,54}O_2$  c использованием распылительной сушки И высушивания в вакууме растворов солей с последующей термической обработкой. Фазовый состав соответствует необходимому для получения высоких электрохимических характеристик [5]. Средний размер полученных частиц варьировался в диапазоне 200 – 300 нм.

### Благодарности

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение № 14.578.21.0096 от 27.11.2014 г., уникальный идентификатор RFMEFI57814X0096.

### Список литературы

1. H. J. Yu, H. S. Zhou // Journal of Physical Chemistry Letters, V. 4, 2013, p. 1268

2. Karalee A. Jarvis Zengqiang Deng, Lawrence F. Allard et. al. // Chem. Mater., 2011, 23 (16), pp 3614–3621

3. Cheng-chi PAN, Craig E. BANKS, Wei-xin SONG et. al. // Trans. Nonferrous Met. Soc., China, V. 23, 2013, p. 108–119

4. Kuichen Wu, Fei Wang, Lulu Gao et. al. // Electrochimica Acta V. 75, 2012, p. 393–398

5. Ying Bai, Yu Li, Chuan Wu et. al. // Energy Technol. 2015, V. 3, p. 843 – 850

### УДК 620.178.165 ЭРОЗИОННЫЙ ИЗНОС ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> С ДОБАВЛЕНИЕМ ZRSIO<sub>4</sub> ПОЛУЧЕННЫХ МНОГОКАМЕРНОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ УСТАНОВКОЙ НА СТАЛИ 12X18H10T

Прозорова М. С., Ковалева М. Г., Арсеенко М. Ю., Сирота В. В.

Аннотация: В данной работе были проведены исследования эрозионного износа покрытий на основе отечественного порошка  $Al_2O_3$  (глинозем) с добавлением ZrSiO<sub>4</sub> (циркон) полученных многокамерной детонационной установкой на стали 12X18H10T. Исследования эрозионной стойкости проведены на установке для испытаний на газоструйный эрозионный износ TR-471-400, при комнатной температуре, при различных углах (90°, 60° и 30°) воздействия потока частиц на поверхность образца. Приведены результаты исследований эрозионного износа для покрытий: 97%  $Al_2O_3$  (глинозем) + 3% ZrSiO<sub>4</sub> (циркон), 75%  $Al_2O_3$  (глинозем) + 25% ZrSiO<sub>4</sub> (циркон), 100%  $Al_2O_3$  (глинозем).

Ключевые слова: эрозионный износ, покрытие, глинозем, циркон, сталь 12X18H10T.

# Erosive wear on the basis of a mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder coatings with the addition ZrSiO<sub>4</sub> obtained by multi-chamber detonation sprayer on steel 12Cr18Ni10Ti

Prozorova Mayya Sergeevna Researcher, Ph.D., JRC, Belgorod National Research University, Russia, Belgorod Kovaleva Marina Gennadevna Senior Researcher, Ph.D., JRC, Belgorod National Research University, Russia, Belgorod Arseenko Mariya Yurevna Postgraduate student, JRC, Belgorod National Research University, Russia, Belgorod Sirota Viacheslav Viktorovich Director, Ph.D., Belgorod National Research University, Center for Constructional Ceramics and the Engineering Prototyping, Russia, Belgorod.

**Abstract:** In this work was studied erosive wear of coatings on the basis of russian powder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina) with the addition of ZrSiO<sub>4</sub> (zircon) obtained by multichamber detonation sprayer on steel 12Cr18Ni10Ti. Studies of erosive were conducted at Air Jet Erosion Tester TR-471-400, at normal temperature, on different angles (90°, 60° and 30°) impact the particle flux at the sample surface. Results of erosive wear are presented for coatings: 97% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina) + 3% ZrSiO<sub>4</sub> (zircon), 75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina) + 25% ZrSiO<sub>4</sub> (zircon), 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AMPERIT)  $\mu$  100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina).

Keywords: erosive wear, coating, alumina, ZrSiO<sub>4</sub>, steel 12Cr18Ni10Ti

Одним из современных требований предъявляемым к защитным покрытиям на основе оксида алюминия, является высокая устойчивость к эрозионному изнашиванию [1]. Перспективным направлением в данной области является использование порошка глинозема в виду его низкой стоимости. Как показывают проведенные исследования, покрытия, полученные из сырья на основе глинозема, по эрозионной стойкости проигрывают покрытиям из  $\alpha - Al_2O_3$ . Известно, что порошок глинозема состоит в основном из  $\gamma$  фазы  $Al_2O_3$  и незначительного количества примесных фаз, которые в конечном итоге приводят к высокой пористости и хрупкости,

что в итоге влияет на стойкость к эрозионному износу покрытий [2]. Получение максимальной эрозионной стойкости покрытий из порошка глинозема является одним из приоритетных направлений исследований на сегодняшний день.

Цель настоящей работы - исследование эрозионной стойкости покрытий из отечественного порошка глинозема с добавлением порошка циркона, полученных с помощью многокамерной детонационной установки.

#### Материал и методика проведения эксперимента

Для формирования керамического слоя на стальной подложке (12Х18Н10Т) был использован порошок  $Al_2O_3$  (глинозем) с распределением частиц по размерам от 4 до 50 мкм и основной долей частиц 6-25 мкм. Фазовый состав порошка представлен в основном  $\gamma - Al_2O_3$ , также присутствует  $\alpha - Al_2O_3$  и примесная фаза TiO<sub>2</sub> (рутил). В порошок глинозема был добавлен порошок ZrSiO<sub>4</sub> (циркон) с распределением частиц по размерам от 7 до 50 мкм и основной долей часта порошка циркона представлен в основном  $\gamma - 35$  мкм. Фазовый состав порошка циркона представлен в основном ZrSiO<sub>4</sub> (циркон).

С помощью многокамерной детонационной установки [3] на стальную подложку были нанесены покрытия с частотой 20 Гц. Скорость составила 3000 мм/мин, расстояние до образца - 55 мм. Порошок напыляли на двухкамерном устройстве с длиной ствола 500 мм и диаметром выходного сопла 16 мм.

Исследования микроструктуры и элементного покрытий проводили с помощью сканирующей, оптической микроскопии и рентгенофазового анализа. Исследование эрозионного износа проводили на установке для испытаний на газоструйный эрозионный износ TR-471-400, при комнатной температуре и различных углах (90°, 60° и 30°) воздействия потока абразивных частиц на поверхность образца. Скорость потока воздуха при эрозионном износе составила 60 м/с, давление 0,6 кг/см<sup>2</sup>, расход абразивного материала 2,2 г/мин, время испытания 1 час. В качестве абразивного материала использовали порошок корунда (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) со средней фракцией 50 мкм.
Испытания микротвердости по поперечному микрошлифу образцов проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости DM-8 по методу микро-Виккерса при нагрузке на индентор 200 г.

#### Результаты и их обсуждение

Были проведены электронно-микроскопические исследования поперечного шлифа системы «покрытие – подложка». Установлено, что покрытия равномерные, толщиной ~ 100 - 120 мкм (рис. 1), плотные с хорошим прилеганием к подложке. Пористость покрытий, определенная металлографическим методом, составила ~ 0,5–1%.

В результате проведенных исследований установлено, что видимая граница прилегания покрытий, не имеет дефектов, т.е. участков с ослабленными связями, которые, по сути, являются микротрещинами, находящимися в одной плоскости и способными к распространению при наложении внешних нагрузок (рис.1).







Рис. 1. Микроструктура поперечного шлифа образца стали с покрытием: (РЭМ, BSE, x 2000): 97% Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>+3% ZrSiO<sub>4</sub> – (a); 75% Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>+25% ZrSiO<sub>4</sub> – (б); 100% Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(глинозем) - (в); 100% Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (AMPERIT) - (г)



Рис. 2. Картография распределения фаз на поперечном шлифе образца стали с покрытием: (РЭМ, х 5000): 97% Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>+3% ZrSiO<sub>4</sub> – (а); 75% Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>+25% ZrSiO<sub>4</sub> – (б)

В процессе формирования покрытий между подложкой (12Х18Н10Т) и покрытием образовался переходной слой порядка ~ 10 мкм. Исследование переходной зоны проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Nova NanoSEM 450. В результате исследования было установлено, что переходной слой «покрытие - подложка» состоит из смеси элементов входящих в состав покрытия и подложки (рис. 2).

Исследования эрозионного износа проведены для покрытий: 97% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (глинозем) + 3% ZrSiO<sub>4</sub> (циркон), 75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (глинозем) + 25% ZrSiO<sub>4</sub> (циркон), 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AMPERIT) и 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (глинозем). Результаты испытания эрозионного износа покрытий представлены в таблице 1.

#### Таблица 1. Эрозионная стойкость

		Среднее значение эрозии ×10 <sup>2</sup> мм <sup>2</sup> /г, при			
Материал	Твердость, HV <sub>0.2</sub>	углах, в градусах			
		30	60	90	
Сталь 12Х18Н10Т	187±12	13.57	15.71	16.75	
100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AMPERIT)	1024±121	2.01	2.94	3.97	
100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (глинозем)	456±50	3.22	4.17	6.78	
97% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (глинозем) + 3% ZrSiO <sub>4</sub>	652±79	2.07	2.89	4.22	
75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (глинозем) + 25% ZrSiO <sub>4</sub>	567±82	1.89	2.04	3.17	

Следует отметить, что эрозионный износ материала с покрытием превышает износостойкость материала без покрытия в несколько раз.



Рис. 3. Характерное пятно износа (97%Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>+3%ZrSiO<sub>4</sub>), при углах удара абразивного материала о подложку равных 30°, 60° и 90°, соответственно

На рисунке 3 представлены фотографии характерного пятна эрозионного износа образцов, при углах удара абразивного материала о подложку равных 30°, 60° и 90°. При углах 30° и 60° материал подвергается эрозии, образуя эллиптическую форму, в то время как под углом 90° образуется пятно эрозионного износа округлой формы. Как отмечено в работе [5], эллиптическая форма образуется из-за более высокой дивергенции потока частиц абразивного материала при углах удара 30° и 60°.

На фотографиях отчетливо видно три зоны: центральная область максимальной эрозии, срединная зона, где износ несколько снижен и третья, более светлая, зона незначительного износа.

Результаты испытаний показывают, что интенсивность эрозионного износа, зависит от твердости материала покрытия и угла падения абразивного материала на поверхность образца. Из таблицы 1 видно, что наименьший эрозионный износ наблюдается при угле 30° падения абразивного материала.

Известно, что при малых углах, удаление материала с поверхности происходит в основном за счет пластической деформации, в то время как при углах больших, чем 30° удаление материала происходит за счет образования микродефектов и их последующего вязкого разрушения [5]. Как показали исследования, добавление порошка циркона в порошок глинозема существенно улучшает эрозионную стойкость материала покрытия, по сравнению с эрозионной стойкостью покрытий на основе 100% глинозема, приближая ее к эрозионной стойкости покрытий полученных из импортного порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AMPERIT) фирмы Stark.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 15-19-00189 на оборудования ЦКП НИУ «БелГУ» «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».

#### Список литературы:

1. Yugeswaran S., et. al. Influence of critical plasma spraying parameter (CPSP) on plasma sprayed Alumina–Titania composite coatings // Ceramics International. – 2010 (36). – p. 141–149.

2. Toma F.L., et. al. Microstructures of nanostructured of ceramic coatings obtained by suspension thermal spraying // J. Therm. Spray Technol. - 2011 (20). - p. 195-204.

3. Prozorova M., et. al. Microstructure and mechanical properties of alumina powder coatings by a new multi-chamber detonation sprayer // Surface Review and Letters. – 2016 (23). – id. 1550088.

4. Ayyappan Susila Praveen. Erosion wear behavior of plasma sprayer NiCrSiB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Int. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2015 (52). – p. 209-218.

© Прозорова М.С., 2016.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ ТІС-NI НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ<sup>2</sup>

#### Д. А. Романов

кандидат технических наук, доцент кафедры физики им. проф. В.М. Финкеля ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,

E-mail: romanov\_da@physics.sibsiu.ru

Аннотация. Методами современного физического материаловедения выполнены исследования фазового и элементного состава поверхностного слоя стали Hardox 450, подвергнутого электровзрывному напылению композиционного покрытия системы TiC-Ni и последующему облучению высокоинтенсивным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия. Выявлены режимы электронно-пучковой обработки, позволяющие формировать плотные, с зеркальным блеском поверхностные слои, обладающие субмикрокристаллической структурой на основе карбида никеля. Показано, электронно-пучковая обработка титана И что электровзрывного покрытия, осуществляемая в режиме плавления, приводит формированию структурноконцентрационнооднородного к И поверхностного слоя.

Ключевые слова: электровзрывное напыление, электронно-пучковая обработка, карбид титана, никель, нанотвердость

#### Введение

Цель работы – исследование структуры, фазового состава, физикомеханических (твердость, модуль Юнга) и трибологических (износостойкости, коэффициент трения) свойств покрытия на основе (TiC-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук МК-4166.2015.2, РФФИ в рамках научных проектов №№ 16-32-60032 мол\_а\_дк, 16-32-50133 мол\_нр.

Ni)/Сталь, сформированного на стальной подложке комбинированным методом.

#### Материал и методика исследования

Материалом исследования являлось покрытие на основе (TiC-Ni)/Сталь, сформированное комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление (ЭВН) [1] и последующую обработку высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке СОЛО (ИСЭ СО РАН) [2] при следующих параметрах пучка электронов: 18 кэВ, 55 Дж/см<sup>2</sup>, 100 мкс, 0,3 с<sup>-1</sup>, 10 имп. Исследования элементного и фазового состава, дефектной субструктуры покрытия осуществляли методами сканирующей (прибор SEM 515 «Philips») и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (прибор ЭМ-125). Твердость и модуль Юнга определяли, используя нанотвердомер «Nano Hardness Tester»; испытания на износостойкость осуществляли при сухом трении по схеме диск-шарик на высокотемпературном трибометре ТНТ-S-AX0000, CSEM, Швейцария.

#### Результаты исследований и их обсуждение

Покрытия, формируемые методом электрического взрыва токопроводящего материала, на поверхность которого помещена порошковая навеска, как правило, характеризуются высокоразвитым рельефом (наплывы, капли, микропоры, частицы не прореагировавшего порошка), что часто приводит к негативным последствиям при эксплуатации изделия [1]. Сглаживание поверхности покрытия, удаление микрократеров, формирование более однородного по элементному составу состояния покрытия осуществляли путем облучения образцов высокоинтенсивным импульсным электронным пучком в режиме плавления поверхностного слоя. Как правило, при оптимальном режиме облучения это приводит к выглаживанию поверхности облучения под действием сил поверхностного натяжения формирующегося обработке расплавленного при слоя (рис. 1. a). Оптимизацию режима облучения осуществляли, проводя тепловые расчеты,

позволяющие моделировать температурное поле в поверхностном слое материала. Высокоскоростная термическая обработка, реализующаяся при облучении материала электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия, сопровождается формированием на поверхности облучения микротрещин, релаксацию сетки что указывает на растягивающих напряжений (рис. 1, а, б). Высокоскоростная кристаллизация расплавленного слоя приводит к формированию структуры ячеистой кристаллизации (рис. 1, б, вставка). Размер ячеек изменяется в пределах (300-500) нм. В небольшом количестве на поверхности облучения выявляются области с островковой структурой (рис. 1. г). В объеме островков выявляется субмикрокристаллическая структура, присутствуют микропоры (рис. 1, г).



Рис. 1. Структура поверхности покрытия (TiC-Ni)/Сталь, сформированного на стальном образце и облученного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.



Рис. 2. Структура поперечного шлифа покрытия (TiC-Ni)/Сталь, сформированного на стальном образце и облученного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

Толщина формирующегося в результате комплексной обработки покрытия изменяется в пределах (20-40 мкм), микротрещины в покрытии и в переходном слое покрытие/сталь не выявляются (рис. 2, a, б). Покрытие является многослойным (рис. 2, в). Выявляются поверхностный слой толщиной ≈10 мкм и основной объем покрытия (рис. 2, в). Многослойной является и структура зоны контакта покрытия с подложкой рис. 2, г. Можно выделить тонкий (2-5 мкм) слой, примыкающий к покрытию, содержащий большое количество включений, и следующий за ним слой с субмикрокристаллической структурой.

Выполненные исследования показывают, что выявленные слои отличаются не только микроструктурой, но и элементным составом, о чем свидетельствуют результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава покрытия, представленные на рис. 3 и в табл. 1.

Анализируя результаты, представленные на рис. 3 и в табл. 1, можно отметить, что элементы напыляемого покрытия по толщине модифицированного слоя распределены некоторым определенным образом. А именно, концентрация легирующих элементов (титан, никель, углерод) снижается по мере удаления от поверхности покрытия. Дополнительно к распыляемым элементам в покрытии выявлены атомы железа, марганца, хрома и меди, являющиеся элементами подложки (сталь), а также вольфрам. Присутствие атомов углерода указывает на принципиальную возможность образования в покрытии карбидов титана и железа.





Рис. 3. Структура поперечного сечения покрытия системы (TiC-Ni)/Сталь, облученного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком (a); б – энергетические спектры, полученные с области 3 (a). Сканирующая

электронная микроскопия.

Фазовый состав и дефектную субструктуру покрытия анализировали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг. Анализу подвергался слой покрытия, расположенный на глубине  $\approx 15$  мкм. Выполненные таким образом исследования показали, что основной фазой покрытия является твердый раствор на основе  $\alpha$ -железа ( $\alpha$ -фаза, ОЦК кристаллическая решетка). Дополнительными фазами покрытия, выявленными при индицировании микроэлектронограмм, являются карбиды на основе титана (TiC) и железа (Fe<sub>3</sub>C).

Таблица 1

N⁰	Элемент, ат. %							
участка	Ti	Ni	Fe	Cu	Mn	Cr	W	С
1	8.9	15.9	38.5	0.7	0.0	1.0	1.6	33.4
2	8.6	18.7	46.9	1.2	0.5	1.1	1.4	21.6
3	6.2	14.1	55.8	1.0	0.8	1.1	1.0	20.0

Элементный состав участка покрытия, представленного на рис. 3, а

Дефектная субструктура α-фазы разнообразна (рис. 4).



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия системы (TiC-Ni)/Сталь; а, в-д – светлое поле; б – микроэлектронограмма к

(a).

Выявляются области с дислокационной сетчатой субструктурой (рис. 4, а, в), области с ячеистой субструктурой (рис. 4, г) и области с фрагментированной субструктурой (рис. 4, г, д); в объеме фрагментов наблюдается структура дислокационного хаоса.

Покрытие является многофазным материалом. Наряду с α-фазой, являющейся основой покрытия, по границам и в объеме зерен α-фазы обнаруживаются частицы второй фазы (рис. 5). Частицы имеют глобулярную, весьма редко - ограненную, форму. Размеры частиц изменяются в пределах от 10 нм до 100 нм.



Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава (TiC-Ni)/Сталь, сформированного на стали; а, в – светлые поля; б, г – микроэлектронограммы; стрелками на (а, в) указаны частицы карбида титана; на (б, г) – рефлексы, принадлежащие кристаллической решетке карбида титана состава TiC (рефлексы типа 111 и 002).

Прочностные характеристики покрытия анализировали, определяя величину твердости методами нанотвердометрии. Одновременно с нанотвердостью была определена величина модуля Юнга. Результаты исследований представлены на рис. 6. Анализируя представленные на рис. 6 зависимости, можно отметить, что и твердость покрытия превышает твердость стали в ≈1,5 раза; модуль Юнга при этом практически не изменяется.



Рис. 6. Зависимость величины твердости (кривая 1) и модуля Юнга (кривая 2) покрытия состава (TiC-Ni)/Сталь, обработанного электронным пучком, от нагрузки на индентор. Пунктирными линиями обозначены твердость и модуль Юнга стали.

Износостойкость является одной из важных характеристик электроконтактов. Результаты испытаний на износостойкость покрытия состава (TiC-Ni)/Сталь представлены в табл. 2. Анализ представленных в табл. 2 результатов показывает, что сформированное на поверхности стали покрытие на основе системы (TiC-Ni)/Сталь превышает более чем в 2,5 раза износостойкость подложки и характеризуется более высокими значениями коэффициента трения.

Таблица 2

Результаты трибологических испытаний покрытия, сформированного комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление и обработку высокоинтенсивным электронным пучком.

режим	V, 10 <sup>-6</sup> ,	V(иcx)	<µ>	μ(min)	μ(max)
	мм <sup>3</sup> /Н·м	V(покрытие)			
Сталь исходный	40,5		0,354	0,121	0,579
(TiC-Ni)/Сталь	15,6	2,6	0,533	0,24	0,732

#### Заключение

Электронно-плазменным комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление и последующее облучение высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, на поверхности стали сформировано многослойное многофазное покрытие на основе системы (TiC-Ni)/Сталь, характеризующееся высокими значениями твердости и износостойкости. Показано, что высокие прочностные характеристики покрытия обусловлены присутствием наноразмерных частиц карбидной фазы на основе титана.

#### Литература

 Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф.
 Электровзрывное напыление износо- и электроэрозионностойких покрытий. -Новокузнецк: Изд-во «Полиграфист», 2014. – 203 с.

2. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной

электронно-пучковой обработке // Известия вузов. Физика. - 2008. - №5. - С. 60-70.

#### УДК 538.945

## МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ MGB<sub>2</sub>

Руднев И.А., Абин Д. А., Минеев Н. А., Осипов М. А., Покровский С. В.

Аннотация: В работе исследованы намагниченность М и критический ток  $I_c$  многожильных композитных сверхпроводников на основе MgB<sub>2</sub> с целью определения возможности использования таких материалов для разработки безжидкостной криомагнитной системы. Из кривых намагниченности, измеренных в диапазоне температур 4,2-25 К и в магнитных полях выше 10 Тл, в рамках модели критического состояния определены зависимости критического тока от температуры  $I_c(T)$  при постоянном магнитном поле. Установлено, что кривые намагниченности имеют особенность, связанную с присутствием ферромагнитного отклика в металлической матрице. При температуре кипения жидкого гелия (T=4,2 K) выполнены прямые транспортные измерения критического тока как исходных образцов, так и проводников, подвергнутых деформациям изгиба. Определены зависимости критического тока от диаметра изгиба, которые использованы для оптимизации конструкции криомагнитной системы.

Ключевые слова: сверхпроводящие композиты, диборид магния, критический ток, намагниченность, криомагнитные системы.

# Magnetic and transport properties of composite wires based on MgB<sub>2</sub> superconductors

**Rudnev Igor Anatolievich,** Dr. of Science, professor Department of Solid State Physics and Nanostructures National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) Moscow, Russia

## Abin Dmitriy Aleksandrovich,

PhD student Department of Solid State Physics and Nanostructures National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) Moscow, Russia

## Mineev Nikolay Aleksandrovich,

PhD student Department of Solid State Physics and Nanostructures National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) Moscow, Russia

## Osipov Maxim Andreevich,

Engineer Department of Solid State Physics and Nanostructures National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) Moscow, Russia

## Pokrovskii Sergey Vladimirivich,

Assistant Department of Solid State Physics and Nanostructures National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) Moscow, Russia

**Abstract:** Critical current  $I_c$  and magnetization M of composite MgB<sub>2</sub> wires were studied to determine the possibility of using of these wires for design of cryofree magnet system. Magnetization of the wires was measured by means of vibration magnetometer at temperatures T=4,2 - 25 K in magnetic more than 10T. It was found that magnetization curve M(H) have the features which are connected with the presence of the magnetic response of the metal matrix. The  $I_c(H)$  at T=const and  $I_c(T)$  at H=const dependencies were calculated from M(H) curves by using critical state model. The wires were bent with various bending diameters and critical current

was measured at T=4,2K The dependencies of critical current on bending diameters have been found and used for optimization of the design cryomagnetic system. **Keywords:** superconductive composites, magnesium diboride, critical current, magnetization, cryomagnetic system

Помимо традиционных низкотемпературных сверхпроводящих композитов NbTi и Nb<sub>3</sub>Sn все больший интерес привлекает сверхпроводник  $MgB_2$ , обладающий наряду с относительно высокой критической температурой (порядка 39 К) достаточно низкой стоимостью [1, 2]. При этом высокое значение критической температуры MgB<sub>2</sub>, делает возможным создание криомагнитных систем с альтернативными способами охлаждения: с использованием твёрдого азота или маломощного криокулера [3]. Однако в настоящее время в литературе имеется малое количество данных по токонесущей способности реальных проводников как при температуре кипения жидкого гелия, так и при более высоких потенциальных рабочих температурах. Настоящая работа посвящена изучению критического тока проводов на основе MgB<sub>2</sub> в широком диапазоне температур и сильных магнитных полях.

В качестве образцов для исследования нами были использованы круглые проводники диаметром d=1 мм, промышленно изготовляемые фирмой Columbus (Италия) по *ex-situ* «технологии порошок в трубе» PIT [4]. Количество жил в металлической матрице равнялось 12, а коэффициент заполнения по MgB<sub>2</sub> составлял 10,7% На рисунке 1 представлена микрофотография поперечного сечения исследованных образцов с данными элементного анализа.



Рис. 1. Микрофотография шлифа 12-ти жильного провода

Для оптимизации работы криомагнитной системы при различной температуре, необходимо знать зависимость критического тока провода от температуры во внешнем магнитном поле. Проведение прямых токовых измерений контактным методом при различной температуре в диапазоне 4,2-77 К сопряжено с трудностями термостабилизации, а также в высокими значениями протекающих через образец транспортных токов. Нами применен другой метод. Необходимо определить критический ток контактным методом при температуре 4,2 К в сильном магнитном поле, а для промежуточных температур провести измерения намагниченности, из которых рассчитать зависимости критических токов при остальных температурах.

Измерения намагниченности были выполнены при температурах 4,2; 10; 15; 20; 25; 45 К. Ось образца провода была направлена перпендикулярно внешнему магнитному полю, что соответствует конфигурации, в которой проводились прямые токовые измерения при температуре жидкого гелия, а также силовой конфигурации провода в обмотке магнита. Это позволило рассчитать из магнитных измерений нормированный вид зависимости критического тока от внешнего магнитного поля для каждой температуры, а затем, используя значение критического тока, полученное из прямых измерений, оценить зависимость величины критического от внешнего магнитного поля для каждой температуры и каждого диаметра изгиба. Для

увеличения амплитуды измерительного сигнала при измерении характеристик провода в качестве образца использовались два параллельно расположенных одинаковых по длине кусочка провода.

Вид петель намагниченности для образца 12-ти жильного провода, полученных на прямых измерениях, приведён на рис. 2. Как видно из рисунка, при увеличении магнитного поля зависимость выходит на насыщение вблизи значения H=4 Тл. В силу симметрии петли, часть зависимости, лежащая в области отрицательных магнитных полей снималась до поля H=-2 Тл.



Рис. 2. Зависимость намагниченности образца провода от внешнего магнитного поля при различных температурах

Характер зависимости является суперпозицией ферромагнитного и диамагнитного вклада, с явным преобладанием ферромагнитного. Ферромагнитный вклад объясняется наличием железной оболочки в структуре провода. Для учета данного вклада и получения диамагнитной составляющей, соответствующей магнитному отклику сверхпроводника, было проведено измерение при температуре 45 К. При данной температуре диамагнитный вклад отсутствует, так как это выше значения критической температуры для MgB<sub>2</sub> и вещество находится в несверхпроводящем состоянии, а значит остаётся только намагниченность, обусловленная наличием в образце железа. Прямым вычитанием ферромагнитного вклада из петель намагниченности были получены петли намагниченности сверхпроводника, показанные на рисунке 3.

Используя модель критического состояния, в которой предполагается, что критический ток пропорционален размаху петли гистерезиса при данном значении поля для соответствующей температуры, можно рассчитать нормированную полевую зависимость критического тока (рисунок 4).



Рис. 3. Зависимость намагниченности MgB<sub>2</sub> от внешнего магнитного поля при различной температуре



Рис. 4. Зависимости I<sub>c</sub>(H) при различных температурах, нормированные на величину критического тока при температуре жидкого гелия в отсутствии внешнего магнитного поля

Из рисунка 4 видно, что с увеличением магнитного поля токонесущая способность провода резко уменьшается: в поле 1 Тл критический ток составляет всего 22% от величины в 0 Тл при температуре 4,2 К. А в поле 2,5 Тл всего 3%. При увеличении температуры до 15 К в поле 1 Тл критический ток падает на 20%. Построенные зависимости можно использовать для выбора рабочего режима проектируемого магнита.

Используя зависимость критического тока 12 жильного провода от величины при различной внешнего магнитного поля температуре, нормированную на величину критического тока при температуре жидкого гелия в отсутствии внешнего магнитного поля, а также зависимость критического тока MgB<sub>2</sub> ленты от внешнего магнитного поля для различных диаметров изгиба рассчитана зависимость инженерной плотности

критического тока от внешнего магнитного поля при различной температуре и для диаметров изгиба 60 см и 100 см (рисунок 5).



Рис. 5. Зависимость инженерной плотности критического тока от внешнего магнитного поля для 12 жильного провода при различной температуре и диаметре изгиба

В заключении отметим, что полученные данные по магнитополевым зависимостям критического тока как при температуре кипения жидкого гелия, так и при других промежуточных температурах, являются основой для проектирования сверхпроводящих магнитных систем на основе новых композитных сверхпроводящих материалов. Важнейшей характеристикой таких систем является рабочая температура, которая может значительно отличаться от T=4,2 К. Это позволяет использовать для охлаждения нге жидкий хладагент, а безжидкостные («cryo-free») криокулерные системы замкнутого цикла.

Работа выполнена в НИЯУ МИФИ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение №14.575.21.0050 (RFMEFI57514X0050)).

#### Список литературы:

- Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu // Nature. – 2001. –V.410 – P. 63-64.
- D. Patel, Md S. A. Hossain, A. Motaman, S. Barua, M. Shahabuddin, J. H. Kim // Cryogenics. – 2014. – V.63 – P. 160-165.
- W. Yao, J. Bascuñán, W.-S. Kim, S. Hahn // IEEE Trans. Appl. Superconduc. – 2008. – V.12 – P. 912-915.
- E. W. Collings, M. D. Sumption, M. Bhatia, M. A. Susner // Supercond. Sci. Technol. – 2008. – V.21 – P. 105001.

© Руднев И.А., 2016.

## МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСЛОЕВ ЗА СЧЕТ РАЗВИТИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ НЕУСТОЙЧИВОСТЕЙ ПРИ ВНЕШНИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Сарычев В.Д., Громов В.Е., Невский С.А., Коновалов С.В. ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк, Россия.

В последние три десятилетия внимание исследователей в области физического материаловедения привлечено к изучению И созданию наноструктур за счет различных внешних энергетических воздействий. Несмотря на многочисленные выполненные исследования по нанотематике в вопросах механизмов формирования наноструктурно-фазовых состояний и причин повышенных прочностных свойств металлов и сплавов еще много неясностей. Имеющиеся к настоящему времени результаты носят частный характер и не дают возможности сделать серьезные обобщения в природе и основных закономерностях поведения наноструктур при различных внешних энергетических воздействиях. Одним из перспективных направлений решения этих задач может явиться использование идей и понятий гидродинамических неустойчивостей в наноразмерных масштабах, которое было предложено нами ранее для объяснения нанослоев при воздействии на металлы гетерогенных плазменных потоков. В настоящее время это направление расширилось в области различных приложений и в понимании причин возникновения соответствующих максимумов в зависимости декремента от длины волны. Анализу формирования наноструктурных образований в материалах в результате развития неустойчивостей в микро и наномасштабах равновесных состояний в поверхностных слоях при различных внешних энергетических воздействиях и посвящена эта работа. Такой подход является принципиально новым и до наших работ не предлагался.

С единых позиций возникновения гидродинамических неустойчивостей интерпретируются экспериментально установленные закономерности формирования упрочняющих поверхностных наноструктур при различных энергетических воздействиях (электровзрывное внешних легирование, электронно-пучковая обработка, термомеханическое упрочнение проката по режиму ускоренного охлаждения, интенсивные механические воздействия при Выполнено длительной эксплуатации рельсов). математическое моделирование формирования наноструктурных образований в результате развития неустойчивостей равновесных состояний в поверхностных слоях (неустойчивости Кельвина-Гельмгольца и Марангони), проанализированы соответствующие дисперсионные уравнения и получены аналитические декремента от длины волны зависимости в микро и нанодиапазонах. Отмечено соответствие числовых значений наблюдаемых максимумов на этой зависимости экспериментальным значениям параметров наноструктур и дана их физическая интерпретация.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 15-08-03411,№ 16-48-420530 и госзадания Минобрнауки № 3.1496.2014/К

## УДК 669

## СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ПОРОШКИ ТВЕРДОГО СПЛАВА

Соболева А.А., Попович А.А., Верёвкин А.С., Максимов М.Ю.

**Аннотация:** Получены новые данные о влиянии введения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве ингибитора в состав порошка твёрдого сплава BK8 методом атомно-слоевого осаждения и последующего спекания порошка BK8 модифицированного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом плазменно-искрового спекания на свойства твёрдого сплава BK8.

Экспериментальная часть работы была проведена в несколько этапов.

На начальном этапе исследовался порошок твердого сплава ВК8. Определялся фазовый состав порошка, морфология и размер частиц, гранулометрический и химический состав. Фазовый состав порошка исследовался методом рентгеноструктурного анализа, морфологию и размер растровой (сканирующей) частиц определяли методом электронной микроскопии, гранулометрический состав порошка исследовали с помощью дифракции электромагнитных волн на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц, химический состав определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Далее осуществлялся синтез покрытий Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при помощи установки атомно-слоевого осаждения с камерой для нанесения тонких слоёв на порошковые материалы. Температуру синтеза варьировали от 220 до 300°C, количество атомно-слоевых циклов от 70 до 150.

Дальнейшие проведенные исследования порошков позволили сделать вывод, что технология атомно-слоевого осаждения позволяет достаточно быстро и качественно наносить тонкие плёнки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без нарушения морфологии и гранулометрического состава порошка твёрдого сплава BK8.

Затем полученные порошки спекали методом плазменно-искрового спекания (ПИС, SPS - Spark Plasma Sintering). Спекание порошков твёрдого сплава ВК8 осуществляли как после синтеза тонких пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и в Средняя продолжительность процесса спекания исходном состоянии. составила 40 МИН., нагрев проводился пропусканием импульсного постоянного тока при скорости нагрева 100°С/мин., высокотемпературная выдержка составила 30 мин. при 1300°С, усилие прессования при спекании -16 кН.

Вследствие блокирующего влияния добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве ингибитора, а также особенностей технологии плазменно-искрового спекания роста зерна карбидной фазы выявлено не было.

Ключевые слова: твёрдые сплавы, атомно-слоевое осаждение, оксид

алюминия, ингибитор, плазменно-искровое спекание

## Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by atomic layer deposition on hard alloy powders

## Soboleva, Anna Aleksandrovna<sup>1</sup>,

postgraduate student Department of Material Science and Technology, Institute of Metallurgy, Mechanical Engineering and Transport Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University St. Petersburg, Russia

## Popovich, Anatolii Anatolyevich<sup>2</sup>,

professor, doctor of Engineering Science, director of IMMET Department of Material Science and Technology, Institute of Metallurgy, Mechanical Engineering and Transport Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University St. Petersburg, Russia

## Verevkin, Alexander Alexandrovich<sup>2</sup>,

research scientist Russian-Chinese research laboratory Functional Materials, Institute of Metallurgy, Mechanical Engineering and Transport Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University St. Petersburg, Russia

## Maximov, Maxim Yuryevich<sup>2</sup>,

leading researcher Russian-Chinese research laboratory Functional Materials, Institute of Metallurgy, Mechanical Engineering and Transport Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University St. Petersburg, Russia

**Abstract:** It received a new data of the  $Al_2O_3$  as inhibitor inoculated powder composition of the WC-8%Co hard alloy by the atomic layer deposition method and further  $Al_2O_3$  inoculated WC-8%Co powder sintering by the spark-plasma sintering method influencing on the WC-8%Co hard alloy properties.

Experimental part of the work was carried out in several steps.

Initially it was carried out the analysis of the WC-8%Co hard alloy powder. I was defined the powder phase composition, particles morphology and size, powder grading and chemical constitution. Powder phase composition was analyzed by the X-ray diffraction method; particles morphology and size were defined by the SEM investigation method; powder grading was analyzed by the electromagnetic wave diffraction of the laser light scattering particle size analyzer; chemical constitution was defined by the energy dispersed X-ray spectroscopy. Further was conducted the synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by the atomic layer deposition machine with the chamber for the thin coating of the powder materials. Fusion temperature was varied between 220°C and 300°C, the number of the atomic layer cycles was varied between 70 and 150.

Further had carried out powder analysis let to draw a conclusion that the atomic layer deposition allows fast and qualitatively enough to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films without destroying the morphology and powder grading of the WC-8%Co hard alloy powder.

Hereafter the received powders were sintered by the spark-plasma sintering method. Sintering of the WC-8% Co hard alloy powder carried out both after Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film synthesis and in initial condition. The average duration of the sintering process was 40 minutes; the heating process was performed by the flashing direct current with the heating rate 100°C per minute; high-temperature soak was 30 minutes with temperature 1300°C; compression force during the sintering was 16kN.

Due to the suppressing influence of the  $Al_2O_3$  inoculated as inhibitor as well as features of the spark-plasma sintering technology the grain coarsening of the carbide phase was not detected.

**Keywords:** hard alloys, atomic layer deposition, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, inhibitor, spark-plasma sintering

Известно, что уменьшение размеров карбидной фазы в твердых сплавах до наноразмерного состояния обеспечивает повышение целого комплекса физико-механических и эксплуатационных характеристик твердого сплава. Однако сохранение карбидной фазы в наноразмерном состоянии и предотвращение рекристаллизации является достаточно сложной технологической задачей [1].

На сегодняшний день одним из наиболее эффективных способов предотвращения роста зерна карбидной фазы является введение ингибиторов.

Высокая прочность и твёрдость сплавов типа WC-Co достигается за счёт состава и структуры: жёсткий и твёрдый карбидный «скелет» пронизан тонкими прожилками пластичной кобальтовой фазы, образующей второй «скелет». Наилучшим ингибитором роста зерна могут служить материалы, которые не нарушают строения твёрдого сплава. В качестве такого ингибитора целесообразно использовать материал, который не плавится, не образует соединений и твердых растворов с кобальтом и карбидом вольфрама при температуре спекания. Кроме того, в структуре твёрдого сплава не должно образовываться скоплений, которые являются причиной концентрации напряжений. Одним из таких материалов является Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2].

Обзор некоторых исследований [3-4] показывает, что для предотвращения роста наночастиц WC их необходимо заключать в оболочку, непроницаемую для вольфрама и углерода.

Новизна данной работы заключается в способе введения ингибитора Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в состав ВК8 методом атомно-слоевого осаждения.

Экспериментальная часть работы проводилась в несколько этапов:

1. Исследование исходного порошка ВК8: определение фазового состава, морфологии и размера частиц, гранулометрического и химического состава.

2. Синтез тонких пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом атомно-слоевого осаждения. Температура синтеза варьировалась от 220 до 300°С, количество атомнослоевых циклов от 70 до 150.

3. Исследование нанесённых тонких плёнок.

4. Спекание порошков методом плазменно-искрового спекания.

5. Приготовление образцов и их микроструктурный анализ.

В результате проведённых исследований установлено, что технология атомно-слоевого осаждения является эффективным способом нанесения тонких плёнок на порошки твёрдого сплава ВК8. Использование установки атомно-слоевого осаждения Picosun R-150 с камерой для нанесения тонких слоёв на порошковые материалы POCA-200 позволяет достаточно быстро и качественно наносить тонкие плёнки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без нарушения морфологии и гранулометрического состава порошка твёрдого сплава BK8.

Вследствие блокирующего влияния добавки Al2O3 в качестве ингибитора, а также особенностей технологии плазменно-искрового спекания роста зерна карбидной фазы выявлено не было.

#### Список литературы:

1. Гордеев Ю.И. Влияние добавок легирующих керамических наночастиц на структурные параметры и свойства твердых сплавов / Ю.И. Гордеев, А.К. Абкарян, Г.М. Зеер, А.А. Лепешев // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. Академика М.Ф. Решетнева. – 2013. – № 3. – С. 174-181.

2. Николенко С.В. Использование нанопорошка Al2O3 в качестве ингибитора роста зерна в сплаве BK8 / С.В. Николенко, А.Д. Верхотуров, М.И. Дворник и др. // Вопросы материаловедения. 2008. № 2 (34) – С. 100-105.

3. Лисовский А.Ф. О создании наноструктурированных твердых сплавов WC-Co // Сверхтвердые материалы. – 2010. – № 6. – С. 31–40.

4. Лисовский А.Ф. Термодинамика воздействия ансамбля наночастиц с макрофазой // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 6. – С. 23–28.

© Соболева А.А., 2016.

## МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Степашкин А.А., Чуков Д. И., Калошкин С.Д., Пятов И.С., Дениев М.Я.

Аннотация: Разработаны методики получения, углерод - углеродных композиционных материалов, на основе эластомерных смесей наполненных различной морфологии: углеродными наполнителями углеродными нанотрубками, техническим углеродом, углеродными волокнами, мелкодисперсными углеродными наполнителями на основе исскуственных графитов, шунгитов. Использование формирования для матрицы композиционных материалов высоконаполненных эластомерных смесей и их последующая карбонизация, позволяет получать материалы с рабочими температурами до 400 °C, при этом изготовление изделий сложной формы по хорошо зарекомендовавшим себя и практически безотходным технологиям позволяет значительно снизить себестоимость продукции. Исследованы физико-механические и теплофизические характеристики полученных материалов.

Ключевые слова: композиционные материалы, эластомеры, резины, технический углерод, углеродные нанотрубки, механические свойства, углеродные волокна.

678.8-1, 539.422.5

A.A. Stepashkin, NUST «MISiS», Moscow
D.I. Chukov, NUST «MISiS», Moscow
S.D. Kaloshkin, NUST «MISiS», Moscow
I.S. Pyatov, company «REAM-RTI», Balashikha

M. Ya. Deniev, company «Grader», Zubtsov.

Composite materials based on carbonized elastomers filled with nanosized carbon fillers

#### Abstract:

In this study it was developed new methods for preparation of carbon - carbon composite materials based on elastomeric compounds filled with carbon fillers of various morphology: carbon nanotubes, carbon black, carbon fibers, finely divided carbon fillers based on synthetic graphites and shungites. Using the highly filled elastomeric compounds as a matrix of composite materials and their subsequent carbonization allows to obtain a novel composite materials with operating temperatures up to 400 ° C. Manufacturing of complex shape parts using well-prove and virtually waste-free technologies can significantly reduce the cost of final products. It was studied mechanical and thermal properties of obtained composites.

Keywords: composite materials, elastomers, rubber, carbon black, carbon nanotubes, mechanical properties, carbon fiber

Композиционные материалы на основе термопластичных и термореактивных полимеров обладающие высокими физико-механическими, теплофизическими, и эксплуатационными характеристиками широко применяются в современной технике. На сегодняшний день одной из существенных проблем, ограничивающих использование полимерматричных композиционных материалов, является их низкая теплостойкость.

Для использования в области рабочих температур от 250 до 400 °С в настоящее время выбор композиционных материалов весьма ограничен. Композиционные материалы с керамическими матрицами и углерод - углеродные композиционные материала предназначены для работы при высоких температурах, вплоть до 3000 °С и, как правило, используются в изделиях работающих при температурах выше 1000 °С. К недостаткам таких

материалов относится высокая стоимость, большая длительность изготовления, сложность и высокая стоимость их механической обработки.

Уменьшение стоимости изделий из композиционных материалов для работы в области температур от 250 до 400 °C возможно при использовании в качестве прекурсоров эластомерных смесей, наполненных техническим углеродом (ТУ), дискретными углеродными волокнами (УВ), измельченными отходами графитового производства, углеродными нанотрубками (УНТ) и подвергнутых дальнейшей низкотемпературной карбонизации.

Использование эластомерных смесей для формирования матрицы таких композитов, позволяет изготавливать изделия сложной формы по хорошо зарекомендовавшим себя практически безотходным технологиям. Выбор режима карбонизации и высокая степень наполнения уже карбонизованными и графитированными частицами позволяет получать материалы с повышенными физико-механическими характеристиками и со значительно более высокой теплостойкостью и размерной стабильностью, по сравнению с известными полимерными материалами (полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон), при уменьшении себестоимости изделий.

В рамках исследования методом смешения на вальцах изготовлены образцы прекурсоров на основе синтетического каучука содержащих до 300 масс частей углеродных наполнителей (УНТ, ТУ, УВ, графит) на 100 масс. частей каучука. Методами сканирующей электронной микроскопии, дифференциального термического и термогравиметрического анализа исследованы их структура и термодинамическая стабильность.

Термогравиметрические исследования (таблица 1) показали, что интенсивная потеря массы, связанная с термодеструкцией эластомерной матрицы, начинается при температурах выше 414 °C. Характерный вид термогравиметрической кривой представлен на рисунке 1. При нагреве в динамической воздушной среде потеря массы при температуре 300 °C не превышает 1,5 %, а при температуре 400 °C - 2,5%. Изменение массы и формоизменения при повторных нагревах до 300 °C и длительных

изотермических выдержках материалов, прошедших обработку при температуре 350 - 400 °C, отсутствуют.

Таблица 1 – Результаты термогравиметрического анализа образцов высоконаполненных эластомерных композиций.

наполнитель	Δт при	Δт при	Т <sub>н</sub> , °С	∆т при	Т <sub>κ</sub> , °С	остаток,
	300 °C, %	400 °C, %		$T_{H}$ , %		%
ТУ	1,39	2,31	414,5	2,54	762,2	68,3
ТУ+ 6 масс %	1,31	2,16	414,1	2,31	856,1	62,6
УВ						
ТУ+12 масс %	1,16	2,1	414,3	2,22	857,1	56,6
УВ						
ТУ+УНТ	1,46	2,79	416,3	2,97	762,1	62,6



Рисунок 1 – ТГ - кривая высоконаполненной смеси на основе технического углерода и синтетического каучука (300:100 масс. ч.)

К моменту завершения карбонизации при температурах 760-860 °C углеродный остаток за счет использования углеродных наполнителей

составляет 56,5 – 68,3 %, что существенно превышает такой показатель для большинства полимеров и смол, и находится на уровне каменноугольных и нефтяных пеков.

Образцы композиционных материалов 4-х составов получены путем карбонизации эластомерных смесей при температуре 400 °C в динамической инертной среде. Для углеродных композиционных материалов исследована микроструктура, проведены испытания на растяжение, сжатие, трехточечный изгиб и ударную вязкость по Шарпи.

Микроструктура эластомерных смесей и композиционных материалов на их основе показана на рисунке 2.

В процессе смешения на вальцах технический углерод и УНТ входят внутрь молекул каучука (рисунок 2a) и распадаются на первичные углеродные частицы, размер которых зависит от выбранной марки ТУ.

Вводимые в состав эластомерной смеси углеродные волокна после смешения на вальцах имеют размеры порядка 150 – 300 мкм. В диапазоне степеней наполнения до 12 масс % обеспечивается равномерное распределение углеродных волокон в каучуке (рисунок 2 б, в), наблюдается хорошее адгезионное взаимодействие между каучуком и поверхностью углеродного волокна.



Рисунок 2 - Микроструктура эластомерных прекурсоров и композиционных материалов. (а) – эластомерная смесь на основе ТУ, (б, в) – эластомерная смесь ТУ+ 6 масс % УВ (г, д) – карбонизованный материал ТУ+ 6 масс % УВ.

В результате карбонизации формируется однородная структура с преобладающими размерами частиц 3-5 мкм и равномерным распределением углеродных волокон (рисунок 2 г, д).

В процессе разрушения композиционных материалов происходит преимущественное разрушение волокон на пути движения фронта трещины, доля выдернутых из матрицы волокон не превышает 10 – 15 % от их общего количества.

Характерный вид диаграммы «нагрузка – деформация» при растяжении представлен на рисунке 3. Результаты определения физикомеханических характеристик композитов представлены в таблице 2.



Рисунок 3 - Диаграммы «нагрузка – деформация» карбонизованных образцов. (1) – 12 масс.% УВ, (2) – 6 масс.% УВ, (3) – 6 масс.% УНТ. Таблица 2 Результаты физико-механических испытаний композиционных материалов на основе карбонизованных эластомерных матриц.

	σ <sub>в</sub> , МПа	σ <sub>изг</sub> , МПа	σ <sub>сж</sub> , МПа	а, кДж/м <sup>2</sup>	d, г/см <sup>3</sup>
75 масс.% ТУ	65 - 70	85 - 110	100 - 110	7,4-7,6	1,7 – 1,85
ТУ+ 6масс. % УВ	70 - 80	120 - 130	135 - 150	7,7-7,9	1,8-1,87
ТУ+12 масс. %	80 - 90	130 - 140	170 - 190	8,0-8,2	1,8 – 1,89
УВ					
ТУ+6масс. %	70 - 75	100 - 120	110 - 125	7,7-7,9	1,8 – 1,91
УНТ					

Диаграммы деформирования композиционных материалов не линейны, деформация разрушения при растяжении составляет 0,6 – 0,9%. Модуль упругости при введении углеродного волокна возрастает с 12 до 23 ГПа. Углеродные нанотрубки, введенные в прекурсоры в количествах до 6 масс.%, увеличивают плотность и основные механические характеристики материалов. В отличие от классических графитовых материалов, в новых композитах на основе эластомерных матриц удается получить высокие значения прочности при растяжении в сочетании с высокими значениями прочности при сжатии, изгибе и приемлемых значениях ударной вязкости.

Одной из возможных областей использования разрабатываемых композиционных материалов являются детали и узлы насосов для нефтяной и химической промышленности, опытные образцы изделий представлены на рисунке 4.



Рисунок 4 - образцы изделий изготовленных из композиционных материалов на основе карбонизованных эластомерных смесей.

Работа выполняется при поддержке федеральной целевой программы исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2014- 2020 годы, идентификатор ПНИЭР RFMEFI57815X0133

## КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Стулов Ю. В., Долматов В. С., Кузнецов С. А.

Аннотация: Высокотемпературным электрохимическим синтезом и методом бестокового переноса в солевых расплавах получены покрытия карбидов тугоплавких металлов. Хронопотенциометрическим методом изучен процесс электроосаждения хрома из расплава NaCl-KCl-CrCl<sub>2</sub> на подложки из стали определены параметры потенциостатического углеродистой И электролиза, приводящие к образованию на поверхности стали карбидов хрома разного состава. Методом бестокового переноса синтезированы защитные покрытия карбидов тугоплавких металлов состава Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, NbC и TaC Установлено, что эти покрытия на сталях. значительно повышают коррозионную стойкость стальных изделий в концентрированных кислотах, а также увеличивают на порядок их износостойкость.

Ключевые слова: высокотемпературный электрохимический синтез, бестоковый перенос, солевые расплавы, покрытия карбидов тугоплавких металлов.

## **Ceramic coatings based on the refractory metal carbides**

## Stulov Yuriy Vyacheslavovich, Ph.D. (Chemistry), research associate The laboratory of high-temperature chemistry and electrochemistry Institute of Chemistry, Kola Science Center RAS Apatity, Russia Dolmatov Vladimir Sergeevich, research associate The laboratory of high-temperature chemistry and electrochemistry Institute of Chemistry, Kola Science Center RAS Apatity, Russia Kuznetsov Sergey Aleksandrovich, Dr.Sc. (Chemistry), Head of laboratory The laboratory of high-temperature chemistry and electrochemistry Institute of Chemistry, Kola Science Center RAS

## Apatity, Russia

Abstract: The refractory metal carbide coatings were obtained by high temperature electrochemical synthesis and currentless transfer. Electrodeposition of the chromium from NaCl–KCl–CrCl<sub>2</sub> melt on carbon steels substrates was studied by chronopotentiometry, and the parameters of potentiostatic electrolysis were determined for obtaining the various chromium carbides on the steel surface. The currentless transfer was used for synthesis protective coatings of  $Cr_7C_3$ , NbC and TaC on steels. It was found that these coatings significantly improve the corrosion resistance of steel articles in concentrated acids and increase its wear resistance.

**Keywords:** high temperature electrochemical syntheses, currentless transfer, molten salts, refractory metal carbide coatings

В настоящее время в промышленно развитых странах наблюдается тенденция замены дорогих легированных сталей на дешевые с покрытиями из тугоплавких металлов или их соединений, которые будут определять поверхностные свойства всей конструкции.

Карбиды тугоплавких металлов (Nb, Ta, Cr и др.) имеют высокую твердость, износостойкость, коррозионную стойкость, что позволяет использовать их в качестве защитных покрытий на изделиях, работающих в агрессивной среде с абразивным износом.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата «AUTOLAB PGSTAT 20» с пакетом прикладных программ «GPES» (версия 4.4). Все эксперименты выполнялись в атмосфере аргона квалификации «ч», который перед поступлением в электрохимическую ячейку пропускали через титановую губку, нагретую до температуры 1073 К. Рабочие электроды из железа АРМКО и углеродистых сталей диаметром 2 мм полировали до зеркального блеска алмазными пастами и обезжиривали в этиловом спирте с использованием ультразвуковой обработки. Вспомогательным электродом служил тигель стеклоуглерода. При хронопотенциометрических ИЗ исследованиях в качестве электрода сравнения использовался металлический хром, осажденный гальваностатическим электролизом (плотность тока 0.2 А
см<sup>-2</sup>, температура 1023 К, время электролиза 10 минут) на молибденовый пруток.

Электроосаждение хрома проводилось из эквимолярной смеси NaCl– KCl с содержанием 2.0-5.0 мас. % CrCl<sub>3</sub>, находящейся в равновесии с металлическим хромом. В таком расплаве протекает реакция металл-соль:

$$2Cr^{3+} + Cr \leftrightarrow 3Cr^{2+} \tag{1}$$

причем равновесие этой реакции нацело сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации хрома в расплаве в 1.5 раза.

Кривые заряжения (катодные хронопотенциограммы) на электродах из железа марки АРМКО и стали марки Ст.3 регистрировались при температуре 1023 К и плотности тока 5·10<sup>-3</sup> А см<sup>-2</sup> до тех пор, пока разница потенциалов катода и электрода сравнения из хрома становилась равной нулю. После этого электролитическая ячейка отключалась и фиксировалась кривая отключения (анодная хронопотенциограмма). На кривой отключения, полученной на электроде из железа марки АРМКО (рис. 1а), отсутствуют площадки задержек потенциала. Это означает, что хром и железо не образуют интерметаллических соединений, а твердые растворы не имеют двухфазных областей

На хронопотенциограмме, снятой с использованием электрода из стали марки Ст.3 (рис. 1б), зафиксированы три площадки задержки потенциала (а, б, в), которые согласно равновесной диаграмме состояния хром-углерод [1], отвечают образованию в поверхностном слое двухфазных областей  $Cr_{23}C_6+Cr_7C_3$ ,  $Cr_7C_3+Cr_3C_2$ ,  $Cr_3C_2+C$ , соответственно. Потенциостатический электролиз при потенциалах площадок (рис. 1б) приводил к образованию катодных осадков следующего состава: при потенциале, отвечающем площадке «а» – карбиды состава  $Cr_{23}C_6+Cr_7C_3$ , при потенциале площадки «б» – двухфазный продукт из карбидов  $Cr_7C_3+Cr_3C_2$  и при потенциале «в» – карбид  $Cr_3C_2$ .

a

б



Рис. 1. Хронопотенциограммы расплава NaCl-KCl-CrCl<sub>2</sub> (4.5 мас.%.), рабочий электрод а – железо (АРМКО); б – сталь (Ст.3), электрод сравнения – хром. Температура 1023К.

Синтез покрытий карбида хрома проводился методом бестокового переноса. В качестве расплава использовалась эквимолярная смесь NaCl-KCl с добавлением 10 мас.% CrCl<sub>3</sub> и избытка металлического хрома. Перед началом синтеза расплав выдерживался в течение 2 часов. Синтез вели при температуре 1123К в течение 8 часов. Поскольку равновесие реакции (1) практически нацело сдвинуто вправо [2, 3], хром в расплаве присутствует только в виде катионов  $Cr^{2+}$ . Катионы низшей степени окисления  $Cr^{2+}$  диффундируют к стальной подложке и диспропорционируют на его поверхности с образованием карбида хрома [4, 5]:

 $21Cr^{2+}+ 3C$ (поверхность стали)  $\rightarrow Cr_7C_3 + 14Cr^{3+}$  (2)

Движущей силой реакции (2) является энергия карбидообразования  $\Delta G_{Cr7C3}$ . Катионы Cr<sup>3</sup> вступают во взаимодействие с металлическим хромом по реакции (1). Таким образом, процесс замыкается в цикл.

Синтез покрытий карбидов NbC и TaC также проводился с помощью бестокового переноса в солевых расплавах NaCl-KCl-K<sub>2</sub>MeF<sub>7</sub>(30 мас.%), находящихся в контакте со своими металлами (Me – Nb, Ta). Механизм образования карбидов ниобия и тантала аналогичен рассмотренному выше и, например, для карбида ниобия может быть описан следующими реакциями [6, 7]:

$$4Nb^{5+} + Nb \rightarrow 5Nb^{4+} \tag{3}$$

$$5Nb^{4+} + C$$
(поверхность стали)  $\rightarrow NbC + 4Nb^{5+}$  (4)

$$Nb + C \rightarrow NbC$$
 (5)

Толщины покрытий Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, NbC и TaC определенных по шлифам поперечного сечения составляли 1-2 мкм для стали марки Cr.3, а для стали марки У9 – 4-6 мкм, что связано с более высоким содержанием углерода в стали марки У9. Для вышеуказанных покрытий карбидов тугоплавких металлов были определены микротвердость, износостойкость и коррозионная устойчивость к концентрированным минеральным кислотам. Микротвердость покрытий, определенная по шлифам поперечного сечения, составила 21 ГПа, 29 ГПа, 31 ГПа для Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, NbC, TaC, соответственно. Скорость коррозии карбидов тугоплавких металлов в концентрированных кислотах HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> была определена по измерению потери массы образцов. Нанесение покрытий карбидов тугоплавких металлов на стальные подложки уменьшает их скорость коррозии на 3-4 порядка в концентрированных минеральных кислотах.

Благодаря высокой коррозионной стойкости и износостойкости покрытия NbC, TaC и  $Cr_7C_3$  на сталях могут быть использованы в агрессивных средах в условиях абразивного износа. Испытания, проведенные в ООО «Новые технологии» показали, что нанесение покрытий состава NbC и TaC на стальные детали насосов для перекачки агрессивных жидкостей позволило увеличить их срок эксплуатации в 2 раза. Синтез покрытий состава  $Cr_7C_3$  и TaC на ножах для резки резины увеличил их срок службы в 2 и 2.5 раза, соответственно (ООО Экотек).

#### Список литературы:

- 1. Диаграммы состояния двойных металлических систем (под редакцией Н.П. Лякишева). М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 996 с.
- Кузнецов С.А., Стангрит П.Т. Термодинамика образования из элементов дихлорида и трихлорида хрома в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия по данным метода линейной вольтамперометрии // Расплавы. 1990. Т. 4. № 2. С. 44–48.
- Кузнецов С.А., Стангрит П.Т. Равновесие между хромом и его ионами в солевых расплавах хлорида натрия, калия и лития // Расплавы. 1990. Т. 4. № 6. С.100-103.

- 4. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
- Стулов Ю.В., Кузнецов С.А. Покрытия углеродистых сталей карбидами хрома в солевых расплавах // Физика и химия стекла. Т. 40. № 3. 2014. с. 426-432.
- Кузнецов С.А., Глаголевская А.Л., Кузнецова С.В. Получение покрытий тугоплавких металлов в расплавленных солях с использованием реакций диспропорционирования // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 9. С. 2078-2080.
- Кузнецов С.А. Некоторые свойства тонкопленочных покрытий карбида ниобия на углеродистых сталях, полученных в солевых расплавах // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 7. С. 1127-1131.

© Стулов Ю.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. 2016.

УДК 544.3-971.2

# НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР ОКСИДОВ И МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ В АЭРОЗОЛЕ

Г.В. Трусов<sup>1,2</sup>, А.Б. Тарасов<sup>1,3</sup>, А.С. Рогачев<sup>1,2</sup>, А.С. Мукасьян<sup>1,4</sup>

Трусов Герман Валентинович, аспирант, инженер

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН)

Россия, Москва

e-mail: german.v.trusov@gmail.com

Тарасов Алексей Борисович, инженер

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Россия, Москва

Александр Сергеевич Рогачев, д.ф.-м.н., профессор

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН)

Россия, Черноголовка

Александр Сергеевич Мукасьян, д.ф.-м.н., профессор

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

<sup>4</sup>Университет Нотр Дам, Факультет химической инженерии

США, Индиана, Нотр Дам

#### Аннотация

Наночастицы металлов и оксидов металлов наиболее востребованы в науке и индустрии в качестве магнитных материалов. Они также широко используются в различных формах и модификациях как пигменты в красках, как катализаторы, для медицинских целей в магнитотермии и т.д.

Метод "горения растворов" является одним из наиболее перспективных кандидатов для производства различных чистых металлических и оксидных материалов с управляемыми свойствами, например, оксидов железа и меди, чистого никеля и меди. Метод основан на использовании сильно экзотермических самораспостраняющихся окислительно-восстановительных реакций между нитратами металлов и органических "топлив", которые смешиваются на молекулярном уровне в водном растворе.

В настоящей работе мы разработали метод горения растворов в отдельных каплях микронных размеров, генерируемых ультразвуковым ингалятором аэрозолей с использованием водных растворов окислителей и топлива, а именно нитрата железа, меди, никеля и глицина. Реакционный водный раствор распыляется в предварительно нагретую до 450-750°C кварцевую трубчатую печь с использованием воздуха или аргона в качестве газа-носителя для получения высокодисперсных порошков с магнитными

свойствами. Обнаружено, что все порошки состоят из полых сфер микронных размеров со сложной внутренней структурой из фазы металла или оксида металла в зависимости от условий синтеза. На основании полученных результатов был предложен возможный механизм образования микросфер, способствующий развитию условий для прямого синтеза других металлических и оксидных материалов.

Ключевые слова: метод горения растворов, пиролиз аэрозолей, сферические полые частицы, металлы

G.V. Trusov<sup>1,2</sup>, A.B. Tarasov<sup>1,3</sup>, A.S. Rogachev<sup>1,2</sup>, A.S. Mukasyan<sup>1,4</sup>

## A novel preparation technique of Metallic Hollow Microspheres by Spray Solution Combustion Synthesis

<sup>1</sup>National University of Science and Technology «MISIS», Russia;

<sup>2</sup>Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS, Russia;

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Russia;

<sup>4</sup>University of Notre Dame, Department Chemical and Biomolecular Engineering,

## USA

## Abstract

Pure metals and metals oxide nanoparticles are most demanded mangetic materials for scientific and industrial applications. They are widely used also in different forms and modifications as pigments, conducting paints, catalysts, for medical purposes in magnetothermia etc.

"Solution combustion" technique is one of the most promising candidate for different pure metal and oxide materials production with controllable properties, like iron oxides and copper oxide, pure nickel and copper. The method is based on the usage of highly exothermic self-sustained redox reactions between metal nitrates and organic "fuels", which are mixed on a molecular level in aqueous solution. In present work, we have developed the solution combustion reaction in the individual micron-size droplets of ultrasounic - generated aerosols using an oxidizer and fuel, namely iron, copper and nickel nitrate and glycine. An aqueous reaction solution was nebulized in a preheated to 450-750°C quartz tube furnace using ambient air or argon as a carrier gas to produce well dispersed powders with magnetic properties. All powders were found to contain metal or metal oxide phases depending on synthetic conditions and consisted of non-aggregated hollow micronsized spheres with a complex internal structure. Based on the obtained results, the possible reaction mechanism was proposed what could help to develop the synthetic conditions for a direct synthesis of another metal and oxide materials.

**Key words:** solution combustion synthesis, spray pyrolysis, spherical hollow particles, metals

Большое количество методов, основанных на реакции горения используется для синтеза различных наноматериалов. Эти методы могут быть классифицированы в зависимости от физической природы реакционной среды как: (I) синтеза в пламени, т.е. газофазного горения; (II) горение гетерогенной конденсированной фазы (твердое); и (III) синтез методом горения растворов (SCS – Solution Combustion Synthesis), т. е. начальная реакционная смесь в водном растворе [1-3].

Горение растворов является наиболее широко используемым методом синтеза порошков с высокой удельной площадью поверхности [2,4,5]. Однако, почти во всех случаях, синтезированные порошки являлись оксидами. Как правило, метод горения растворов включает в себя самоподдерживающуюся реакцию в растворе между нитратом металла и кислородсодержащим топливом, которое может быть классифицировано на основе химической структуры, содержащей тип реакционноспособных групп (например, амино, гидроксил и карбоксил) связанных с углеводородным участком цепи. После предварительного (~150-200°C) умеренной температуры нагрева до образуется реакционной среды, которая вязкая жидкость,

самовоспламеняется. Благодаря высокой экзотермичности системы, температура горения быстро достигает ~1000°С и преобразует реакционную смесь до мелких кристаллитов желаемого оксида. Кроме того, высокая температура, достигнутая в ходе реакции, при содействии с коротким временем реакции (~несколько секунд) и большим количеством выделением газовой фазы способствует росту наночастиц оксида.

В данной работе предложена гибридная методика синтеза оксидов и металлов на основе метода пиролиза аэрозолей и горения растворов (рисунок 1), использующей недорогие исходные реагенты и позволяющей влиять на площадь удельной поверхности, кристалличность образцов, а также вводить легирующие добавки для получения композитов.



Рисунок 1 – Схема установки синтеза микросферических частиц

Классический метод пиролиза аэрозолей подразумевает распыление исходных реагентов и последующее термическое разложение в различном аппаратном оформлении установки. Распыляемые реагенты являются доступными коммерчески или предварительно синтезируются в лабораторных условиях. Особенностью предложенной методики является наличие топлива в исходной реакционной смеси. В результате прохождения смеси через трубчатую печь на каплях водяных аэрозолей происходит экзотермическая образованием либо реакция оксидов С металлов, приводящая К кристаллизации продукта.

Была предложена новая модификация синтеза горения раствора: распылительный синтез горения раствора, для получения наноструктурных металлических полых микросфер. Температура печи, состав реакционного раствора, газ-носитель и его скорость потока являются критическими параметрами, которые определяют фазовый состав полученных микросфер. По изменению этих параметров можно получать чистые металлы Ni (рисунок 2a, б, в) и Cu, чистые оксиды (NiO, Cu<sub>2</sub>O) или смесь этих фаз.



Рисунок 2 – Микроструктура микросферических частиц металлического никеля Ni (a, б); дифракционная картина кристаллической фазы никеля (в)

Было показано, что наружный диаметр сферы, в первую очередь определяется диаметром исходных капель, образованных ультразвуковым распылителем. Наблюдаемая толщина стенки микросферы варьируется в диапазоне 20-50 нм. Разработанный метод является довольно универсальным и позволяет синтезировать разнообразные полые микросферы, в том числе чистых металлов, таких как Cu, Ni, Co, и металлических сплавов (NiCu, NiCuFe, CoCu, и т.д.), а также почти все известные оксиды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-53-04066.

## Список литературы

1. Roth P., Particle Synthesis in Flames // Proc. Combust. Inst. – 2007. – 31 (2), pp. 1773–1788.

2. Kammler H. K., Mädler L. and Pratsinis S. E., Flame Synthesis of Nanoparticles // Chem. Eng. Technol. – 2001. – 24 (6), pp. 583–596.

Sytschev A. E., Merzhanov A. G., Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Nanomaterials // Russ. Chem. Rev. – 2004. – 73 (2), pp. 147–159.
S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2008. – 12 (3), pp. 44-50.
K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, Combustion synthesis: an update // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2002. – 6 (6), pp. 507-512.

© Трусов Г.В., 2016.

#### УДК 621.762.016

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В НЕЗАМКНУТЫХ ОБЪЕМАХ

Доан Ван Фук, С.В. Ганин, В.Н. Цеменко Россия, СПбГУ

#### 1. Введение

Методами порошковой металлургии возможно получение различных дисперсно- и дисперсионно упрочненных материалов (в том числе с наноразмерными включениями, равномерно распределенными по объему частиц порошков). Однако физико-механические и технологические свойства таких материалов ставят их в разряд трудно-деформируемых [1]. Поэтому эффект от применения таких материалов во многом зависит от технологических процессов их компактирования, которые должны быть проанализированы и согласованы.

Статическое прессование в замкнутых объемах дисперсно-упрочненных порошков, покрытых оксидными пленками, связано с определенными трудностями. Для уплотнения подобных материалов могут быть использованы методы компактирования в незамкнутых объемах, такие как экструзия, равноканальное угловое прессование (РКУП), прокатка (рис. 1) или их комбинации. Такие методы позволяют в процессе больших сдвиговых деформаций реализовывать схему близкую к схеме простого сдвига,

обеспечивающую однородное напряженное состояние. Осуществление же этих процессов при повышенных температурах существенно снижает сопротивление деформации при уплотнении.

В результате при компактировании порошковых заготовок происходит увеличение площади контакта частиц, разрушаются оксидные пленки, образуются новые ювенильные поверхности, которые способствуют схватыванию порошков, при значительных сдвиговых деформациях. Однако необходимо реализовывать такую схему нагружения, при которой не происходит разуплотнения и разрушения материалов. В этом случае целесообразно помещать порошковые материалы в металлические оболочки, создающие дополнительный подпор в процессе нагружения, уменьшающие трение между заготовкой и инструментом и защищающие порошок от окисления и других негативных внешних воздействий. В настоящей работе проанализированы условия деформирования предварительно уплотненных порошковых материалов методами математического моделирования и проведена последующая экспериментальная реализация ряда технологических процессов.



Рис. 1. Методы компактирования порошков в незамкнутых объемах: а – равноканальное угловое прессование; б – экструзия; в – прокатка.

#### 2. Реологические характеристики порошковых материалов

Исследование и моделирование процесса уплотнения и деформации порошковых материалов осуществлялось при температуре 327<sup>0</sup> С. Для исследования был использован материал, состоящий из 92% порошка алюминия АКВ-2.5 (ТУ 1791-99-043-2001) размером частиц 630-800 мкм и 8% порошка упрочнителя - корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ТУ 6-09-426-75) с размером частиц

менее 50 мкм. Порошковый материал имеет начальную относительную плотность 0.65.

Для проведения компьютерного и математического моделирования процессов деформирования порошковых материалов необходимо знать реологические характеристики исследованного материала, т. е. построить поверхность текучести и получить уравнение ассоциированного закона пластического течения, связывающее параметры напряженного и деформированного состояний [2]. Наиболее корректно описывает процессы деформирования порошковых материалов эллиптическое условие текучести [3], при этом механические свойства порошкового материала задаются тремя характеристиками:

ps- предел текучести при гидростатическом сжатии,

с- предел уплотнения,

 $\tau_s$ - предел текучести при пластическом сдвиге при  $\sigma_0 = -c$ .



Рис.2. Кривая текучести в виде эллипса в плоскости гидростатического напряжения и интенсивности касательных напряжений

На плоскости σ<sub>0</sub> - Т (гидростатическое напряжение - интенсивность касательных напряжений) уравнение пластичности имеет вид:

$$\boldsymbol{\Phi} = \left(\frac{\boldsymbol{\sigma}_0 + \mathbf{c}}{\mathbf{a}}\right)^2 + \left(\frac{\mathbf{T}}{\boldsymbol{\tau}_s}\right)^2 = 1$$
(1.1)

Реологические характеристики ( $p_s$ , c,  $\tau_s$ ) в основном определяются экспериментально изучением поведения порошковых материалов при различных схемах нагружения: одноосное растяжение, сдвиг, одноосное

сжатие, сжатие в закрытой матрице и гидростатическое сжатие [2, 4]. Однако, выполнение экспериментальных исследований не всегда целесообразно, а иногда и невозможно, так как физико-механические свойства металлических сферических порошков из материалов с высоким уровнем прочности не могут быть точно определены экспериментально при различных схемах нагружения. В этой работе была использована расчетно-экспериментальная методика определения реологических характеристик порошкового материала по известным механическим характеристикам материала частиц на основании анализа процесса деформации идеализированной модели порошкового тела.

Расчетный метод определения реологических характеристик осуществлен при анализе процесса деформации элементарной ячейки в коммерческом программном пакете ABAQUS версии 16.4. В качестве элементарной ячейки выбран кубик с частицей сферической формы окруженной многогранной порой. При решении данной задачи был реализован неявный метод (implicit) в трехмерной постановке. На рис. 3 показана модель порошкового тела и его представительная элементарная ячейка.



Рис. 3. Модель порошкового тела и его представительная элементарная ячейка.

Построенная конечно-элементарная модель элементарной ячейки содержит 8310 элементов типа C3D10 и 12283 узлов. На рис. 4 показана конечно-элементная модель элементарной ячейки.



Рис. 4. Конечно-элементная модель элементарной ячейки

Условия гидростатического нагружения моделировались заданием граничных условий в перемещениях: элементарная ячейка равномерно сжимается абсолютно жесткими поверхностями до определенного перемещения с трех сторон с постоянной скоростью 3 мм/с. Контактное трение при деформации ячейки не учитывалось.

Для определения предела уплотнения c и предела текучести при пластическом сдвиге  $\tau_s$  была разработана и использована схема нагружения, представленная на рис. 5.



ис. 5. Схема нагружения (а) и графическое объяснение мето определения с и  $\tau_s(6)$ 

Принцип работы этой схемы нагружения похож на схему трехосного сжатия. В отличии от схемы трехосного сжатия, напряжения вдоль осям 1 и 2 равны и меньше напряжения, давящегося со третьей стороны ( $\sigma_1 = \sigma_2 < \sigma_3$ ). Напряжение подпора  $\sigma_1 = \sigma_2$  варьируется от 0 (соответствующее схеме одноосного сжатия) до предела текучести при гидростатическом сжатии  $p_s$ . При каждом фиксированном значении напряжения подпора  $\sigma_1 = \sigma_2$  определяется точка начала пластической деформации ( $\sigma_3^{na}, \varepsilon_3^{na}$ ). Полученные

экспериментальные данные были обработаны следующим образом: среднее напряжение  $\sigma_0 = \frac{\sigma_3^{nn} + 2\sigma_1}{3}$ , а интенсивность касательных напряжений  $T = \frac{\sigma_3^{nn} - \sigma_1}{\sqrt{3}}$ . Изображая эти точки на плоскости р-Т и соединяя их друг с другом, была получена кривая предельного состояния исследованного порошкового тела. Путем исследования этой кривой на экстремум получены предел уплотнения *c* и предел текучести  $\tau_s$  при пластическом сдвиге при  $\sigma_0 = -c$ .

Согласно этой методики, выбран аналогичный по химическому составу компактный материал (этому соответствует композиционный материал на основе алюминия САП-1), затем на основании анализа процесса деформации идеализированной модели порошкового тела были определены реологические характеристики порошкового материала. Механические свойства компактного материала САП-1 при температуре  $T = 327^{0}$  С были взяты из работы [5-7]: предел текучести при растяжении  $\sigma_{s} = 120$  МПа; модуль нормальной упругости E = 50500 МПа; коэффициент Пуассона v = 0.33.

На основе выполненных численных экспериментов в соответствии с вышеописанной методикой были получены зависимости предела текучести при гидростатическом сжатии  $p_s$ , предела текучести при пластическом сдвиге  $\tau_s$  и предела уплотнения *с* порошкового материала при температуре  $T = 327^{0}$  С (рис. 6).



Рис. 6. Зависимости пределов текучести при гидростатическом сжатии, пластическом сдвиге и предела уплотнения порошкового материала от относительной плотности при 327°С

Исходным материалом для металлической капсулы с внешним диаметром 30 мм использован АМг5. Механические свойства материала АМг5 при температуре экструзии t =  $327^{0}$  были взяты из справочника [5-7]: предел текучести при растяжении  $\sigma_{s} = 126$  МПа; модуль нормальной упругости E = 50500 МПа; коэффициент Пуассона v = 0.33.

# 3. Компьютерное моделирование и экспериментальные исследования процесса осадки порошкового материала в капсуле

На рис. 7 показаны общий вид оснастки и схема процесса осадки порошковой заготовки в капсуле.



Рис. 7. Общий вид (а) и схема (б) пресс-оснастки для осадки в капсуле

Для математического моделирования процесса экструзии был использован программный пакет Abaqus версии 16.4. Модель порошкового материала реализована встроенной реологической моделью Друкера-Прагера с внедрением разработанной нами подпрограммой. Об этом подробно изложено в [8].

Сравнение результатов моделирования в ABAQUS процесса осадки алюминиевых образцов в капсуле с экспериментальными данными показало, что модель позволяет получить адекватные результаты (рис.8).



Рис. 7. Сравнение результатов математического моделирования процесса осадки с результатами эксперимента. (а, б – при толщине стенки капсулы 2 мм; в, г – 5 мм)

Таким образом, под действием пластической деформации оболочки произошло уплотнение заготовки за счет дополнительного воздействия гидростатической составляющей тензора напряжений в порошковой заготовке. Как следует из рис. 7, результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. Различие средней плотности между практикой и моделированием составляет ~1%. Это доказывает адекватность разработанных компьютерных моделей и возможность их использования при моделировании процессов осадки, а также более сложных процессов деформирования, в которых относительная плотность изменяется несущественно.

4. Компьютерное моделирование и экспериментальные исследования процесса равноканального углового прессования порошкового материала в оболочке

Моделирование осуществлялось в программном пакете ABAQUS с адаптированной подпрограммой, разработанной нами [8].

Попытка проведения РКУ прессования порошкового материала без капсулы не приводит к хорошим результатам. Результаты моделирования показали наличие зоны разрыхления на верхней кромке заготовки (рис. 8).



Рис. 8. Распределение плотности в продольном сечении заготовки при РКУ прессовании без капсулы (зона разрыхления - черная)

Полученные результаты предварительного анализа позволили сделать вывод 0 необходимости применения капсул для компактирования порошковых материалов методом РКУ прессования, которые предохраняют прессуемый порошок от негативных внешних воздействий, в первую очередь от растягивающих напряжений по верхней стенке канала. Геометрия и определены на размеры капсулы были основании предварительных исследований, то есть минимальная толщина стенки капсулы должна быть больше высоты зоны разрыхления порошковой заготовки.

Результаты моделирования процесса РКУ прессования порошкового материала в капсуле показали, что в отсутствии подпора со стороны

выходного канала заготовка начинает терять устойчивость (рис. 9). После РКУ прессования не удалось достигнуть компактного состояния заготовки (рис. 10).



Рис. 9. Изгиб заготовки при деформировании в канале и потеря устойчивости.



Рис. 10. Распределение плотности в продольном сечении заготовки при РКУ прессовании без подпора со стороны выходного канала

Таким образом, для реализации процесса без потери устойчивости и обеспечения получения заготовки компактного состояния необходим подпор со стороны выходного канала, который можно создать с помощью предварительного продавливания сплошной заготовки. На рис. 11 представлено модельное изменение плотности порошковой заготовки в процессе РКУП.



Рис. 11. Распределение плотности в продольном сечении заготовки при РКУ прессовании с подпором со стороны выходного канала: а-порошковая заготовка начала выходить в очаг деформации; б- уплотнение порошковой заготовки в результате воздействия сдвиговых деформаций

Натурный эксперимент проводился на гидравлическом прессе ПСУ-125. В процессе эксперимента последняя капсула с порошком продавливалась не полностью, после чего матрица разбиралась, исследовалась микроструктура оставшегося образца. На рис. 12 представлено сравнение результатов математического моделирования с результатом натурного эксперимента, а на рис 13 представлена микроструктура порошковой различной части заготовки, полученной в результате процесса РКУ прессования [9]. Полученные результаты эксперимента хорошо согласуются с результатами математического моделирования.



Рис. 12. Сравнение результатов математического моделирования процесса РКУ прессования (а) с результатами эксперимента (б).



# 5. Компьютерное моделирование и экспериментальные исследования процесса горячей экструзии порошка в оболочке

Моделирование осуществлялось в программном пакете ABAQUS версии 16.4. Модель порошкового материала реализована встроенной реологической моделью Друкера-Прагера с внедрением разработанной нами подпрограммой [8]. На рис. 14 представлена схема процесса экструзии в капсуле с построением сетки конечных элементов, при этом конечные элементы порошковой заготовки показаны зеленным цветом, а элементы металлической оболочки – синим.



Трение между капсулой с заготовкой и инструментом задавалось по Кулону; коэффициент трения принят µ = 0.1.

Результаты математического моделирования показали, что величина вытяжки λ=4 обеспечивает получение из порошкового материала САП-1

прутков компактного состояния (рис. 15). При этом следует отметить, что в осевой части порошковой заготовки у вариантов экструзии с углами  $2\alpha = 60^{\circ}$  и 90° наблюдается некоторая зона пониженной плотности (менее 0.975). Эта зона существует до момента формования конечных прутков, что может служить доказательством недостаточности четырехкратной вытяжки для этих углов. Напротив, увеличение угла  $2\alpha$  до 150° не приводит к качественному улучшению условий уплотненяемости материала, а лишь приводит к появлению наплывов оболочки из-за повышенных сил трения (рис. 16). Самые положительные результаты наблюдались при моделировании процесса экструзии в матрицу с углом конусности  $2\alpha=120^{\circ}$ .



Рис. 15. Заключительная стадия экструзии заготовок: a) 2α=150°, б) 2α=120°, в) 2α=90°, г) 2α=60°



```
Рис. 16. Появление наплывов у варианта с углом 2\alpha = 150^{\circ}
```

Исследуя влияния параметров капсулы на процесс горячей экструзии порошковых заготовок методами математического моделирования, установлено, что в условиях плотного прилегания капсулы с порошковым материалом к боковой поверхности матрицы, существенное влияние на процесс оказывает толщина донышка. Капсула с тонким донышком (1-2мм) дает недостаточный подпор для полного компактирования порошкового материала. Использование капсулы со сравнительно толстым донышком (5мм и более) приводит к появлению существенной разнотолщинности оболочки полученного прутка после экструзии (рис. 17).



Рис. 17. Разнотолщинность оболочки: а – при толщине донышка 5 мм; б – при толщине донышка 3 мм

Более существенное влияние на процесс экструзии оказывает предел текучести материала капсулы. Для обеспечения получения прутков с плотностью компактного материала при минимальном необходимом усилии пресса рекомендавано использовать в качестве капсулы материалы с пределами текучести в интервале значений от  $0.75\sigma_s$  до  $1.5\sigma_s$ . Использование материала со значительно меньшим пределом текучести приводит к нарущению сплошности капсулы, и разуплотнению порошкового материала (рис. 18). Использование материала с большим пределом текучести вызывает

образование разнотолшинности капсулы и увеличение необходимого усилия пресса (рис. 19).



Рис. 18. Утончение и нарушение сплошности капсулы из материала с пределом текучести 0.5σ<sub>s</sub> (область разуплотнения – синяя)



Рис. 19. Разнотолшинность капсулы при использовании материала со пределом текучести  $\sigma_s^{\kappa an} = 2\sigma_s$ 

На основе результатов математического моделирования процесса горячей экструзии были выбраны параметры оснастки и капсулы для проведения натурного эксперимента. На рис. 20 представлены заготовка после экструзии и микроструктура порошковой части в очаге деформации. Натурный эксперимент проводился на гидравлическом прессе ПСУ-125.



Рис. 20. Результаты проведения горячей экструзии: а – общий вид заготовки после экструзии; б – микроструктура порошковой части полученного образца

#### 6. Выводы

На основе моделирования процессов деформации и экспериментального исследования разработана расчетно-экспериментальная методика определения реологических характеристик порошкового материала; разработаны практические рекомендации по осуществлению технологических процессов получения заготовок из дисперсно-упрочненных порошковых материалов на основе алюминия методами интенсивной пластической деформации. Показано положительное влияние применения контейнера в процессах уплотнения и деформации подобных материалов.

#### Литературы

1. A.I. Rudskoy, Theory and modeling of deformation processes of powder and porous materials (Science, St. Petersburg, 2012). (In Russian).

 Цеменко В.Н. Деформирование порошковых сред /В.Н. Цеменко – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2001. – 104 с.

 Друянов Б.А. Прикладная теория пластичности пористых тел. М.: Машиностроение, 1989, 165 с.

4. Рудской А.И., Рыбин Ю.И., Цеменко В.Н. Теория и моделирование процессов деформирования порошковых и пористых материалов. СПб.: «Наука», 2012, 415 с.

Л. Ф. Мондольфс. Структура и свойства алюминиевых сплавов/ Л.
Ф. Мондольфс. – М.: Металлургия, 1979, 640с.

Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ. Изд.
Пер. с англ. /под ред. Хэтча Дж. Е. – М.: Металлургия, 1989, 422 с.

Металлические порошки и порошковые материалы: справочник
/Б.Н. Бавич, Е.В. Вершинина, В.А. Глебов и др.; под ред. Ю.В. Левинского. –
М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 520с.

8. Фук Д.В., Цеменко В.Н., Ганин С.В. Моделирование и исследование процесса уплотнения порошковых материалов с

использованием программного пакета ABAQUS. Научно-технические ведомости СПбПУ. – 2016. - №1. – с.100-110.

9. Рудской А.И., Цеменко В.Н., Ганин С.В. Исследование процессов уплотнения и деформирования порошкового композиционного материала системы алюминий - редкоземельные элементы/ Металловедение и термическая обработка металлов – Изд-во: ООО "Фолиум" (Москва), 2014 г. – 25-31с.

#### УДК 533.9.036:546.96:544.032.5/023.22

# ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ РУТЕНИЯ, ОСАЖДЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ.

А.Н. Шатохин, М.М. Абдуллаев, А.В. Егоров, К.И. Маслаков, Ф.Н. Путилин

Анатолий Николаевич Шатохин, к.х.н., с.н.с. каф. лазерной химии, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, Москва, shatokhin@laser.chem.msu.ru.

Мирза Мирфазиль оглу Абдуллаев, магистр нефтехимии, каф. нефтехимии, Бакинский филиал МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Азербайджан, Баку, <u>mirza.abdullayev@hotmail.com</u>.

Александр Владимирович Егоров, к.ф.-м..н., с.н.с., каф. физической химии, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, Москва, egorov@kge.msu.ru.

Кирилл Игоревич Маслаков, к.ф.-м..н., с.н.с., каф. физической химии, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, Москва, nonvitas@gmail.com.

Феликс Никифорович Путилин, к.х.н., доц., зав. лаб. лазерного синтеза, каф. лазерной химии, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, Москва, <u>felix\_p@laser.chem.msu.ru</u>.

Рутений широко используются в качестве активного компонента катализаторов в различных промышленных химических реакциях. Для производства катализаторов применяются разные виды материалов - носителей активных компонентов - в частности, углеродные волокна - вследствие превосходящих другие материалы по стабильности структурных, адсорбционных, электронных, механических и термических свойств.

В наших исследованиях осаждение на углеродные волокна рутения проводилось новыми методами импульсной лазерной абляции-осаждения с изменением зарядового состава И структуры лазерной плазмы В электрических, электромагнитных полях, без изменения параметров излучения KrF- лазера на Ru мишени, синтезированы наночастицы рутения и его оксидов. Кристаллическая структура и средний размер их агломератов до 15 нм. По результатам рентгеновской могут изменяться от 1 фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) химическое состояния рутения может изменяться от Ru0 до Ru+n ( $2 \le n \le 6$ ).

Сравнение фазового и элементного состава каталитически активных материалов синтезированных методами лазерной абляции-осаждения рутения на углеродных волокнах в электрических полях проведенные методами РФЭС и ПЭМВР показывает существенные различия как в составе, так и концентрации элементов. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, высокого разрешения ПЭМВР) показало, что Ru, RuOx наночастицы являются нанокристаллитами и средний размер их агломератов – нанодоменов («нанохлопьев») может изменяться от 1 до 15 нанометров. Кроме того, адгезия наночастиц содержащих рутений с углеродными волокнами, как следует из анализа данных ПЭМВР, также зависит от структуры лазерной плазмы, что, возможно, оказывает более

существенное влияние на каталитическую активность в проведенных реакциях гидрирования гидрохинона и резорцина, чем изменения степени кристалличности рутения и его оксидов в синтезированных материалах.

Ключевые слова: импульсная лазерная абляция-осаждение (ИЛА-ИЛО), лазерная плазма, изменение структуры и зарядового состава, наночастицы, нанодомены, рутений, оксиды рутения, углеродные волокна, каталитическая активность, гидрохинон, резорцин, гидрирование.

Наноматериалы с новыми физико-химическими свойствами широко используются в различных областях медицины, биологии, биохимии, катализа и др. Развитие нанотехнологий требует глубокого понимания физики и химии процессов синтеза наноматериалов, поскольку эти процессы влияют на размеры, кристалличность, химическое состояние поверхности частиц, и, следовательно, на их активность в различных реакциях.

Рутений широко используются в качестве активного компонента катализаторов в различных промышленных химических реакциях. Для производства катализаторов применяются разные виды материалов - носителей активных компонентов - в частности, углеродные волокна - вследствие превосходящих другие материалы по стабильности структурных, адсорбционных, электронных, механических и термических свойств.

Методы импульсной лазерной абляции-осаждения (ИЛА-ИЛО) в технологических аспектах синтеза наноматериалов имеют важные преимущества по сравнению с традиционными методами в высокой степени чистоты, точном контроле концентрации осажденных частиц и более широком диапазоне исходных веществ, поскольку материалы мишеней для лазерной абляции могут как изменяться, так и комбинироваться. Принято считать, что главными параметрами процесса, влияющими на размеры И состав синтезированных наночастиц являются свойства лазерного излучения (интенсивность, длительность и скважность импульсов, длина волны), свойства подвергнутых абляции материалов (коэффициент поглощения,

температуры плавления и испарения, химические свойства) и свойства окружающей среды (вакуум, газовая атмосфера, жидкость) [1,2].

Разрабатываемые в лаборатории лазерного синтеза кафедры лазерной химии новые методы импульсной лазерной абляции-осаждения с управлением зарядовым составом и структурой лазерной плазмы в неоднородных электрических, магнитных, электромагнитных полях [3-15], в отличие от ставших уже классическими методами ИЛА-ИЛО [1,2], позволяют наносить сверхмалые количества металла на подложки различной структуры, состава и морфологии, в том числе – порошковые и наноматериалы [6], создавать полиметаллические катализаторы [13], контролировать размеры, форму, кристалличность, поверхностную концентрацию осаждаемых частиц, степень их окисления, существенно увеличивать площадь однородного осаждения [3-5,13-15].

Лазерная абляция - осаждение рутения на углеродные волокна проводилось на установке [3-15], упрощенная схема которой приводилась в указанных работах.

Источник лазерного излучения - эксимерный КгF лазер СL7020 (ЦФП ИОФ РАН, г.Троицк), длина волны 248 нм, длительность импульса ~20 нс. Энергия импульса 50 мДж, частота повторения 20 Гц, количество импульсов во всех экспериментах было одинаковым - 8000имп. Для лазерной абляции использовалась мишень из рутения степени чистоты 0,9999, диаметром 10 и толщиной 4мм, которая при осаждении вращалась в вакуумной камере микроэлектродвигателем со скоростью ~1215 об/мин, скорость вращения стробоскопически синхронизировалась с частотой генерации лазерных импульсов во избежание абляции из одной и той же области мишени последовательно повторяющимися импульсами. Площадь абляционного эрозионного пятна на мишени составляла ~2мм2. Для управления структурой и зарядовым составом лазерной плазмы применялись помещенные вне зоны разлета плазмы диафрагмы, потенциал которых во время плазменного

импульса поддерживался либо постоянным (U=0B; +42B; -32B), либо переменным (f=8МГц, U=7B).

Для контроля изменения зарядового состава и структуры плазмы проводилась запись сигналов с зонда, расположенного вблизи подложки вне зоны осаждения металла многоканальным цифровым компьютерным осциллографом PicoScope6. Вакуумная камера до начала экспериментов откачивалась до минимально возможного для данной установки давления ~10-3 Па.

Подготовка углеродных материалов к осаждению металлов подробно описана в работах [5-7,13-15]. В данных экспериментах углеродные ткани обезгаживались прогревом в вакуумной камере при температуре ~3000С в течение 1часа, последующее осаждение рутения проводилось только с одной стороны.

Количественное определение рутения в синтезированных образцах было выполнено методами спектрофотомерии на приборе "Agilent UV-Vis. 8453" [16]. Углеродные материалы после осаждения рутения исследовались на РФЭ – спектрометре Kratos Axis Ultra DLD. Образцы углеродной ткани размещались в камере спектрометра на проводящем скотче, съемка проводилась без нейтрализатора электростатической зарядки, поскольку все образцы проводящие.

Кристаллическая структура, элементный и фазовый состав осажденных на углеродные волокна ткани наночастиц исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения – ПЭМ ВР, энергодисперсионного анализа и дифракции электронов на микроскопе JEM-2100F.

Под действием лазерного излучения с интенсивностью выше порога абляции на поверхность рутениевой мишени в вакууме образуется плазменный факел сложной структуры. Во временном масштабе при традиционном методе лазерной абляции без диафрагм (№1Rufp), и лазерной абляция с диафрагмой при нулевом потенциале (№2RuD0), как и в ранее

проводившихся зондовых исследованиях лазерной плазмы палладия и платины [3,4,8-11], лазерная плазма рутения - квазинейтральная плазма с практически скомпенсированными потоками заряженных частиц. Положительным потенциалом большая часть электронов режектируются из плазмы (№3RuD42); при отрицательном – внедряется в ее внутренние области из внешних (№4 RuD-32). Радиочастотное возбуждение плазмы (№5 RuRF) приводит к значительному увеличению длительности эмиссии заряженных частиц плазмы (до ~100мкс по сравнению с 5-15мкс для №№1-4) за счет ударной ионизации возбужденных и нейтральных атомов рутения более подвижными электронами плазмы в переменном электрическом поле и "перемешиванию" заряженных компонент плазмы по сравнению с плазмой при нулевом, отрицательном, положительном потенциалах.

В обзорных РФЭС спектрах исследованных образцов в основном наблюдаются линии углерода, рутения, кислорода и небольшое содержание примеси кальция [17]. Концентрации основных элементов, рассчитанные по спектрам высокого разрешения, приведены в табл. 1. В таблице 2 приведены расчеты % долей рутения, отвечающие различным валентным состояниям, по результатам деконволюции спектров рутения на компоненты. Для рутения использовались асимметричные компоненты, форма которых была подобрана по спектру чистого металлического рутения.

Таблица 1. Концентрации элементов на поверхности исследованных образцов по данным РФЭС (ат. %).

Таблица 2. Доли рутения в различных состояниях на поверхности исследованных образцов по данным РФЭС (%). В скобках указаны энергии связи Ru3d5/2-электронов (эВ).

Образец	Ο	Ru	С	Образец	Ru <sub>met</sub> (280.0)	RuO <sub>2</sub> (281.0)	RuO <sub>3</sub> (282.6)
№1 Ru fp	17.14	1.71	81.15	№1 Ru fp	67	22	11

№2 Ru D0	15.33	9.34	75.33	№2 Ru D0	82	14	4
№3Ru D+42	10.92	13.23	75.85	№3Ru D+42	89	9	2
№4 Ru D-32	14.33	7.87	77.80	№4 Ru D-32	84	12	4
№5 Ru DRF	18.83	13.7	67.47	№5 Ru DRF	86	9	5

Сравнение фазового и элементного состава каталитически активных материалов синтезированных методами лазерной абляции-осаждения рутения на углеродные ткани в электрических полях проведенные методами РФЭС и ПЭМВР показывает существенные различия, как в составе, так И концентрации элементов. Так, по результатам энергодисперсионного анализа и дифракционных исследований ПЭМВР, кроме рутения, углерода, кислорода, регистрируемых также и методами РФЭС, в образцах присутствуют такие элементы как кальций, калий, алюминий, кремний, сера, железо, причем концентрация кальция для некоторых исследованных в ПЭМВР участков образцов превышает концентрацию осажденного рутения, тогда как РФЭС регистрирует только следовые концентрации кальция [17]. Эти различия, вопервых, связаны с различиями в подготовке проб для РФЭС и ПЭМВР исследований – если для РФЭС исследований из синтезированных материалов вырезались образцы углеродной ткани размером ~ 1x1см2 с осажденным рутением, то для ПЭМВР частицы с поверхности углеродной ткани переносились контактным способом на эталонную предметную сетку из меди с графитовым покрытием, при этом, очевидно, что количество переносимых частиц зависит не столько от их истинной концентрации на поверхности ткани, сколько от их адгезии (сцепления) с ее поверхностью. Из этого можно сделать вывод о том, что, кроме рутения, углерода, кислорода, другие элементы регистрируемые методами энергодисперсионнго анализа частиц в ПЭМВР, являются случайным образом распределенными технологическими примесями с малой адгезией к поверхности углеродных тканей. Кроме того, адгезия наночастиц содержащих рутений и его 4-хвалентный оксид, как

следует из анализа данных ПЭМВР для всех образцов, зависит от структуры лазерной плазмы, изменяемой электрическим потенциалом диафрагм. Например, относительное количество наночастиц содержащих рутений на единицу поверхности эталонной предметной сетки для образца №4RuD-32 (отрицательный потенциал диафрагмы) меньше, чем для образцов №№1,2,3,5, тогда как по данным РФЭС, поверхностная концентрация рутения для образцов №№2-5 по порядку величин примерно одинакова (Табл.1), что может свидетельствовать о большей степени адгезии к поверхности углеродных волокон наночастиц осажденного при отрицательном потенциале диафрагм рутения (для обр.№1 поверхностная концентрация меньше в связи с большей пространственной неоднородностью осаждения металлов в традиционном методе лазерной абляции [1-4,10,11].

Наночастицы Ru, RuO<sub>2</sub> регистрируемые методами ПЭМВР для исследованных образцов представляют собой пленочные нанодоменные структуры, в англоязычной научной литературе именуемые nanoflake, nanoflake films, nanoflake arrays – т.н. «нанохлопья» - металлоксидные структуры которых обладают уникальными электрофизическими свойствами, в частности, в области ионной проводимости и зарядовой емкости [18,19]. Таким образом, при диспергировании углеродной ткани с осажденным рутением в шаровой мельнице для проведения каталитических экспериментов большая часть нанодоменных пленочных структур образцов №№1,2,3,5 в результате меньшей степени адгезии отслаивается от углеродных волокон носителя, а для образца №4 – остается на его поверхности, при этом площадь поверхности металла - катализатора непосредственно контактирующая с гидрируемыми субстратами – гидрохиноном, резорцином и водородом для образцов №№1,2,3,5 становится больше, чем для образца №4, что является возможной причиной снижения его каталитической активности в сравнении с образцами №№1,2,3,5 [17].

Изменения электрофизических свойств, связанные с каталитически обусловленными газофазными реакциями восстановления водородом -

окисления кислородом пленок диоксида олова поверхностно легированных лазерной плазмой палладия или платины различной структуры при одинаковой концентрации металлов-катализаторов отмечались также в работах [3,4,10,11] – при отрицательном потенциале диафрагм изменения практически отсутствовали, что также было связано с различиями в распределении платины или палладия на неоднородной поверхности пленок.

#### Список литературы

1. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials. Edited by Robert Eason. John Wiley & Sons, Inc. (2007)

 Lin Li, Minghui Hong, Michael Schmidt, Minlin Zhong, Ajay Malshe, Bert Huis in'tVeld, Volodymyr Kovalenko. Laser nano-manufacturing – State of the art and challenges. CIRP Annals- Manufacturing Technology, V.60, I.2, p. 735-755 (2011)
Шатохин А.Н. Лазерный синтез газочувствительных пленок на основе SnO2. Диссерт. на соиск. Уч. степ. к.х.н., хим. ф-т МГУ имени М.В.Ломоносова, (2007)

4. Анатолий Шатохин. Лазерный синтез сенсорных пленок на основе диоксида олова. Lambert Academic Publishing, Germany, ISBN 978-3-8465-1285-2, 131 с. (2012)

5. E.A. Karakhanov, I.A. Aksenov, S.V. Kardashev, A.L.Maksimov, F.N. Putilin, A.N. Shatokhin, S.V. Savilov. Ultra-low palladium catalysts for phenylacetylene semihydrogenation: Synthesis by modified pulsed laser ablation-deposition. Applied Catalysis A, General (2013), Volumes 464–465, 15 August 2013, pp. 253–260.

6. Шатохин А.Н., Пеков С.И., Путилин Ф.Н., Максимов А.Л. Получение мелкодисперсных палладиевых катализаторов гидрирования методом импульсного лазерного испарения. II Международная конференция по химии и химической технологии, Тезисы докладов, Р.5.15, Ереван, 2010.

7. Аксенов И.А., Абрамовская Е.А., Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Максимов А.Л. Катализаторы гидрирования непредельных соединений, полученные методом лазерной абляции на углеродных носителях. Российский конгресс по

катализу «РОСКАТАЛИЗ», 3-7 октября 2011г., Сб.тезисов, Т. 2, с. 119, Новосибирск-2011.

8. Шатохин А.Н., Кудряшов С.И., Сафонова О.В., Гаськов А.М., Демидов А.В. Легирование палладием поликристаллических пленок SnO2 методом лазерной абляции. Химия Высоких Энергий, т.34, №3,с.219-225 (2000)

9. Шатохин А.Н., Демидов А.В., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Исследование характеристик плазмы палладия и платины для легирования поликристаллических пленок методом лазерной абляции. Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия, Т.42, №3, с.167171, (2001)

10. А.Н. Шатохин, Ф.Н. Путилин, А.С. Рыжиков, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. Влияние условий лазерного синтеза на физико-химические свойства металлоксидных нанокристаллических пленок. Научная конференция Ломоносовские чтения. Секция «Химия», 20-21 апреля 2005г. Химический факультет МГУ. Тезисы докладов. С.11, Москва 2005.

 Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Исследования энергетических характеристик и кинетики осаждения металлов из вакуумной лазерной плазмы на диэлектрические подложки. Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия, Т.48, №4, с.271-276, 2007.

12. A.N. Shatokhin, F.N. Putilin, M.N. Rumyantseva, A.M. Gas'kov. Hydrogen Gas Sensitivity of Thin Films of Tin Oxide Surface Doped By Platinum Laser Plasma of Different Structure and Charge Composition. Moscow University Chemistry Bulletin, 2009, Vol. 64, No. 6, pp. 378–381. © Allerton Press, Inc., 2009.

13. Anatoly N. Shatokhin, Gennady E. Em and Felix N.Putilin. XPS, TEM study Pd, Pd-Ag nanoparticles supported on carbon substrates. Abstracts of 4th International Conference on Drug Discovery and Therapy (4th ICDDT 2012), February 12-15, 2012, Dubai, UAE. Bentham Science, Current Medicinal Chemistry, 2012, p.183-184.

14. А.Н. Шатохин, Г.Э. Ем, Ф.Н. Путилин. РФЭС, ПЭМ – исследования наночастиц Pd осажденных на углеродные волокна методами лазерной абляции в неоднородных электрических полях. Труды международной

научно-технической конференции Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12):.- СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та. 2012, сс.586-591.

15. А.Н. Шатохин, А.В. Егоров, К.И. Маслаков, Ф.Н. Путилин. Исследования кристаллических структур и химического состояния наночастиц Pd, PdOx осажденных на углеродные волокна методами лазерной абляции в электрических полях. Труды международной научно-технической конференции Нанотехнологии функциональных материалов (HФM'14):.-СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та. 2014, сс.403-408

16. Т.Д. Автократова. Аналитическая химия рутения. Серия: Аналитическая химия элементов. Изд. АН СССР, Москва, 1962.

17. М.М. Абдуллаев. Катализаторы гидрирования на основе наночастиц Ru, синтезированные методом лазерной абляции в электрических полях. Диссертация на соискание степени магистра по направлению «020100.68-Химия», научн. рук. Шатохин А.Н., Хим. ф-т МГУ имени М.В.Ломоносова, Бакинский филиал, 2015.

18.Zhang Yong Qi, Xia Xin Hui, Kang Jing & Tu JiangPing. Hydrothermal synthesized porous Co(OH)2 nanoflake film for supercapacitor application. Chines Science Bulletin, Special Issue: New Energy Materials, November 2012, Vol.57, No.32, pp, 4215-4219

19.Yu-Ju Chiang and Fu-Ming Pan. PdO Nanoflake Thin Films for CO Gas Sensing at Low Temperatures. J. Phys. Chem. C, 2013,117, pp.15593-156012.
#### РАЗВИТИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ВЫСОКОИНДУКЦИОННЫХ МАГНИТНОМЯГКИХ ПЛЁНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ FE ЗА СЧЁТ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ И ДИСПЕРСНОГО УПРОЧНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНЫМИ ФАЗАМИ ВНЕДРЕНИЯ.

Шефтель Е.Н.

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

В конце 90-х гг. прошлого столетия в международном научном и техническом сообществе области происходят революционные изменения В информационных технологий и, в частности, в области записи, передачи и хранении информации на магнитных носителях, расширяется диапазон функциональности магнитной микроэлектроники, большое внимание уделяется проблеме миниатюризации устройств – всё это приводит к необходимости разрабатывать новые магнитные материалы с комплексом свойств, обеспечивающих требования развивающейся микроэлектроники. Откликом на эти тенденции, было активное проведение экспериментов по созданию нанокристаллических магнитомягких сплавов, получаемых в тонких сечениях.

В докладе представлена ситуация на рынке магнитомягких материалов, сложившаяся в мире к 90-м г.г. прошлого столетия и, практически, существующая до настоящего времени. Рекордсменами по комплексу свойств среди представленных материалов являлись до настоящего времени нанокристаллические сплавы FINEMET, NANOPERM, HITPERM со структурой, формирующейся при отжиге быстро закристаллизованных из расплава лент толщиной 10- 50мкм.

Однако, свойства этих сплавов уже не удовлетворяют сегодняшним требованиям микроэлектроники. Требуются тонкие плёнки, получаемые планарными технологиями, необходимы, по сравнению с ленточными сплавами, более высокая индукция насыщения, способность сохранять высокий уровень магнитномягких свойств на частотах магнитных полей ГГц интервала, термическая стабильность до более высоких температур.

Обеспечить такие свойства могут плёнки на основе высокоиндукционного ферромагнитного металла или сплава за счёт формирования в плёнках наноразмерной структуры и дисперсного упрочнения ферромагнитной фазы наиболее твёрдыми и тугоплавкими фазами внедрения (кабиды, нитриды, бориды металлов IV группы Периодической системы).

Изложен физико-химический подход целенаправленного выбора составов сплавов и способ получения плёнок таких составов, в которых формируется нанокристаллическая структура, представленная ферромагнитной фазой с включениями немагнитной твёрдой фазфы внедрения.

На примере плёнок системы Fe-Zr-N, полученных магнетронном напылением, рассматриваются условия формирования подобного фазово-структурного состояния.

В контексте кратким изложением физических основ супер с ферромагнитных магнитномягкости нанокристаллических материалов количественной оценки магнитной структуры и рассмотрены результаты магнитных свойств исследованных плёнок Fe-Zr-N и их взаимосвязь с фазовоструктурным состоянием.

Рассматриваются результаты исследований механических свойств плёнок, выполненных методом наноидентирования (метод Оливера-Фарра). Уровень механических свойств плёнок в различном фазово-структурном состоянии определяется сочетанием ИЛИ конкуренцией факторов таких как (закон Холла-Петча) твёрдорастворное упрочнение размер зерна И

ферромагнитной фазы, величина микродеформации в зерне этой фазы, а также величина макронапряжений в плёнке.

Полученные результаты обсуждаются с термодинамических, кинетических и структурных подходов с учетом современных физических представлений об особенностях нанокристаллического состояния.

## УДК 620.16:620.186 МНОГОУРОВНЕВАЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ АЛМАЗ-МАТРИЦА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АЛМАЗНО-АБРАЗИВНЫХ КОМПОЗИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛИЗАЦИИ И ПРОПИТКИ

С.П. Яковлева, П.П. Шарин, Г.Г. Винокуров, В.Е. Гоголев Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск, Россия

Как известно, свойства композиционных материалов в значительной степени зависят от свойств границы наполнитель-матрица, что определяет актуальность изучения феноменологии межфазного взаимодействия И этих областей, в том числе для разработки формирования структуры высокостойких алмазно-абразивных композитов инструментального назначения. Эффективным путем повышения адгезии алмазных частиц к матрице является металлизация их поверхности. Цель работы – выявление структурно-фазовых особенностей тонкого переходного слоя на границе раздела между природным алмазом И твердосплавной матрицей. обеспечившего высокий уровень алмазоудержания в композитах, полученных по оригинальной технологии спекания с термодиффузионной металлизацией самодозируемой капиллярной инфильтрацией алмазных частиш И легкоплавкого металла [1]. Стойкость инструментов из разработанных композитов многократно превысила стандартные требования (при обработке

гранита более чем в 20 раз). Исследования с применением методов РЭМ, рентгеноструктурного фазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, атомно-силовой микроскопии выявили формирование (в результате термохимического травления металлическим расплавом на начальных стадиях спекания) развитой наносубмикронной шероховатости поверхности алмаза, образование на ней металлокарбидного покрытия островкового плотное заполнение имеющихся типа, промежутков нанотолщинными прослойками металла-инфильтрата. Свободный углерод (графит) обнаружился в небольших количествах в виде отдельных включений микронной Многоуровневая размерности. иерархия высокоструктурированных морфологических форм элементов переходного слоя и отсутствие несплошностей на границе контакта алмаз-матрица обеспечили рост алмазоудержания и высокий ресурс экспериментальных композитов.

 Шарин П.П., Лебедев М.П., ГоголевВ.Е., Ноговицын Р.Г., Слободчиков П.А. Способ изготовления алмазных инструментов. – Патент РФ № 247455. – Опубл. 10.04.13.

#### РАЗДЕЛ 4

#### Нанобиотехнологии функциональных материалов

#### УДК 615.46

**Дударева Олеся Александровна**, к.т.н. доцент кафедры «Физическое материаловедение и биомедицинская инженерия» СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, РФ

**Лясникова Александра Владимировна**, д.т.н. зав. кафедрой «Физическое материаловедение и биомедицинская инженерия» СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, РФ

**Маркелова Ольга Анатольевна**, ассистент кафедры «Физическое материаловедение и биомедицинская инженерия» СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, РФ

**Лясников Владимир Николаевич**, д.т.н. профессор кафедры «Физическое материаловедение и биомедицинская инженерия» СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, РФ

**Гришина Ирина Петровна**, к.т.н. доцент кафедры «Физическое материаловедение и биомедицинская инженерия» СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, РФ

Лепилин Александр Викторович, д.м.н., профессор, зав. кафедрой стоматологии хирургической и челюстно-лицевой хирургии СГМУ им. В.И. Разумовского, г. Саратов, РФ Пичхидзе Сергей Яковлевич, д.т.н. профессор кафедры «Физическое материаловедение и биомедицинская инженерия» СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, РФ

#### БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ

Дударева О. А., Лясникова А. В., Маркелова О. А., Лясников В. Н, Гришина И. П., Лепилин А. В., Пичхидзе С. Я.

Аннотация: Фосфаты кальция являются основными составляющими элементами кости и находят широкое применение в качестве материалов для регенерации костной ткани, а также изготовления внутрикостных имплантатов, применяемых в ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и других областях. В статье показана методика получения порошков магний- и цинкзамещенных трикальцийфосфатов. Выбор в качестве замещающих элементов магния и цинка основан на том, что магний в виде примесных элементов присутствует в костной ткани, дентине и эмали, а цинксодержащие фосфаты обладают выраженной антимикробной активностью, что может благотворно сказаться на

процессах остеоинтеграции. Описаны этапы синтеза и особенности получения каждого типа порошка.

Приведены результаты ИК-спектроскопии полученных порошков, показывающие отсутствие свободной и связанной воды, а также частот колебаний *OH*-группы. Просвечивающая электронная микроскопия полученных порошков позволила выявить форму размеры отдельных частиц порошка. Порошок цинкзамещенного трикальцийфосфата представлен частицами размером до 10 мкм, а порошок магнийзамещенного трикальцийфосфата частицами до 7 мкм. В результате исследования выявлено, что полученные порошки отличаются наличием наночастиц размером 20-200 нм.

Определена удельная поверхность и объем микропор порошков. Удельная поверхность порошка магнийзамещенного трикальцийфосфата находится в пределах 1,1-1,3 м<sup>2</sup> /г, а объем микропор до 0,002 см<sup>3</sup>/г. В свою очередь удельная поверхность порошка цинкзамещенного трикальцийфосфата находится в пределах 1,9-2 м<sup>2</sup> /г, а объем микропор до см<sup>3</sup>/г.

Приведенные результаты исследования порошков замещенных трикальцийфосфатов дают возможность предполагать перспективность их применения в качестве биосовместимых плазмонапыленных покрытий внутрикостных эндопротезов.

Ключевые слова: трикальцийфосфат, магний, цинк, наноструктурированные порошки

#### **Biocompatible Nanostructured Materials Based On Substituted Tricalcium Phosphate**

**Dudareva Olesya Alexandrovna,** Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department «Physical Materials Science and Biomedical Engineering» Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Saratov, Russian Federation

Lyasnikova Alexandra Vladimirovna, Doctor of Technical Sciences, Head. chair «Physical materials science and biomedical engineering» Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Saratov, Russian Federation

**Markelova Olga Anatolievna**, assistant of the department «Physical Materials Science and Biomedical Engineering» Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Saratov, Russian Federation

**Lyasnikov Vladimir Nikolaevich**, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department «Physical materials science and biomedical engineering» Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Saratov, Russian Federation

**Grishina Irina Petrovna**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department «Physical Materials Science and Biomedical Engineering» Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Saratov, Russian Federation

Lepilin Alexander Viktorovich, Doctor of Medical Sciences, Professor, Head. the Department of Surgical Dentistry and Maxillofacial Surgery Razumovsky Saratov State Medical University, Saratov, Russian Federation

**Pichhidze Sergey Yakovlevich**, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department «Physical materials science and biomedical engineering» Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Saratov, Russian Federation

#### Abstract:

Calcium phosphates are the main components of bone elements and are widely used as materials for bone regeneration, as well as the production of intraosseous implants used in orthopedics, maxillofacial surgery and other areas. The article shows the procedure for the preparation of powders and magnesium- substituted and zinc-substituted tricalciumphosphate. The choice of the magnesium- substituted and zinc- substituted elements is based on the fact that magnesium as impurity elements are present in bone tissue, enamel and dentin, and zinc-containing phosphates have pronounced antimicrobial activity, which can beneficially affect the osseointegration process. Stages of synthesis and features of each type of produce powder.

The results obtained by IR-spectroscopy powders showing the absence of free and bound water as well as the oscillation frequency of an (OH) group. Transmission electron microscopy of the resulting powders allowed to reveal the shape of the size of individual powder particles. Zinc-substituted tricalciumphosphate powder is presented to a particle size of 10 microns, and magnesium- substituted tricalciumphosphate powder particles to 7 microns. The study revealed that the obtained powders are distinguished by the size of 20-200 nm nanoparticles.

Determined surface area and micropore volume of powder. Specific surface magnesiumsubstituted tricalciumphosphate powder is in the range 1.1-1.3 m<sup>2</sup> / g and the micropore volume  $0.002 \text{ cm}^3$  / g. The specific surface area zinc-substituted tricalciumphosphate powder is in the range 1.9-2 m<sup>2</sup> / g and the micropore volume reaches  $0.003 \text{ cm}^3$  / g.

These findings powders substituted tricalciumphosphate was allowed to assume the prospect of their use as biocompatible coatings plasma-spraying intraosseous implants.

Keywords: tricalcium phosphate, magnesium, zinc, nanostructured powders

Известно, что керамика на основе трикальцийфосфата является биосовместимой, остеокондуктивной, безопасной и резорбируется с

замещением на костную ткань [1]. Авторами разработана методика модификации порошков трикальцийфосфатов за счет замещения такими металлами, как магний (Mg-TKФ) и цинк (Zn-TKФ). Выбор магния и цинка основан на том, что Mg<sup>2+</sup> в виде примесных элементов присутствует в костной ткани, дентине и эмали, а цинксодержащие фосфаты обладают выраженной антимикробной активностью [2, 3], что может благотворно сказаться на процессах остеоинтеграции.

Синтез порошка Mg-TKΦ включает несколько этапов: 1) синтез β-TKΦ по стандартным методикам [2, 4], 2) синтез ПФМ, 3) синтез Mg-TKΦ. Синтез Zn-TKΦ проводится из растворов при pH на уровне 7.

Инфракрасный спектр нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) был получен с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 в интервале волновых чисел 500...4000 сm<sup>-1</sup>. ИК-спектр Mg-TКФ представлен интенсивной полосой валентных колебаний группы PO<sub>4</sub> при 1100 см<sup>-1</sup>, а так же полосами антисимметричных и симметричных валентных колебаний группы P-O-P при 975 и 739 см<sup>-1</sup>. ИК-спектр порошка Zn-TКФ полностью соответствует структуре соединения в форме  $Ca_{3-x}Zn_x(PO_4)_2$ , наблюдается отсутствие свободной и связанной воды, а также частот колебаний *OH*-группы.

Определение удельной поверхности ( $S_{yo}$ ) и объема микропор порошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ на приборе NOVA2000e. Результаты исследования показали, что  $S_{ya}$  порошка Mg-TKФ находится в пределах 1,1-1,3 м<sup>2</sup> /г, а объем микропор 0,001-0,002 см<sup>3</sup>/г,  $S_{ya}$  порошка Zg-TKФ находится в пределах 1,9-2 м<sup>2</sup> /г, а объем микропор 0,002-0,003 см<sup>3</sup>/г.

Результаты исследования порошков с применением просвечивающей электронной микроскопии на спектрофотометре Dual Atomizer Zeeman AA iCE 3500 показали, что порошок Zn-TKФ представляет собой частицы правильной формы с плоскими гранями размером 2-10 мкм, образующим агломераты, на поверхности кристаллов присутствуют микропоры, так же

обнаружено наличие наночастиц размером 2-100 нм. Порошок Mg-TKФ представлен наночастицами округлой вытянутой формы с размером от 20 до 200 нм, которые образуют крупные агломераты в виде прямоугольников с неровными краями размером 7 мкм и более.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности синтеза наноструктурированных порошков Mg-TKФ и Zn-TKФ с подтвержденным наличием наночастиц размером 20-200 нм. Дальнейшие исследования будут направлены на разработку технологии создания на основе полученных порошков биосовместимых плазмонапыленных покрытий внутрикостных эндопротезов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 16-08-01250 а, № 15-03-02767 а, № 16-33-60154 мол\_а\_дк и стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-289.2015.4.

#### Список литературы:

1. Kotani S., Fujita Y., Kitsugi T., et al. Bone bonding mechanism of btricalcium phosphate // Journal of Biomedical Materials Research. – 1991. –  $N_{25.} - S. 1303-1315.$ 

2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев; [отв. ред. К.А. Солнцев]; Институт физико-химических проблем керамических материалов. – М.: Наука, 2005. – 204с.

3. Фадеева И. В., Бакунова Н. В., Комлев В. С., Медвецкий Л., Фомин А. С., ГуринА. Н., Баринов С. М. Цинк- и серебросодержащие гидроксиапатиты: синтез и свойства // Докл. академии наук. – 2012. – Т. 442, № 6. – С. 780-783.

4. Синтез и исследование свойств магнезиально-брушитовых биоцементов / А.Н Артюкова, Ю.С Лукина, С.П. Сивков, Н.В Свентская //

Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXVIII.- 2014. - № 8. - С.11-14.

© Дударева О.А., Лясникова А.В., Маркелова О.А., Лясников В.Н., Гришина И.П., Лепилин А.В., Пичхидзе С.Я., 2016.

#### УДК 661.143

**Лебедев Лев Александрович,** аспирант, кафедра теоретических основ материаловедения,

факультет химии веществ и материалов,

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)Санкт-Петербург, Россия

#### РАЗРАБОТКА ПРЕПАРАТА ДЛЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДИКИ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Лебедев Л. А.

Аннотация: Фотодинамическая терапия является одной из наиболее эффективных методик для борьбы с онкологическими заболеваниями, позволяя избавляться от поражённых онкологией эпителиальных тканей, вредоносных путём разрушения клеток синглетным кислородом, генерируемым фотосенсибилизатором под действием лазерного излучения, но существует ряд недостатков. Один из них это способность бороться лишь поражениями тканей покровов, при лечении очагов с полостной С локализацией приходится прибегать к оперативному вмешательству и даже при этих условиях воздействию подвергаются только поверхностные слои обрабатываемых органов. Причина такой проблемы это используемое излучение, имеющее длину волны, лежащую в видимом диапазоне спектра, который хорошо поглощается тканями тела и в результате имеет малую проникающую способность. Решением этого недостатка стало использования композиции фотосенсибилизатора и люминофора-конвертера, способного

преобразовывать излучения с высокой проникающей способностью, такие как рентгеновское и гамма излучение, в свет с длинной волны, лежащей в области максимума поглощения фотосенсибилизатора, для обеспечения его эффективной работы. В ходе работы исследовались матрицы различного состава включая редкоземельные оксиды и ортофосфаты различного состава. Композиция на основе фосфата цинка активированного двухвалентным марганцем было проведено испытание с использованием культуры клеток фибробластов китайского хомячка V-79 и установлено, что смертность клеток повысилась более чем в 12 раз по сравнению с контрольным образцом.

Ключевые слова: Фотодинамическая терапия, рентгенолюминофор, фотосенсибилизатор, онкология, синглетный кислород

#### The development of a drug for improving photodynamic therapy

#### Lebedev Lev Alexandrovich

PhD student,

Department of Material Science, faculty of Chemistry of Substances and Materials St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia

Abstract: Photodynamic therapy is one of the most effective methods for cancer treatment. This method uses singlet oxygen generated by the photosensitizer under laser irradiation to destroy tumor cells, but there are some limits. One of them is an ability to cure only the surface located tumors, if tumors have abdominal localization, surgical intervention is needed and even under these conditions only upper layers will be treated. The reason for this issue is high absorption of laser radiation that used for activation of the photosensitizer. The solution to this is to use the composition of a photosensitizer and a phosphor-converter capable of converting radiation of high penetrating ability, such as X-ray and gamma

radiation, in light with a wavelength suitable for the photosensitizer activation to ensure its effective active oxygen generation. There were studied several phosphors based on rare earth oxide and orthophosphate host materials activated with rare-earth and transition metal ions. Composition based on zinc phosphate activated by bivalent manganese was tested on Chinese hamster V-79 fibroblast culture cells and it was established that cell death rate increased more than 12 times compared to the control sample.

**Keywords:** Photodynamic therapy, X-ray phosphor, photosensitizer, cancer, singlet oxygen

#### РАЗРАБОТКА ПРЕПАРАТА ДЛЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДИКИ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

#### <u>Лебедев Л.А.</u>, Бахметьев В.В., Сычев М.М., Абызов А.М.,

Богданов С.П., Мякин С.В.

СПбГТИ(ТУ),

e-mail: 1595lion@gmail.com

На сегодняшний день одной из немаловажных проблем является лечение онкологических заболеваний, которые ежегодно уносят миллионы человеческих жизней. Недостатком традиционных методов (хирургическое вмешательство, радиотерапия, химиотерапия и их комбинация) являются большое количество осложнений и высокий уровень смертности. Поэтому актуальным является поиск новых методов лечения онкологических заболеваний и модернизация существующих.

Целью данной работы стала модификация метода фотодинамической терапии (ФДТ). Суть метода заключается во введении в организм раствора фотосенсибилизатора – вещества, селективно накапливающегося в опухоли, и генерирующего под действием света активные формы кислорода, уничтожающие клетки опухоли. Одним из основных недостатков данной

методики является использование излучения видимой области, которое имеет малую проникающую способность и может действовать на небольшой глубине, для лечения внутренних органов прибегают к оперативному вмешательству, но опять же облучению подвергается лишь малая часть тканей, что ограничивает область применения данной методики. Для увеличения глубины воздействия препарата было решено использовать рентгеновское излучение, при этом появилась необходимость конверсии излучения в область необходимую для работы фотосенсибилизатора. Для преобразования излучения используется люминофор, технология получения которого и является результатом данного проекта.



Рис. 1. Схема модифицированного метода ФДТ.

В ходе работы была испытана эффективность биологического действия нанолюминофора Zn3(PO4)2:Mn2+ с фотосенсибилизатором на культурах клеток фибробластов китайского хомячка V-79. Установлено, что использование нанолюминофора и фотосенсибилизатора при облучении опухолевых клеток «жестким» рентгеновским излучением повышает их гибель в 12...16 раз по сравнению с контрольным образцом, что является положительным результатом.

#### УДК 676.017.67

#### СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

#### Сизова А.И.

# Самарский научно-исследовательский институт им. Академика С.П. Королева, Самара

Целью данной работы являлось изучение сорбционных, а именно – адсорбционных и десорбционных, - свойств модифицированных пленок БЦ. Изучение которых проводилось по методике Р, Ю. Митрофанова.

Адсорбционные свойства ПБЦ.

Были взяты твердая фаза – ПБЦ, а также жидкая фаза - адсорбат, представленная 3% раствором коллоидного серебра, применяемым в медицине в качестве противовоспалительного и антисептического действия. Вырезанные по имеющемуся шаблону образцы кондиционировались в течение 4 часов на воздухе при T=25°C, затем взвешивались и помещались в адсорбат, в данном случае – 3% раствор коллоидного серебра на 5 часов. По окончании выдержки ПБЦ вынимали из адсорбата, помещали на 20 мин на пористую пластину, далее высушивались в сушильном шкафу при T=37°C до постоянной массы.

Количество потребовавшегося адсорбата вычисляли как разность масс пропитанной ПБЦ и носителя до адсорбции. В качестве результата измерения принимали среднее арифметическое 10 параллельных измерений. В ходе работы было выявлено, что спустя 5 часов прекратилось увеличение массы исследуемых образцов, и, как итог – прекратился процесс адсорбции.

Затем, для выяснения прочности связывания молекул коллоидного серебра с поверхностью ПБЦ, исследовали десорбционные свойства.

Десорбционные свойства ПБЦ.

Полученные образцы подвергали десорбции, проводимую следующим образом. Был использован буфер, в соотношении твердой и жидкой фаз 1:50, при T=36,6 °C, со значением pH = 5,5, соответствующим величине pH интактной и поврежденной кожи человека. Подготовленные образцы помещали в емкость с буферным раствором, затем по истечении выдержки, вынимали и помещали на 20 мин на пористую пластину, после этого – высушивали в сушильном шкафу при T=37 °C до постоянной массы.

Рассчитывали количество десорбированного вещества как разность масс пропитанной коллоидным серебром ПБЦ и образца после десорбции. В качестве результата измерения принимали среднее арифметическое 10 параллельных измерений.

Результаты исследования десорбционных свойств ПБЦ позволяют сделать вывод о том, что наблюдается оптимальная скорость десорбции для аппликаций пролонгированного действия.

Заключение.

Исследованы сорбционные свойства пленок бактериальной целлюлозы. Полученные результаты подтверждают возможность изготовления ТТС на основе ПБЦ, пропитанной коллоидным раствором серебра.

Список сокращений: БЦ – бактериальная целлюлоза, ПБЦ – пленки бактериальной целлюлозы, ТТС – трансдермальные терапевтические системы.

## ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

Т.В. Трофимова

Благодаря своим размерам и свойствам магнитные наночастицы (МНЧ) имеют значительный потенциал применения в биомедицине, биотехнологии, магнитно-резонансной томографии, системах хранения данных, иммуноанализа, экологии, для создания магнитоуправляемых жидкостей и различных детекторов. Для биомедицинского применения необходимы имеющие суперпарамагнитные свойства при комнатной частицы, температуре, устойчивые в воде и физиологической среде, нетоксичные и биосовместимые. Этим требованиям удовлетворяют наночастицы магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), являющиеся на сегодняшний день наиболее часто используемым биомедицине. Благодаря наноматериалом В магнитным свойствам, наночастицами можно управлять с помощью внешнего магнитного поля через ткани человека вводя магнитные жидкости в опухолевые ткани. Таким образом, можно диагностировать стадию развития рака (МРТ), а также магнитного поля приводить к локальному воздействием высокочастотного разогреву и уничтожению раковых клеток (так называемая гипертермия).

Для получения магнетита чаще используют щелочное осаждение из водных растворов. Однако, несмотря на популярность этого метода, влияние условий процесса на размер, морфологию и состав образующихся частиц исследовано крайне слабо. Лишь относительно недавно начали предприниматься попытки целенаправленных исследований влияния тех или иных параметров эксперимента на образующиеся наночастицы.

Цель данной работы - изучение влияния различных факторов и поиск оптимальных условий синтеза наночастиц магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> методом щелочного осаждения из раствора смеси солей железа(III) и железа(II), изучение формы и размера получаемых частиц.

Магнетит принадлежит к семейству ферритов со структурой минерала шпинели. В кубической кристаллической решетке шпинели, которая формируется большими по размерам анионами кислорода  $O^{2^{-}}$ , в междоузлиях последних размещаются меньшие по размерам катионы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ . При этом они могут быть окружены четырьмя анионами  $O^{2^{-}}$  (тетраэдрические или Апозиции) и шестью анионами  $O^{2^{-}}$  (октаэдрические или В-позиции). Исследования давно установили, что магнетит обладает кристаллической структурой так называемой обращенной шпинели:  $(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ . Согласно этой структуре, в В-позициях размешается в два раза больше катионов железа, чем в А-позициях, при этом, что очень существенно, в Впозициях половина катионов железа имеют степени окисления  $2^+$   $[Fe^{2+}]$  и другая половина –  $3^+$   $[Fe^{3+}]$ . В А-позициях размещаются только катионы  $(Fe^{3+})$ .

В соответствии со стехиометрией, молярное отношение ионов Fe<sup>+2</sup> и Fe<sup>+3</sup> 1:2. Однако железо (II) в растворах легко окисляется кислородом воздуха и растворенным в воде кислородом до железа (III), поэтому при синтезе и в полученном продукте необходимо контролировать отношение  $n(Fe^{2+})/n(Fe^{3+})$ . а также предотвращать окисление путем снижения концентрации кислорода в реакционной среде. Поиск оптимальных условий ΗЧ получения магнетита проводили с использованием метода математического планирования И обработки результатов дробного факторного эксперимента ДФЭ 2<sup>7-4</sup>. В качестве целевой функции выбрали молярное соотношение  $n(Fe^{2+})/n(Fe^{3+})$  в осадке; в качестве независимых переменных – факторы, представленные в таблице 1:

	$X_1$	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$X_4$	$X_5$	$X_6$	X <sub>7</sub>
Верхний уровень варьирования	1:1,75	30 мин	30 мин	5 мл	63 °C	6 M	1,0 ч

Таблица 1 – Независимые переменные

Нижний							
уровень	1:1	0 мин	0 мин	0 мл	40 °C	4 M	1,5 ч
варьирования							

 $X_1$  – молярное соотношение  $n(Fe^{2+})/n(Fe^{3+})$  в исходной смеси;

X<sub>2</sub> – продолжительность кипячения воды для приготовления растворов, мин;

X<sub>3</sub> – продолжительность продувания раствора NaOH азотом, мин;

X<sub>4</sub> – объем восстановителя (аскорбиновая кислота, C=1 M);

 $X_5$  – температура синтеза, °C;

Х<sub>6</sub> – концентрация NaOH, M;

Х7-время созревания осадка, ч.

При реализации дробно-факторного эксперимента провели две серии опытов, по результатам которых определили средние значения частных откликов (Y<sub>i</sub>, представлены в табл.2), оценили ошибку воспроизводимости каждого опыта, рассчитали коэффициенты уравнения регрессии (b<sub>i</sub>), порог значимости коэффициентов регрессии ( $\Delta$ b) (таблица 3, значимые коэффициенты подчеркнуты).

№ опыта  $X_0$  $X_1$  $X_2$  $X_3$  $X_4$  $X_7$  $Y_i = max$  $X_5$  $X_6$ 1 0,050 +\_ \_ +++2 0,061 ++-\_ --++3 0,167 +\_ +\_ \_ +\_ +4 0,342 +++\_ +\_ \_ \_ 5 0,155 +\_ \_ ++\_ \_ +6 0.320 ++++-\_ \_

Таблица 2 - Матрица планирования ДФЭ2<sup>3</sup>

7	+	-	+	+	-	-	+	-	0,350
8	+	+	+	+	+	+	+	+	0,584

Таблица 3 – Значения коэффициентов уравнения регрессии

Δb	<b>b</b> <sub>0</sub>	b1	b <sub>2</sub>	<b>b</b> <sub>3</sub>	<b>b</b> 4	b5	b <sub>6</sub>	b <sub>7</sub>
0,024	<u>0,251</u>	<u>0,073</u>	<u>0,108</u>	<u>0,062</u>	<u>0,031</u>	0,024	0,007	-0,013

В результате эксперимента получили уравнение регрессии, описывающее зависимость соотношения n(Fe<sup>2+</sup>)/n(Fe<sup>3+</sup>) от факторов X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>,X<sub>3</sub>,X<sub>4</sub>:

 $Y_i = 0,25+0,073X_1+0,108X_2+0,06Xx_3+0,03X_4.$ 

Наиболее значимыми являются три фактора: молярное соотношение n(Fe<sup>2+</sup>)/n(Fe<sup>3+</sup>) в исходной смеси, время кипячения воды для приготовления растворов, время продувания раствора NaOH азотом (два последних фактора связаны с конценетрацией кислорода в системе). Объем добавленного восстановителя (Х<sub>4</sub>) является значимым в очень незначительной степени, темепература синтеза, концентрация щелочи и время созревания осадка незначимыми факторами. Адекватность данной модели являются подтвердили на практике, сравнив экспериментальные результаты с рассчитанными по уравнению регрессии. Полученное расчетное значение критерия Фишера F=10,72. Это меньше табличного значения F=19,37 что указывает на адекватность модели.

Данные электронной микродифракции (рисунок 1a) осадка, полученного в лучшем опыте плана (опыт 8), хорошо согласуются с литературой и свидетельствуют о наличии в продукте чистой фазы магнетита. По результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), частицы магнетита, полученные в этом опыте, имеют кубическую

форму и размеры около 8-10 нм (рисунок 1б). Как мы видим из таблицы 2, соотношение  $n(Fe^{2+})/n(Fe^{3+})$ , близко к стехиометрическому (0,5).



Рисунок 1 – а) электронная микродифракция образца 6; б) микрофотография образца 6

В дальнейших экспериментах варьировали факторы в направлении, предсказанном моделью, с целью поиска оптимума в новом факторном пространстве. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученного образца 9, свидетельствуют о получении монофазного продукта, соответствующего Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

В литературе имеются данные, указывающие токсичность на немодифицированных наноматериалов, низкую коллоидную устойчивость наносуспензий потерю стабильности при взаимодействии И на С биологическими системами. Решением этой проблемы может послужить поверхностная модификация наночастиц. Частицы магнетита направленно функционализировали для придания биосовместимости или селективности диоксидом кремния, который благодаря химической инертности, высокой концентрации силанольных групп на поверхности обеспечивает широкое разнообразие последующих способов селективной модификации и облегчает связывание биологических молекул (белков, пептидов, нуклеиновых кислот, ферментов), металлов и полимеров.

#### Выводы:

Методом математического планирования и обработки результатов экспериментов ДФЭ 2<sup>7-4</sup> изучено влияние различных факторов на синтез наночастиц магнетита. В соответствии с полученным уравнением регрессии усовершенствована методика синтеза, увеличено время кипячения, время продувания растворов солей железа и раствора щелочи азотом, увеличено соотношение солей железа в исходном растворе.

По данным РФА и ПЭМ получаемый осадок состоит из чистой фазы магнетита, частицы имеют кубическую форму и размеры 8-10 нм.

#### Раздел 5

# Методы исследования наноструктурных материалов; моделирование и информационная поддержка нанотехнологий.

#### УДК 536.21

Акимов Иван Алексеевич, Д.т.н. наук, профессор Оренбургский государственный педагогический университет Оренбург, Россия elok2004@yandex.ru Каракулина Елена Олеговна, Оренбургский государственный педагогический университет Оренбург, Россия saiu@ftk.spbstu.ru

#### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСТАНОВКАХ АВТОМАТИЧЕСКОГО ВЕДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Акимов И. А., Каракулина Е. О.

Аннотация: представлены результаты анализа теплопередачи в многослойных цилиндрических изделиях на этапах предварительного разогрева, полимеризации и охлаждения в процессе производства композиционных материалов на промышленных установках автоматического ведения технологического процесса (АВТП).

**Ключевые слова:** полимеризация, композиционные материалы, условия сопряжения, термические сопротивления, фазовый переход, установки АВТП, многослойные композиционные материалы, метод изотермических поверхностей.

#### The Mathematical Models In The Production of The Composite Materials In The Plant With The Automatic Logging Process

Akimov Ivan, Doctor of Technical Sciences Orenburg State Pedagogical University Orenburg, Russia elok2004@yandex.ru *Karakulina Elena*, elok2004@yandex.ru *Orenburg State Pedagogical University Orenburg, Russia* 

**Abstract:** This paper presents the results of a study of heat transfer in multilayer cylindrical products in a pre-heating, the polymerization and cooling the production process of composite materials in industrial plants automatic reference process (AVTP).

**Keywords:** polymerization, composite materials, coupling conditions, thermal resistance, phase transition, installation AVTP, multilayer composite materials, the method of isothermal surfaces.

Введение. Композиционные материалы достаточно широко востребованы В авиастроении, космической медицине, технике, машиностроении, при построении различных технических объектов. Соответственно возросли и требования к их прочностным характеристикам, надежности, способности выдерживать долговечности, экстремальные условия эксплуатации.

Важнейшими факторами, сдерживающими применение композиционных материалов, является серьезные проблемы технического характера, затрудняющие высокую степень реализации прочности в деталях. Поэтому основные усилия исследователей и производственников направлены на совершенствование технологии производства композиционных материалов.

Одним из путей усовершенствования изготовления таких изделий соблюдение определенных является технических И технологических требований производства. Этого можно достичь только путем разработки автоматического управления производством системы композиционных материалов (рис. 1). Для разработки системы управления необходимы данные о теплопередаче на всех этапах производства композиционных многослойных материалов. Температурный процесс полимеризации композиционных материалов разделен на три этапа: I этап – режим предварительного разогрева; II этап – режим полимеризации; III этап – режим охлаждения [1].



Рис.1. Схема расположения слоев изделия

Цель работы разработать математическую модель процесса теплопередачи в многослойных цилиндрических изделиях в установках автоматического ведения технологического процесса (АВТП) на трех этапах производства композиционных материалов. Рассмотрим изделие, которое имеет форму полого многослойного цилиндра с технологическим мешком внутри, уложенного в пресс-форму (рис. 1).

К пресс-форме подключается электрообогрев. Температура передается только в радиальном направлении, так как по длине изделия z и по /, то есть по цилиндрическим координатам, температура одинакова. Теплопроводность  $\lambda_i$  (*i* = 1, 2, ..., *n*) каждого слоя одинакова, так как каждый слой состоит из одного и того же композиционного материала. Величина теплового потока зависит от глубины проникновения и от начального нагрева. Так как длина изделия цилиндрической формы значительно больше  $(l >> 2R_0)$ , то можно рассматривать изделие диаметра, то есть как многослойный цилиндр бесконечной длины (рис. 1).

Постановка и решение задачи на первом этапе. При сделанных выше предположениях постановка задачи на первом этапе использует уравнение

$$\frac{\partial U_{k}(r,\tau)}{\partial \tau} = a_{k} \left( \frac{\partial^{2} U_{k}(r,\tau)}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_{k}(r,t)}{\partial r} \right) + w_{k}(r,\tau), \ \tau > 0, \ R_{0} > r > R_{n+1},$$

где начальное условие имеет вид  $U(r,0) = f(r); k = 1, 2, ..., n; U_k$  – температура в k-ом слое; r – радиус цилиндра;  $a_k$  – температуропроводность k-го слоя изделия;  $w_k$  – функция источников.

Граничные условия на свободных поверхностях записываются в общем виде (путем подбора соответствующих коэффициентов можно получить граничные условия I, II или III рода с переменным потенциалом среды и произвольно меняющимся потоком тепла). Тогда для значения  $r = R_0$  имеет место

$$\alpha_1 \frac{\partial U_1}{\partial r} + \beta_1 \left[ U_1 - U_0(\tau) \right] + \chi_1 g_1(\tau) = 0;$$

а при  $r = R_{n+1}$ :  $\alpha_2 \frac{\partial U_n}{\partial r} + \beta_2 [U_n - U_{n+1}(\tau)] + \chi_2 g_2(\tau) = 0$ , где  $U_0$  и  $U_{n+1}$  – соответственно, температуры на внешней и внутренней поверхности изделия;  $g_1$ ,  $g_2$  – потоки тепла с внешней и внутренней поверхностей изделия;  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  – коэффициенты теплообмена между средами. Заданы условия сопряжения между отдельными слоями

$$U_{k}(R_{k},\tau) = U_{k+1}(R_{k},\tau);$$
  
$$\lambda_{k} \frac{\partial U_{k}(R_{k},\tau)}{\partial r} = \lambda_{k+1} \frac{\partial U_{k+1}(R_{k},\tau)}{\partial r}, (k = 1, 2, ..., n-1).$$

Методом конечных интегральных преобразований Ханкеля вычисляется решение исходной задачи для каждого слоя в виде [2]

$$\begin{split} u_{k}(r,\tau) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{M_{k}(\mu_{k},r)}{\|M_{k}\|^{2}} e^{-\left(\frac{\sqrt{a_{k}}\mu_{k}}{R_{k}}\right)^{2}\tau} \cdot \int_{R_{k}}^{R_{k+1}} r\left[f_{k}(r) - \psi_{k}(r,0)\right] M_{k}(\mu_{k},r) dr + \\ &+ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{M_{k}(\mu_{k},r)}{\|M_{k}\|^{2}} \overline{w_{k}(\mu_{k},\tau)} + \frac{1}{6\lambda_{k}} A(\tau)(2r - 3R_{n})r^{2} + \\ &+ \frac{\chi_{1}g_{1}(\tau)}{2\lambda_{k}R_{n}} (r - 2R_{n})r - \frac{\chi_{2}g_{2}(\tau)}{2\lambda_{k}R_{n}}r^{2} + A_{k}(\tau). \end{split}$$

Постановка и решение задачи на втором этапе. Постановка задачи по радиальной схеме в цилиндрической системе координат приводит к уравнению

$$\frac{1}{a_{k}}\frac{\partial U_{k}(r,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^{2}U_{k}(r,\tau)}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r}\frac{\partial U_{k}(r,\tau)}{\partial r} + f_{k}(r,\tau), \quad t > 0, \quad R_{k-1} \le r \le R_{k}, \quad k = 1, 2, \dots, n,$$

 $R_0(r,\tau) > r > \xi(\tau)$  для зоны полимеризации – *I*,  $\xi(\tau) > r > R_{n+1}(r,\tau)$  для противоположной зоны – *II*, при начальных условиях U(r,0) = f(r) и при граничных условиях

$$\begin{split} U_{n}(R_{n},\tau) - \frac{\lambda_{n}}{\alpha_{n}} \frac{\partial U_{n}(R_{n},\tau)}{\partial r} &= P_{n}(r); U_{k-1}(R_{k-1},\tau) = U_{k}(R_{k-1},\tau) = P_{k-1}(r); \quad ; \\ U_{k-1}(R_{k-1},\tau) = U_{k}(R_{k-1},\tau) = P_{k-1}(r); \quad U_{1}(R_{0},\tau) - \frac{\lambda_{1}}{\alpha_{1}} \frac{\partial U_{1}(R_{0},\tau)}{\partial r} = P_{0}(r); \quad (1); \\ U_{I}[\xi(\tau),\tau] = U_{II}[\xi(\tau),\tau] = U_{kp}; U_{II}[a\xi(\tau),\tau] = U_{0}; \quad \lambda_{k-1} \frac{\partial U_{k-1}(R_{k-1},\tau)}{\partial r} = \lambda_{k} \frac{\partial U_{k}(R_{k-1},\tau)}{\partial r}; \quad (2) \\ \Pi p_{II} R_{k}(r,\tau) \neq \xi(\tau); \\ \lambda_{I} \frac{\partial U_{I}[\xi(\tau),\tau]}{\partial r} - \lambda_{II} \frac{\partial U_{II}[\xi(\tau),\tau]}{\partial r} = \sigma \frac{\partial \xi(\tau)}{\partial \tau}, \end{split}$$

где  $a_k$ ,  $\lambda_k$ ,  $\alpha_k$  – коэффициенты температуропроводности, теплопроводности и тепло-передачи;  $\sigma$  – теплота полимеризации; a – безразмерный параметр теплового влияния в k-ом слое;  $P_{k-1}(r)$ ,  $\xi(\tau)$  – достаточно гладкие функции своих аргументов, которые подлежат определению через условия (1) и (2);  $U_k(r,\tau)$  – температура k-го слоя изделия.

Для решения поставленной задачи применен метод изотермических поверхностей [1] с заменой истинного распределения температуры  $U_r(r)$ внутри каждой области  $[R_k(r,\tau),\xi(\tau)]$  и  $[\xi(\tau),a\xi(\tau)]$  при фиксированных положениях границы  $\xi_j(\tau) = \xi(\tau_j)$  нестационарным распределением температуры  $U_j(r,\tau), \tau \to \tau_j = \tau(\xi_j)$ . Тогда решение задачи примет вид [3]

$$U_{k}\left(r,\tau_{j}\right) = \sum_{\gamma=1}^{\infty} \frac{e^{-a_{k}\eta^{2}\gamma_{k}\tau_{j}}}{c_{\gamma k}} \times \sum_{R_{k-1}}^{R_{k}} \left\{ \left[ \int_{0}^{\tau_{j}} \psi_{k}\left(r,\tau_{j}\right) \cdot e^{a_{k}\left(\frac{\eta_{\gamma k}}{2}\right)^{2}\left(\tau+3\tau_{j}\right)} d\tau \right] + U_{0} - \chi_{k}\left(r,0\right) \right\} \cdot \left[ A_{k}J_{0}\left(\eta_{\gamma k}r\right) + B_{k}Y_{0}\left(\eta_{\gamma k}r\right) \right] r dr + \chi_{k}\left(r,\tau_{j}\right),$$

где последовательность  $\{\tau_j\}$  определяется рекуррентной формулой

$$\tau_{j+1} = \tau_j + \sigma \Delta \xi_{j-1} \left[ \lambda_I \frac{\partial U_I(r, \tau_j)}{\partial r} \bigg|_{r=\xi_{j-1}} - \lambda_{II} \frac{\partial U_{II}(r, \tau_j)}{\partial r} \bigg|_{r=\xi_j} \right]^{-1},$$

в которой  $\Delta \xi_{j-1} = \xi_{j-1} - \xi_j$ ;

$$\frac{\partial U_k(r,\tau_j)}{\partial r}\bigg|_{r=\xi_j} = \frac{\partial \chi_k(r,\tau_j)}{\partial r}\bigg|_{r=\xi_j} - \sum_{\gamma}^{\infty} N_{\gamma} \eta_{\gamma k} \Big[A_k J_k(\eta_{\gamma k}\xi_j) + B_k Y_k(\eta_{\gamma k}\xi_j)\Big],$$

где величина

$$N_{\gamma} = \frac{e^{-a_{k}\eta^{2}_{\gamma k}\tau_{j}}}{c_{\gamma k}} \int_{R_{k-1}}^{R_{k}} \{Q_{k}(r) + U_{0} - \chi_{0}\} \cdot \left[A_{k}J_{0}(\eta_{\gamma k}r) + B_{k}Y_{0}(\eta_{\gamma k}r)\right] r dr,$$
  
$$R_{k-1}(r,\tau) < \xi_{j}(\tau) < R_{k}(r,\tau), \ a = \frac{\xi_{II,j}}{\xi_{I,j}} > 1, \ \chi_{k}(r,0) = \chi_{0}.$$

Постановка и решение задачи на третьем этапе. Остывание объекта начинается с внешней поверхности изделия, торцы заглушены. В начальный момент времени внешняя поверхность имеет постоянную температуру (температуру цеха с изделием), а изделие имеет температуру полимеризации. Для определения распределения температуры в изделиях в любой момент времени на любой глубине рассмотрено уравнение

$$\frac{\partial U_{k}(r,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^{2} U_{k}(r,\tau)}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_{k}(r,\tau)}{\partial r}, \ \tau > 0, \ R_{0} \le r \le R,$$

с начальным условием U(r,0) = f(r) и граничными условиями:  $U(R_0, \tau) = U_1 = const$ ,  $U(R, \tau) = U_2 = const$ , где R – радиус внешней поверхности;  $R_0$  – радиус внутренней поверхности изделия;  $U(r, \tau)$  – температура изделия; *а* – температуропроводность материала; *г* – переменная в радиальном направлении; *т* – время.

Так как  $U_1U_2 \neq 0$  и  $U_1 \neq U_2$ , то решение задачи представляется в виде  $U(r, \tau) = v(r) + w(r, \tau).$ 

Функция v(r) должна удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\frac{d^2v}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dv}{dr} = 0$$

и граничным условиям  $v(R_0) = U_1$ ,  $v(R) = U_2$ . Функция  $w(r, \tau)$  удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial w_k(r,\tau)}{\partial \tau} = a \left( \frac{\partial^2 w(r,\tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w(r,\tau)}{\partial r} \right), \ \tau > 0, \ 0 < r < R$$

при начальном w(r,0) = f(r) - v(r) и граничных условиях:  $w(R_0, \tau) = 0$ ,  $w(R, \tau) = 0$ .

Далее применяется классический метод Фурье, позволяющий получить окончательное распределение температуры в изделии в зависимости от *r* и *t* в виде [4]

$$U(r,\tau) = \frac{1}{\ln \frac{R}{R_0}} \left[ U_1 \ln \frac{R}{r} + U_2 \ln \frac{r}{R_0} \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_0(k_n r) e^{-ak_n \tau}}{J_0^2(k_n R_0) - J_0^2(k_n R)} \times \left\{ \frac{\pi^2}{2} k_n^2 J_0^2(k_n R) \int_{R_0}^{R} r \cdot f(r) V_0(k_n r) dr - \pi J_0(k_n R) \cdot \left[ U_2 J_0(k_n R_0) - U_1 J_0(k_n R) \right] \right\}.$$

Собственные числа  $k_n$  определяются из уравнения  $J_0(kR)Y_0(kR_0) - J_0(kR_0)Y_0(kR) = 0$ .

#### Основные результаты и выводы.

**1.** Разработаны математические модели температурного процесса полимеризации в многослойных цилиндрических конструкциях при производстве композиционных материалов в установках АВТП.

2. Разработана математическая модель. определяющая процесс остывания изделия при температуре окружающей среды без воздействия других источников тепла.

3. Полученные аналитические решения позволяют оценить распределение температуры в зависимости от времени в каждом слое изделия на этапах его предварительного разогрева и полимеризации. Результаты используются для разработки системы управления производства композиционных материалов.

#### Список литературы:

- Акимов, И.А. Математическое моделирование теплофизических процессов в многослойных конструкциях с фазовыми переходами: диссертация на соиск. учен. степ. д-ра. тех. наук. Санкт-Петербург, 2007. - 287 с.
- Акимов, И.А. Исследование теплопередачи многослойных цилиндрических изделиях на первом этапе производства композиционных материалов / И.А. Акимов, А.И. Акимов, Е.О. Каракулина // Научно-технический вестник Поволжья. № 2, 2015.– С. 68-72.
- Акимов, И.А. Исследование теплопередачи на втором этапе производства композиционных материалов методом полимеризации в установках автоматического ведения технологического процесса (АВТП) / И.А. Акимов, А.И. Акимов, Е.О. Каракулина // Научнотехническии вестник Поволжья. № 1, 2015. – С.31-38.
- Акимов, И.А. Исследование и разработка математической модели теплообмена на третьем этапе производства композиционных материалов / И.А. Акимов, А.И. Акимов, Е.О. Каракулина // Математика и математическое моделирование: проблемы и перспективы. Международная научно-практическая конференция. Оренбург: Изд-во ОГПУ, 2015. – С. 31-34.

#### УДК 620.178.165

Арсеенко МарияЮрьевна Аспирант ЦКП НИУ «БелГУ», Россия, Белгород Ковалева Марина Генннадьевна Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ЦКП НИУ «БелГУ», Россия, Белгород Прозорова Майя Сергеевна Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ЦКП НИУ «БелГУ», Россия, Белгород Япрынцев Максим Николаевич Аспирант ЦКП НИУ «БелГУ», Россия, Белгород

#### ОСОБЕННОСТИ ЭРОЗИОННОГО ИЗНОСА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОРОШКОВ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ГЛИНОЗЕМ) И Ti (ПТС) ПОЛУЧЕННЫХ МНОГОКАМЕРНОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ УСТАНОВКОЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ.

Арсеенко М. Ю. Ковалева М. Г. Прозорова М. С. Япрынцев М. Н.

Аннотация: Были проведены исследования эрозионного износа покрытий на основе смеси отечественных порошка  $Al_2O_3$  (глинозем) и Ti (ПTC) полученных многокамерной детонационной установкой на алюминиевом сплаве AД31. Исследования эрозии проводили на установке для испытаний на газоструйный эрозионный износ TR-471-400, при комнатной температуре. Время испытания составило 1 час, давление воздуха 0,6 кг/см<sup>2</sup>, Скорость частиц 2,2 г/мин, угол подачи 90° и 60°. Результаты представлены в виде диаграмм средней потери массы образца после испытания на эрозионный износа покрытий на основе смеси порошков глинозема и титана.

Ключевые слова: эрозионный износ, покрытие, глинозем, титан, алюминиевый сплав.

# Peculiarities of erosive wear of coatings based on a mixture of powders of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina), and Ti (PTS) obtained by multi-chamber detonation sprayer on aluminum alloy

Arseenko Mariya Yurevna

Postgraduate student, Belgorod State University, Joint Research Center "Diagnostics of structure and properties of nanomaterials", Russia, Belgorod. Kovaleva Marina Gennadevna

Senior Researcher, Ph.D., Belgorod State University, Joint Research Center "Diagnostics of structure and properties of nanomaterials", Russia, Belgorod.

Prozorova Mayya Sergeevna

Researcher, Ph.D., Belgorod State University, Joint Research Center "Diagnostics of structure and properties of nanomaterials", Russia, Belgorod.

#### Yapryntsev Maxim Nikolaevich

Postgraduate student, Belgorod State University, Joint Research Center "Diagnostics of structure and properties of nanomaterials", Russia, Belgorod.

#### Abstract:

Studies have been conducted of erosive wear of coatings based on a mixture of domestic powder  $Al_2O_3$  (alumina), and Ti (PTS) obtained by multi-chamber detonation sprayer on aluminum alloy. Studies of erosive were conducted at Air Jet Erosion Tester TR-471-400, at normal temperature. The test time was 1 hour, air pressure of 0.6 kg/cm<sup>2</sup>, the particles rate of 2.2 g/min, the feed angle 90° and 60°. The results are shown in the diagrams of average weight loss of the sample after testing of erosive wear of coatings based on a mixture of alumina and titanium powders.

Keywords: erosive wear, coating, alumina, titanium, aluminum alloy.

требований Одним ИЗ современным предъявляемым к покрытиям, работающим в условиях жесткого трения, является их высокая устойчивость к абразивному изнашиванию [1]. Получение покрытий на основе окиси алюминия c высокой устойчивостью К эрозионному изнашиванию является одной ИЗ приоритетных задач на сегодняшний день. Цель настоящей работы - исследование эрозионной стойкости покрытий, ИЗ порошка глинозема с добавлением порошка титана, полученных многокамерной детонационной установкой.







Для формирования керамического слоя на алюминиевой подложке (АД 31) был использован порошок  $Al_2O_3$  (глинозем) с добавлением в него порошка Ті (3%, 13%, 25%, 40%, и 50%). Исследования эрозии проводили на установке для испытаний на газоструйный эрозионный износ TR-471-400, при комнатной температуре, при различных углах (90°, 60°) воздействия

потока частиц на поверхность образца [2]. Результат исследований приведен на рисунке 1 и 2.

Исследование было выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 15-19-00189.

#### Список литературы:

- Ayyappan Susila Praveen. Erosion wear behavior of plasma sprayer NiCrSiB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //Int.Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015 (52). – p. 209-218.
- 2. Yugeswaran S. Influence of critical plasma spraying parameter (CPSP) on plasma sprayed Alumina–Titania composite coatings

© Арсеенко М.Ю., 2016.

#### УДК 541.11

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ С<sub>60</sub> ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н.М. Барбин<sup>1</sup>, В.П. Дан<sup>2</sup>, Д.И. Терентьев<sup>3</sup>, С.Г. Алексеев<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Николай Михайлович Барбин, д.т.н.

Уральский государственный аграрный университет

Уральский институт ГПС МЧС России

Россия, Екатеринбург

E-mail: <u>NMBarbin@mail.ru</u> тел.: 9222227811

<sup>2</sup>Василий Петрович Дан

Уральский институт ГПС МЧС России

Россия, Екатеринбург

E-mail: <u>danvp\_92@mail.ru</u> тел.: 9041674793

<sup>3</sup>Дмитрий Иванович Терентьев, к.х.н.

Уральский институт ГПС МЧС России

Россия, Екатеринбург

<sup>4</sup>Сергей Геннадьевич Алексеев, к.х.н.

Уральский институт ГПС МЧС России Россия, Екатеринбург

#### Аннотация

Фуллерен является ОДНИМ ИЗ самых известных символов нанотехнологий, имеющий большие перспективы практических применений в микроэлектронике и медицине. К тому же он является конструкционным материалом. Однако термические и теплофизические свойства углеродных наноматериалов недостаточно хорошо изучены. Нами было проведено компьютерное термодинамическое моделирование поведения фуллеренов С<sub>60</sub> при нагревании в среде аргона при давлении 10<sup>5</sup> Па в температурном диапазоне от 2573 К 3973 К. Моделирование заключалось ДО В термодинамическом анализе равновесного состояния системы C<sub>60</sub>-Ar. Термодинамические расчеты проводились с использованием программного комплекса TERRA. Определение состава фаз и характеристик равновесия проводились с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. В результате работы были установлены основные физико-химические процессы, протекающие в системе C<sub>60</sub>-Ar. В процессе повышения температуры от 2573 К до 3973 К в состав газовой фазы входят следующие пары: С, С<sub>2</sub>, С<sub>3</sub>, С<sub>4</sub> и С<sub>5</sub>. Конденсированная фаза состоит из следующих конденсированных компонентов: С, С2, С3, С4, С5, С28, С32, С44, C<sub>50</sub>, C<sub>56</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub> и C<sub>94</sub>. Были построены графики зависимостей газовой и конденсированной фаз от температуры в системе, а так же описаны поведения каждого из компонентов этих фаз.

*Ключевые слова:* фуллерены, термодинамическое моделирование, С<sub>60</sub>-Аг, газовая фаза, конденсированная фаза, пар, концентрация.

Анализ тенденций развития мировой наноиндустрии позволяет сделать вывод о том, что одной из наиболее перспективных областей в этой отрасли является производство углеродных наноматериалов, таких как фуллерены,

нанотубулены (углеродные нанотрубки) и нановолокна на их основе, малые углеродные наночастицы.

Наноуглерод C<sub>60</sub> является одним из наиболее распространенных представителей фуллеренов.

Фуллерены применяются для синтеза металлов и сплавов с новыми свойствами. Фуллерены планируют использовать в качестве основы для производства аккумуляторных батарей, которые, в отличии от никелевых, характеризуются более высокой эффективностью, малым весом, а также экологической и санитарной безопасностью по сравнению с наиболее продвинутыми в отношении этих качеств аккумуляторами на основе лития. Такие аккумуляторы могут найти широкое применение для питания персональных компьютеров и слуховых аппаратов [1].

Термические свойства углеродных наноматериалов недостаточно хорошо изучены.

В работе изучалось поведение фуллерена С<sub>60</sub> при нагревании в среде аргона при атмосферном давлении. Исследования проводились методом термодинамического моделирования.

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом [2, 3]. Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, представляющий собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA [4].

Термодинамическое моделирование успешно применяется при изучении поведения радиоактивного графита при нагреве в различных средах [5, 6]. Также термодинамическое моделирование успешно применялось нами в физике и материаловедении [7].

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ.

Проведенный компьютерный эксперимент позволяет определить фазовое распределение углерода в системе C<sub>60</sub>-Ar на всем рассматриваемом температурном интервале.

Зависимость состава газовой фазы от температуры в системе представлена на рисунке 1.

В газовой фазе присутствуют следующие компоненты:

- пар С<sub>3</sub>, концентрация которого при достижении 4073 К составляет 2,570·10<sup>-3</sup> мол. дол., а при дальнейшем увеличении температуры до 4273 К уменьшается до 2,239·10<sup>-3</sup> мол. дол..

- пар С, концентрация которого увеличивается на протяжении всего графика и при достижении максимальной температуры 4273 К составляет 1,318·10<sup>-3</sup> мол. дол..

- пар C<sub>2</sub> с равномерно возрастающей концентрацией, которая при температуре 4273 К составляет 8,511·10<sup>-4</sup> мол. дол..

пар С<sub>5</sub>, концентрация которого с ростом температуры до 3973 К увеличивается до 1,380·10<sup>-4</sup> мол. дол., а при увеличении температуры до 4273 К – уменьшается до 6,456·10<sup>-5</sup> мол. дол..

- пар С<sub>4</sub> содержание которого увеличивается вплоть до достижения температуры 4073 К и составляет 4,169·10<sup>-5</sup> мол. дол.. При увеличении температуры до 4273 К концентрация компонента уменьшается до 3,311·10<sup>-5</sup> мол. дол..

Зависимость состава конденсированной фазы от температуры в системе С<sub>60</sub>-Аг представлена на рисунке 2.

Конденсированная фаза состоит из следующих компонентов:

- конденсированного С, концентрация которого в температурном диапазоне от 2573 К до 3973 К линейное уменьшается с 0,014 мол. дол. до 0,009 мол. дол..

- конденсированного C<sub>2</sub>, в температурном диапазоне от 2573 К до 3573 К концентрация которого увеличивается от 2,349·10<sup>-3</sup> до 3,162·10<sup>-3</sup> мол.

дол., а при увеличении температуры до 3973 К линейно уменьшается до 2,4491·10<sup>-3</sup> мол. дол..

- конденсированного C<sub>3</sub>, содержание которого в температурном диапазоне от 2573 К до 3573 К увеличивается с  $3,635 \cdot 10^{-4}$  до  $7,244 \cdot 10^{-4}$  мол. дол.. При увеличении температуры до 3773 К – незначительно уменьшается до  $6,456 \cdot 10^{-4}$  мол. дол., а при достижении температуры 3973 К возрастает до  $7,943 \cdot 10^{-4}$  мол. дол..

- конденсированного С<sub>4</sub>, концентрация которого в температурном диапазоне от 2573 К до 3573 К увеличивается с 5,610·10<sup>-5</sup> до 1,688·10<sup>-4</sup> мол. дол., а при повышении температуры до 3973 К – уменьшается до 1,175·10<sup>-4</sup> мол. дол..

- конденсированного C<sub>5</sub>, содержание которого в интервале температур от 2573 К до 3273 К увеличивается с 8,710·10<sup>-6</sup> до 3,019·10<sup>-5</sup> мол. дол., а при увеличении температуры до 3973 К – линейно возрастает до 7,079·10<sup>-4</sup> мол. дол..

- конденсированного С<sub>94</sub>, концентрация которого при достижении температуры 3573 К возрастает до 2,818·10<sup>-4</sup> мол. дол.. Далее интенсивность роста концентрации уменьшается и при достижении 3973 К составляет 1,995·10<sup>-3</sup> мол. дол..

 конденсированного С<sub>84</sub>, содержание которого линейно возрастает и при достижении 3573 К составляет 4,667·10<sup>-3</sup> мол. дол., а при дальнейшем повышении температуры до 3973 К – достигает 3,631·10<sup>-4</sup> мол. дол..

- конденсированного С<sub>90</sub>, концентрация которого стремительно увеличивается и составляет 3,890·10<sup>-5</sup> мол. дол.; при повышении температуры до 3973 К концентрация возрастает менее стремительно и составляет 2,512·10<sup>-4</sup> мол. дол..

- конденсированного C<sub>76</sub>, содержание которого увеличивается параболически и при достижении 3973 К составляет 1,023·10<sup>-4</sup> мол. дол..
- конденсированного С<sub>70</sub>, при достижении максимального температурного значения 3973 К содержание которого составляет 4,842·10<sup>-5</sup> мол. дол..

- конденсированного С<sub>60</sub>, концентрация которого составляет 1,288·10<sup>-5</sup> мол. дол.. при достижении температуры 3973 К.

- конденсированных С<sub>56</sub>, С<sub>50</sub>, С<sub>44</sub>, С<sub>32</sub> и С<sub>28</sub>, содержание которых при 3973 К составляет 8,511·10<sup>-6</sup>, 4,467·10<sup>-6</sup>, 2,884·10<sup>-6</sup>, 1,778·10<sup>-6</sup> и 1,774·10<sup>-6</sup> мол. дол. соответственно.



*Рисунок 1* Зависимость состава газовой фазы от температуры в системе при давлении 10<sup>5</sup> Па



*Рисунок 2* Зависимость состава конденсированной фазы от температуры в системе при давлении 10<sup>5</sup> Па

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Елисеев А.А., Чернышева М.В. Углеродные материалы: курс лекций – М., 2006.- 79 с.

- Barbin N.M., Terentiev D.I., Alekseev S.G., Tuktarov M.A., Romenkov A.A. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts. – Book of abstracts. The 33rd international symposium «Scientific basis for nuclear waste management». – St. Petersburg, 2009, p. 133.
- Barbin N.M., Terentiev D.I., Alekseev S.G., Tuktarov M.A., Romenkov A.A. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts: computer experiment. – Material research society symposium proceeding, 2009, 1193, p. 359–366.
- Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия, 1994.–352 с.
- Барбин Н.М., Тикина И.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Термодинамическое моделирование паровой фазы при испарении расплавленного сплава Вуда при различных давлениях// Прикладная физика. 2014. №3. С 12 – 16.
- Kolbin T.S., Barbin N.M., Terentev D.I., Alekseev S.G. The behavior of Eu, Pu, Am radionuclide at burning radioactive graphite in an oxygen atmosphere. Computer experiment. EPJ Web of Conferences 82, 01013 (2015). DOI: 10.1051/eplconf/20158201013
- 7. Дан В.П., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Нагревание наноуглеродной частицы С94 при атмосферном давлении в среде аргона. Техносферная безопасность. 2015. №1. С. 19-22. URL: http://uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal

## УДК 621.362; 621.315.562

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Булат Л. П., Новотельнова А. В., Тукмакова А. С., Ережеп Д.

Булат Лев Петрович, Новотельнова Анна Владимировна, Тукмакова Анастасия Сергеевна, Ережеп Дархан, <u>Ibulat@mail.ru</u>, novotelnova@yandex.ru, <u>tukmashh@gmail.com</u> <u>darhan</u>1305@gmail.com Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Термоэлектричество перспективным является направлением альтернативной энергетики. Увеличение эффективности термоэлектрических устройств позволит конкурентоспособность. Показателем эффективности повысить иx служит добротность Z, которая является функцией температуры и имеет переменные значения во время эксплуатации. Рост добротности возможен при использовании функциональноградиентных наноструктурированных материалов, полученных методом искрового плазменного спекания (ИПС). Методом компьютерного моделирования изучен процесс ИПС. Исследовано влияние электроизоляционного слоя на формирование градиентного поля температур, необходимого для осуществления спекания. С ростом толщины диэлектрика происходит увеличение разности температур. Предложена модификация конструкции оснастки, дающая возможность создания необходимых тепловых условий для спекания сегментированных и функционально-градиентных ветвей.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, гранты RFMEFI57914X0039-14.579.21.0039, RFMEFI58415X0013-14.584.21.0013 и №3/912/2014/К.

Ключевые слова: Функционально-градиентные материалы, нанопорошковые материалы, искровое плазменное спекание, термоэлектричество, компьютерное моделирование

## SIMULATION OF SPARK PLASMA SINTERING FOR FABRICATION OF FUNCTIONALLY GRADED NANOTHERMOELECTRICS

Bulat L. P., Novotelnova A. V., Tukmakova A. S., Yerezhep D. <u>lbulat@mail.ru</u>, novotelnova@yandex.ru, <u>tukmashh@gmail.com</u>, <u>darhan1305@gmail.com</u> ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

Thermoelctricity is a promising method of alternative energy generation. The improvement of thermoelectric devices efficiency can increase their competitiveness. Thermoelectrics commonly operate in conditions of significant temperature differences. Main parameter of thermoelectric efficiency is the figure of merit ZT, which is the function of a temperature, having variable values along the leg length. The possible way of ZT improvement is functionally graded and segmented nanomaterials usage. Such materials can be obtained from ultrafine powders, compacted in the gradient temperature field during the spark plasma sintering (SPS) method. Computer simulation of SPS process was carried out. The sample consisted of low-, middle- and high temperature layers. The impact of isolation layer thickness on the temperature field has been studied. The more the thickness the more the temperature difference between lower and upper surfaces of the sample along the vertical axis, and the less the temperature difference between center and the periphery along the horizontal axis. The modification of tooling construction, giving an opportunity for required thermal sintering conditions obtaining, was proposed. The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (grant no. RFMEFI57914X0039-14.579.21.0039, RFMEFI58415X0013-14.584.21.0013 and  $N_{2}3/912/2014/K$ ).

Keywords: functionally graded materials, nanopowders, spark plasma sintering, thermoelectricity, computer simulation.

Термоэлектрическое преобразование энергии имеет широкий ряд применений и потенциальных возможностей [1]. Основной показатель эффективности термоэлектриков – термоэлектрическая добротность *Z*:

#### а2σк,

Где σ, α и к- коэффициенты электропроводности, термоэдс и теплопроводности термоэлектрика, зависящие от температуры

Добротность является функцией температуры и имеет переменные процесса значения по длине ветви BO время эксплуатации термоэлектрических устройств. Решение данной проблемы возможно при использовании функционально-градиентных И сегментированных материалов, состоящих из химически неоднородных слоев, каждый из которых позволяет получить максимум добротности при определенной [2]. Это рабочей температуре позволит оптимизировать значение добротности по длине ветви термоэлемента даже при наличии больших Иx создание возможно перепадов температуры. методом искрового (ИПС) наноструктурированных плазменного спекания порошковых материалов [3-5]. ИПС процесс осуществляется путем воздействия коротких импульсов постоянного тока с одновременным воздействием одноосной нагрузки, что позволяет сохранить наноструктурный размер частиц. Для достижения механической прочности слоев термоэлектриков С ИПС отличающимися температурами спекания процесс необходимо проводить в градиентном температурном поле.

Методом конечных элементов проведено компьютерное моделирование спекания функционально-градиентных термоэлектриков на примере ИПС установки SPS-115 (Япония) (рис. 1).



Рис. 1. Схема ИПС установки

1, 9 – верхний и нижний охлаждаемые электроды; 2, 8 – графитовые вставки; 3 – верхний графитовый пуансон; 4 - диэлектрический слой; 5 –

образец; 6- нижний графитовый пуансон; 7 – матрица пресс-формы.

Распределение электрического потенциала определялось при помощи уравнения сохранения заряда:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{J} = \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{E}) = \nabla \cdot (-\boldsymbol{\sigma} \nabla \boldsymbol{V}) = 0$$

где *J*- плотность электрического тока, *E*- напряженность электрического поля, σ - коэффициент электропроводности, *V*- электрический потенциал.

Распределение температуры определялось при помощи уравнения сохранения энергии:

$$\Box \Box \Box \Box = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + q_{j} + q_{rad+} q_{conv}$$

где  $c_p$  - теплоемкость при постоянном давлении,  $\rho$  - плотность, ккоэффициент теплопроводности,  $\nabla T$  - градиент температуры,  $q_j$  - теплота Джоуля,  $q_{rad}$  - плотность потока тепла, рассеивающегося в виде радиационного потока и описывающаяся в граничных условиях;  $q_{conv}$  плотность потока тепла отводимого в процессе конвективного теплообмена от стальных электродов за счет водяного охлаждения, которая описывалась в граничных условиях. В качестве граничных условий для электрических величин на торце верхнего стального электрода задавалась эффективная

плотность тока, обеспечивающая разогрев джоулевым теплом нижнего слоя термоэлектрика до 730 К. На торце нижнего стального электрода задавался нулевой потенциал. Рассматривались образцы высотой 3 и 6 мм и диаметром 15 и 20 мм, состоящие из трех слоев низко-, средне- и высокотемпературных термоэлектрических материалов (теллурид висмута, теллурид свинца и станид магния, соответственно), разделенных антидиффузионными слоями из молибдена, покрытого напылением антимонида никеля. Свойства материалов задавались в виде температурных зависимостей [6, 7]. Для создания градиентного поля матрица пресс-формы была соединена с нижней графитовой вставки. Была рассмотрена возможность увеличения градиента температуры посредством введения слоя (дет.4, рис.1), изолирующего матрицу пресс-формы от верхнего пуансона и образца Полученное по результатам процесса моделирования распределение электрических и тепловых полей в процессе ИПС показывает, что диэлектрический слой направляет весь ток через образец, оказывая существенное влияние на распределение теплового потока (рис. 2). Это приводит к росту перепада верхней И нижней поверхностями температур между образца ПО вертикальной оси (кривые 1,2 на рис. 3).



Рис. 2. Влияние толщины диэлектрического слоя на распределение линий теплового потока в ИПС процессе. Толщина диэлектрического слоя *b*: а – 0 мм; b – 0,1 мм; с – 4 мм.



Рис. 3. Зависимость перепада температур между верхней и нижней границами образца (1, 2) и перепада температур в радиальном направлении (3, 4) от толщины изоляционного слоя для образца диаметром 20 мм. Высота

образца *h<sub>s</sub>*=3мм (2, 4,) и *h<sub>s</sub>*=6мм (1, 3).

Использование электрической изоляции способствует формированию перепада температур по высоте образца, не изменяя радиальный температурный градиент существенно. Предложенная технология позволяет достигать температурного режима спекания в объеме термоэлектрика, благоприятного для спекания каждого слоя материала использованного состава.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, гранты RFMEFI57914X0039-14.579.21.0039, RFMEFI58415X0013-14.584.21.0013 и №3/912/2014/К.

#### Литература:

 Анатычук Л.И. Термоэлектрические преобразователи энергии.
 Термоэлементы. Элементная база термоэлектричества. Киев: Институт термоэлектричества, 2003. 376 с.

2. Kuznetsov V. L., Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, Ed. by D. M. Rowe (Taylor and Francis, 2006) P. 38(1-12).

 Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments// Advanced Engineering Materials. 2014. Vol. 16. № 7. P. 830–849.

Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko
Yu.N., Lavrentev M.G., Sorokin A.I., Pshenai-Severin D.A., Blank V.D.,
Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Structure and Transport Properties of Bulk Nanothermoelectrics Based on Bi <sub>x</sub>Sb<sub>2-x</sub> Te<sub>3</sub> Fabricated by SPS Method //
J. Electron. Mater. 2013. Vol. 42. № 7. P.2110-2113.

Drabkin I.A., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Sorokin A.I., Pivovarov G.I., Bulat L.P. Anisotropy of thermoelectric properties of p-type nanostructured material based on (Bi, Sb)2Te3// Journal of Thermoelectricity. 2013. № 3. P. 35-46.

6. Булат Л.П., Пшенай-Северин Д.А., Нефедова И.А., Новотельнова А.В., Гуревич Ю.Г. Тепловые и электрические поля при искровом плазменном спекании термоэлектрических материалов// Научно-технический вестник информационных технологий механики и оптики. 2014. № 5(93). С. 38-45.

 Bulat L.P., Novotelnova A.V., Asach A.V., Tukmakova A.S., Osvenskii V., Parchomenko Y., Zhao L., Zongrui Q. Simulation of Thermal Fields in SPS Fabrication of Segmented Thermoelectric Legs // Journal of Electronic Materials -2016, 45(6), P. 2891-2894.

#### **References:**

Anatychuk L. I. Thermoelectric energy converters. Thermoelements.
 Element base of thermoelectricity. Kiev: Institute of thermoelectricity, 2003. P.
 367. (In Russian)

2. Kuznetsov V. L., Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, Ed. by D. M. Rowe (Taylor and Francis, 2006) P. 38(1-12)..

 Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments // Advanced Engineering Materials. 2014. Vol. 16. Iss 7. P. 830–849.

4. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko
Yu.N., Lavrentev M.G., Sorokin A.I., Pshenai-Severin D.A., Blank V.D.,
Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Structure and Transport Properties of Bulk Nanothermoelectrics Based on Bi <sub>x</sub>Sb<sub>2-x</sub> Te<sub>3</sub> Fabricated by SPS Method //
J. Electron. Mater. 2013. Vol. 42. № 7. P.2110-2113.

Drabkin I.A., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Sorokin A.I., Pivovarov G.I., Bulat L.P. Anisotropy of thermoelectric properties of p-type nanostructured material based on (Bi, Sb)2Te3// Journal of Thermoelectricity. 2013. № 3. P. 35-46.

6. Bulat L. P., Pshenai-Severin D. A., Nefedova I. A., Novotelnova A. V., Gurevich Yu. G. Thermal and electric fields during the spark plasma sintering of thermoelectric materials// Scientific and Technical Journal of Information technologies, Mechanics and Optics- St. P. 2014, № 5(93) P.38-45

 Bulat L.P., Novotelnova A.V., Asach A.V., Tukmakova A.S., Osvenskii V., Parchomenko Y., Zhao L., Zongrui Q. Simulation of Thermal Fields in SPS Fabrication of Segmented Thermoelectric Legs // Journal of Electronic Materials -2016, 45(6), P. 2891-2894.

## УДК: 004.032.26; 67.017

Добрица В.П., д.ф.-м.н., профессор Кафедра Информационной Безопасности Юго-западный государственный университет Курск, Россия Dobritsa@mail.ru

## НЕЙРОСЕТЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ИДЕНТИФИКАЦИИ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

#### Добрица В.П.

Аннотация: Описывается процесс построение нейронной сети для прогнозирования свойств сплавов или композитных материалов в зависимости от процентного содержания составляющих и других параметров.

**Ключевые слова:** Нейронная сеть, обучение нейронной сети, свойства материала, составляющие сплава, прогнозирование свойств.

# Neural network technologies in identification properties of materials

Dobritsa V.P., Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, professor Department of Information Sequrity Southwest state university Kursk, Russia Dobritsa@mail.ru

Abstract: Process creation of a neural network for forecasting of properties of alloys or composite materials depending on percentage the maintenance of components and other parameters is described. **Keywords:** Neural network, training of a neural network, property of material, alloy components, forecasting of properties.

В последние десятилетия широкое распространение получили нейросетевые технологии в различных областях – распознавание образов, прогнозирование временных рядов, диагностика заболеваний, защита информации и др. Далее рассмотрено применение нейронных сетей для идентификации свойств материалов таких, как сплавы, композитные материалы. В основе нейронной сети лежит понятие формального нейрона [1]

Формальный нейрон – это упрощенная математическая модель биологического нейрона, предназначенная для создания и моделирования искусственных нейронных сетей. Формальный нейрон представляет собой взвешенный сумматор сигналов, поступающих на входы нейрона. Формальный нейрон имеет большое число входов, каждый из которых имеет определенный вес. Далее вычисляется взвешенная сумма входных сигналов, иллюстрируемая на рис. 1.



Рис. 1

В результате суммирования можно получить выходной сигнал

$$S = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot x_i \,. \tag{1}$$

После вычисления взвешенной суммы всех сигналов вычисляется нелинейная функция, зависящая от одной переменной – вычисленной суммы. Эта функция называется функцией активации нейрона или передаточной функцией.

Искусственные нейронные сети представляют собой совокупность соединённых и взаимодействующих друг с другом формальных нейронов. Несмотря на простоту отдельных нейронов, будучи соединёнными в достаточно большую и сложную сеть с большим числом связей и управляемым взаимодействием, такие «локально примитивные процессоры» совместно способны решать довольно сложные задачи. Сети прямого

распространения не имеют связей, идущих в обратном направлении, или связей между нейронами одного слоя (рис. 2).

Первый слой (L<sub>1</sub>) является распределительным. В нейронах этого слоя никаких преобразований не проводится. Каждый нейрон выходного слоя (L<sub>n</sub>) задает некоторую функцию. Фундаментальное обоснование и прикладные вычислительные возможности нейронных сетей обосновываются теоремой А.Н. Колмогорова [2].



Рис. 2.

**Теорема.** Любая непрерывная функция  $f(x_1, x_2, ..., x_n)$ , принимающая, от *n* переменных, изменяющихся в этом же отрезке, может быть представлена в виде суперпозиции функций

$$f(x_1, x_2, ..., x_n) = \sum_{j=1}^{2n+1} g\left(\sum_{i=1}^n \alpha_i \varphi_i(x_i)\right),$$

где g и  $\varphi_i$  являются одноместными функциями, а  $\alpha_i$  константы.

Эта формула доказывает существование соответствующей нейронной сети, но не ясно как подбирать функции активации g и  $\varphi_i$ . Выходом из этой ситуации является увеличение скрытых слоев и выбором одной нелинейной

функции активации на всех скрытых слоях. На выходном слое функция активации выбирается линейной. Тогда исходную функцию можно аппроксимировать с любой наперед заданной точностью [3].

Настройка нейронной сети сводится к определению весовых коэффициентов  $w_{ij}$ , определяющих силу влияния выходного сигнала нейрона *i* –го одного слоя на нейрон *j*-го следующего слоя. Их определение осуществляется через «обучение» нейронной сети по обучающей серии.

Наиболее известным алгоритмом обучения нейронной сети является алгоритм обратного распространения ошибок. Но в данном случае более быстрым является так называемый «векторный алгоритм обучения» нейронной сети [4].

Опишем процесс получения обучающей серии на примере сплавов.

На нейроны  $x_1, x_2, ..., x_n$  входного слоя будут подаваться значения параметров, определяющих его состав. Например, процентное содержание составляющих сплава. Выходные нейроны  $y_1, y_2, ..., y_n$  будут характеризовать свойства сплава (например – твердость, вязкость, теплопроводность и др.). Экспериментальным путем устанавливают соответствие выбранным значениям входных параметров  $x_1^i, x_2^i, ..., x_n^i$  соответствующие значения выходных параметров  $y_1^i, y_2^i, ..., y_m^i$ , характеризующих свойства сплава.

При проведенных L экспериментах получаем обучающую серию  $x_1^i, x_2^i, ..., x_n^i - y_1^i, y_2^i, ..., y_m^i$ , где  $i \in \{1, 2, ..., L\}$ . После обучения нейронная сеть может для произвольного задания состава  $x_1^0, x_2^0, ..., x_n^0$  выдать предполагаемые его свойства  $y_1^0, y_2^0, ..., y_m^0$ . Чем больше обучающая серия, тем достовернее будет прогноз свойств сплава при выбранных долях его составляющих. Таким образом, нейросетевые технологии открывают новые возможности для определения без проведения экспериментов подбирать состав сплава с требуемыми заданными свойствами. Кроме этого, предлагаемый подход обеспечивает возможность прогнозирования свойств

материала с помощью подходящей нейронной сети и в других случаях. Например, для композитных материалов входными параметрами могут быть материалы составляющих слоев, толщины этих слоев, состав склеивающего материала и другие компоненты.

#### Список литературы:

- 1. Хейкин С. Нейронные сети. Полный курс. Ид-е 2, М. СПб. Киев, ИД «Вильямс», 2006.
- Головко В.А. Нейронные сети: обучение, организация и применение. – М., Радиотехника, 2001.
- Колмогоров А.Н. Представление непрерывных функций многих переменных суперпозицией функций одной переменной и сложением // ДАН СССР, 1958, с. 953-956.
- 4. Еремин А.В., Добрица В.П. Алгоритм обучения многослойных нейронных сетей с несколькими выходными нейронными на основе минимизации ошибок выходных векторов // «Нейрокомпьютеры: разработка, применение», №3, 2011, с. 24-28.

УДК 53.09

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СВОЙСТВА БИТУМОВ

И.В. Запороцкова, И.В. Архарова,

I.V. Zaporotskova, I.V. Arkharova

Ирина Владимировна Запороцкова, доктор физико-математических наук, Волгоградский государственный университет, Россия, г. Волгоград, irinazaporotskova@gmail.com

Ирина Викторовна Архарова, Волгоградский государственный университет, Россия, г. Волгоград, arkharova\_irina@mail.com

**Abstract.** It is assumed that carbon nanotubes can be used as an additive, which will improve the properties and functional characteristics of asphalt concrete coverings. The basic principles of creation of the new road material received by bitumen reinforcing by carbon nanotubes are presented.

The plan's analysis for development in the road and transport sphere suggested, that there are need of application of the new technologies. In this paper we suggested the new technology of road asphalt qualities improving using carbon nanotubes. For this reason studying of some properties of the received composite mixes is important.

The results of the experiment showed that the strength and elasticity of the resulting asphalt pavement have been increased, as well as increased water resistance, heat resistance and cold resistance and extended temperature range of its installation in the region of negative temperatures. This method is economical, effective and aimed at obtaining highly durable material having improved physical and mechanical properties and performance.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, углеродные нанотрубки, асфальтобетонные покрытия, армирование, допирование, физико-механические характеристики асфальтобетона.

**Keywords:** carbon nanomaterials, carbon nanotubes, asphalt concrete coverings, reinforcing, doping, physic-mechanical characteristics of asphalt concrete.

#### ВВЕДЕНИЕ.

Развитие фундаментальных прикладных представлений И 0 наноматериалах и нанотехнологиях уже в ближайшие годы приведет к многих сферах: кардинальным изменениям BO В материаловедении, энергетике, электронике, информатике, машиностроении, медицине, сельском хозяйстве. экологии. Не обойдет этот процесс и область строительства и, в частности, дорожно – транспортную сферу. Существенное дорог требует расширения развитие и модернизация BO всем мире направлений научных исследований для дорожно-транспортного комплекса.

В дорожном строительстве необходимо применять новые технологии, позволяющие создавать качественное дорожное покрытие.

Анализ общих сведений об асфальтобетонах и знания об упрочняющих характеристиках углеродных нанотрубок (УНТ) [1-4] — уникального материала нанотехнологий — позволили предположить, что углеродные нанотубулярные материалы могут быть использованы для улучшения эксплуатационных характеристик асфальтобетонов, причем возможно осуществлять присадки нанотрубок как в горячий, так и холодный битум. Введение углеродных нанотрубок [5-7] в жидкий битум существенно повышает прочность и упругость получаемого асфальтового покрытия. Важнейшим условием прочности и долговечности асфальтобетона является сцепление битума с поверхностью песка. Поскольку пески преимущественно кварцевые, а адгезия битума к поверхности кварцевых зерен недостаточна, то

нанотрубки, обладающие исключительно высокими адгезионными свойствами, обеспечат прочное сцепление битума с песком.

Способ упрочнения асфальтового дорожного покрытия углеродным наноматериалом осуществляется следующим образом [8]. За основу берут известный способ приготовления асфальтобетонной смеси по ГОСТ 9128 -84 [9]. Приготовление смеси заключается в смешении в нагретом состоянии щебня, природного дробленого песка, минерального порошка и нефтяного дорожного битума, взятых в соотношениях, определяемых требованиями указанного стандарта. При этом основным компонентом смеси является битум. Битумные вяжущие материалы, как правило, являются практически процесса нефтепереработки. Поэтому важнейшей отходами задачей модификации битумов становится улучшение физико таких ИХ механических и химических свойств. Для повышения долговечности и качества таких материалов используют введение в их состав различного рода добавок, позволяющих улучшить присущие битумам свойства И модифицировать их в необходимом для практики направлении. В предлагаемом способе это достигается добавлением в нефтяной битум

углеродного наноматериала (однослойных и многослойных углеродных нанотрубок) и их совместном структурировании.

Полученные по предложенной технологии композиты на основе битумов, допированных углеродным наноматериалом (углеродными нанотрубками), могут быть использованы при устройстве покрытий и оснований на автомобильных дорогах всех категорий во всех дорожно – климатических зонах России.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведено армирование битума углеродным наноматериалом углеродными нанотрубками, взятыми в различных массовых добавках: 0,001; 0,01; 0,1 мас. %. Экспериментально определены следующие параметры созданной композиционной смеси:

1) Растяжение при температуре 25 °С (ГОСТ 11505 – 75).

Сущность метода заключается в определении максимальной длины, на которую может растянуться без разрыва битум, залитый в специальную форму, раздвигаемую с постоянной скоростью при заданной температуре [10].

2) Вязкость (ГОСТ 11501 – 78).

Сущность метода заключается в измерении глубины, на которую погружаются иглы пенетрометра в испытуемый образец битума при заданной нагрузке, температуре и времени; значение выражается в единицах, соответствующих десятым долям миллиметра (0,1 мм) [11].

3) Температура размягчения (ГОСТ 11506–73).

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой битум, находящийся в кольце заданных размеров, в условиях испытания размягчается и, перемещаясь под действием стального шарика, коснется нижней пластинки [12].

Для определения влияния добавок УНТ на функциональные характеристики битума параллельно исследовались образец без добавок – базовый образец.

Результаты полученных значений вязкости, температуры размягчения и растяжения исследуемых образцов (базового образца битума без добавления углеродных нанотрубок и смесей битума с различным содержанием УНТ) представлены в табл. 1.

Содержание УНТ, %	Пенетрация (вязкость), мм	КиШ (температура размягчения),°С	Растяжение, см
Базовый образец	68±1,224	42,5±0,5	131,5±8,5
0,001%	51,25±1,299	46,25±0,2559	78±4
0,01%	58±1,581	45,75±0,2559	133,5±7,5
0,1%	66,75±2,680	43,125±0,125	148

Таблица 1 – Основные физико – механические параметры

На основании анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что при добавлении углеродных нанотрубок в битум его свойства улучшаются в двух параметрах из трех, а именно, улучшается показатель пенетрации и улучшается параметр растяжения. Из рассмотренных количеств УНТ, введенных в битум, лучшие результаты обнаруживает композитная смесь, содержащая 0,001% по массе углеродных нанотрубок.

Техническим результатом является повышение прочности и упругости получаемого асфальтового покрытия. Этот способ экономичен, эффективен и получение особо прочного материала, обладающего направлен на улучшенными физико – механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками. Снижение асфальтового износа покрытия, модифицированного углеродным наноматериалом, приведет К существенному экономическому эффекту.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Копотева Т.А. Ресурсная оценка сфагновых мхов и их восстановление после заготовки сырья // Растительные ресурсы. 2013. Т. 49, вып. 1. С. 57–64.

2. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение // Москва: Бином. 2011. 488 с.

 Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191 – 1231.

4. Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства // Волгоград : Изд – во ВолГУ. 2009. 469 с.

5. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века // Москва: Техносфера. 2003. 364 с.

6. Reich S., Thomsen C., Maultzsch J. Carbon nanotubes. Basic concepts and physical properties // Berlin: Wiley – VCH Verlag. 2003. 218 s.

 Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977 - 1009.

8. Запороцкова И.В., Сипливый Б.Н. Способ упрочнения асфальтового дорожного покрытия углеродным наноматериалом. Патент РФ № 2515007 С1, зарегистрировано в Государственном реестре изобретении РФ. Опубликовано: 10.05.2014, Бюл. № 13.

 9. ГОСТ 9128 – 84. Смеси асфальтобетонные дорожные, аыеродромные и асфальтобетон. – взамен ГОСТ 9128-76; введ. 01.01.1985. – М.: Стандартинформ, 1986. – 28 с.

ГОСТ 11505 – 75. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости. – взамен ГОСТ 11505 – 65; введ. 01.01.1977. – М.: Стандартинформ, 2008. – 4 с.

 ГОСТ 11501 – 78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – взамен ГОСТ 11501 – 73; введ. 01.01.1980. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.

12. ГОСТ 11506 – 73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. – взамен ГОСТ 11506 – 65; введ. 01. 07.1974. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.

## УДК 621.3.049.77

#### Козлов Владимир Николаевич,

д.т.н., профессор кафедра САУ, ИКНТ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Санкт-Петербург, Россия e-mail: saiu@ftk.spbstu.ru

Ефремов Артём Александрович, к.ф.-м.н., доцент кафедра САУ, ИКНТ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Санкт-Петербург, Россия e-mail: saiu@ftk.spbstu.ru

## ОБЗОР И АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ РАЗВИТИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Козлов В. Н., Ефремов А. А.

**Аннотация:** анализируются классы и свойства математических моделей наноматериалов, определены требования к структуре обобщенных моделей

Ключевые слова: наноматериалы, математические модели, свойства структур и моделей наноматериалов

# **Review And Analysis of Trends In The Development of Mathematical Models of Nanomaterials And Nanotechnologies**

Kozlov Vladimir Nikolaevich,

Doctor of Technical Sciences, professor SAU department, IKNT Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University Saint-Petersburg, Russia, saiu@ftk.spbstu.ru

*Efremov Artyom Aleksandrovich, Candidate of Physico-mathematical Sciences, associate professor SAU department, IKNT*  Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University Saint-Petersburg, Russia, saiu@ftk.spbstu.ru

**Abstract:** The classes and properties of mathematical models of nanomaterials are being analyzed, the requirements for the structure of the generalized models are determined.

Keywords: nanomaterials, mathematical models, properties of the structures and models of nanomaterials

Развитие исследований и разработок в области наномира и новые научные и технологические знания требуют определения базисных понятий, базисных операций и базисных методов как минимально необходимых объектов для создания математических моделей, в частности, квантового уровня. Основные термины наномира собраны И обобшены в энциклопедическом формате в книге V. E. Borisenko, S. Ossicini, What is What in the Nanoworld (Wiley-VCH, Weinheim, 2004), 335 р., а также в исследованиях других авторов. Ряд авторов связывает определения с двумя подходами.

Согласно первому подходу объекты наномира рассматриваются с учетом только их наноразмерных параметров, для которых устанавливаются условные границы возможных изменений. Согласно второму подходу особыми объекты наномира характеризуются свойствами, которые проявляются в силу присущих им наноразмерам. Известны размеры некоторых естественных и искусственных нанообъектов в диапазоне размеров от 10 м до 1 A (1A =  $10^{-10}$  м., т.е. 1 ангстрем в 10 раз меньше нанометра и соответствует диаметру самого маленького из атомов – атома водорода). Объекты наномира с размерами в пределах от 1 до 100 нм, требуют специальных подходов к моделированию, включая применение квантовых моделей наносистем.

Главная особенность нанообъектов состоит в том, что в силу их малости в них проявляются **особые свойства**, которые во многих случаях могут проявляться, если размеры нанообъектов превышают условно установленный предел в 100 нм. В связи с этим в литературе отмечается, что

приставка «нано» – это обобщенное отражение объектов исследований, прогнозируемых явлений, эффектов и способов их описания, чем просто характеристика протяженности базового структурного элемента. В связи с часто необходимо использовать структурно-квантовые модели наносистем.

В соответствии с указанным размерным ограничением нанообъектов верхняя граница наноразмерной области соответствует минимальным компонентам в больших интегральных схемах. С другой стороны, многие вирусы имеют размер около 10 нм, а характерный размер белковых молекул составляет около 1 нм (например, радиус знаменитой двойной спирали молекулы ДНК равен именно 1 нм). Наиболее распространенным термином наномира является термин «наноматериалы». Материалы – это такие вещества, которые используются или пригодны к использованию для решения практических задач. Вещества являются одним из видов материи (наряду с полями). Основные характеристики веществ – структура и свойства.

Структура веществ – это совокупность составляющих их элементов, обладающих обеспечивающими устойчивыми взаимосвязями, ИХ целостность и сохранение их свойств. Свойства веществ – это их количественные качественные ИЛИ признаки, которые отражают индивидуальность каждого из них или, наоборот, общность с другими веществами и проявляются при сравнении разных веществ. Все вещества, в конечном счете, состоят из элементарных частиц (протонов, нейтронов, электронов и др.), обладающих не равной нулю массой покоя, т.е. массой, отнесенной к некоторой системе отсчета, в которой эти частицы являются неподвижными. Естественные науки (физика, химия, биология) изучают главным образом вещества, организованные в атомы и молекулы. Атом – это электрически нейтральная система, состоящая из положительно заряженного ядра, образованного нуклидами (протонами и нейтронами), и отрицательно заряженной оболочки, образованной электронами. Атом является

наименьшей частицей химического элемента, представляющего собой совокупность нуклидов и электронов, характеризующуюся определенным порядковым номером, который численно равен модулю заряда нуклидов и однозначно определяет химическую индивидуальность элемента и его положение в Периодической системе химических элементов. Связи атомов одного или разных химических элементов образуют более сложные частицы – молекулы. Число атомов в составе молекул колеблется в очень широких пределах: от двух (например, молекула водорода) до нескольких сотен и тысяч (например, молекулы полимеров). Вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях: плазменном, газообразном, жидком и твердом. По своему происхождению выделяются природные и синтетические вещества. Они могут обладать различными физическими, химическими или биологическими свойствами, которые зависят от их структуры. Главное отличие материалов от веществ заключается в том, что материалы характеризуются функциональными свойствами, определяющими области применения. На практике применяются твердотельные материалы, обычно представляющие собой специально приготовленные образцы, которые обладают определенными конструктивными признаками – конфигурационными и размерными параметрами.

Наноматериалы – это такие материалы, которые характеризуются нанометровым масштабом размеров хотя бы в одном из трех измерений. При этом нанометровый масштаб размеров может относиться к образцу материала в целом или к структурным элементам. Соответственно, в первом случае нанообъектами является непосредственно образцы материалов, во втором – их структурные элементы. Наноматериалы, как и обычные материалы, могут находиться в *различных агрегатных состояниях*. На практике наибольшее распространение находят твердотельные наноматериалы. Наиболее характерными особенностями наноматериалов, которые целесообразно учитывать при моделировании являются:

 модели с нетрадиционными видами симметрии структуры и особых видов сопряжения границ раздела фаз;

 модели с учетом ведущей роли процессов самоорганизации в структурообразовании, доминирующих над процессами искусственного упорядочения;

 модели, учитывающие высокую полевую активность и каталитическую избирательность поверхности наночастиц и их ансамблей;

модели с учетом особого характера протекания процессов передачи
 энергии, заряда и конформационных изменений;

 модели, учитывающие низкое энергопотребление, высокую скорость и наличием синергетических признаков.

К числу причин проявления вышеуказанных особенностей наноматериалов и наносистем относятся: высокая удельная поверхность и связанная с ней высокая энергетическая активность наночастиц; повышенная роль размерных эффектов, которая проявляется как в индивидуальных наночастицах, так и в их ансамблях – из-за значительной площади границ раздела. Все это находит свое отражение в механизмах упорядочения наночастиц, свойствах наночастиц и их ансамблей, в закономерностях различных процессов.

С понятием «наноматериалы» тесно связано понятие «наносистемы». В самом общем случае под системами понимаются целое, состоящее из частей. Системы, образованные материальными объектами, могут подразделяться на различные виды систем в зависимости от характеризующих их признаков. Так, предметом изучения в физике, химии и биологии являются системы, представляющие собой совокупность материальных объектов, характеризующихся физическими, химическими или биологическими свойствами, а также взаимосвязями соответственно физической, химической или биологической природы. Например, в физике это – квантовомеханические системы, т.е. нуклидо-электронные системы, дискретные

значения энергии которых определяются набором квантовых чисел, в химии – системы химических реагентов.

Важную роль играют функциональные системы, т.е. такие системы материальных объектов, использующие для решения практических задач и, функциональными свойствами для обладающие применения. Модели функциональных систем должны учитывать изготовление на основе различных материалов, которые подразделяются на сырье (материалы, ранее не подвергавшиеся переработке), И полуфабрикаты (материалы, подвергнутые предварительной, частичной переработке). Как и образцы функциональные системы обладают конструктивными материалов, *признаками*. Обычно они представляют собой устройства с конструкцией, определенной конфигурацией, размерами, пространственным положением и взаимосвязью компонентов.

Функциональные наносистемы подобно наноматериалам характеризуются нанометровым масштабом размеров хотя бы в одном из трех измерений. *Свойства функциональных наносистем*, как и свойства наноматериалов, могут проявляться необычным образом в силу присущего им нанометрового масштаба размеров. На практике наибольшее распространение находят *твердотельные функциональные наносистемы*.

Развитие наноматериалов происходит В тесной взаимосвязи с развитием нанотехнологий, которые представляют собой совокупность методов и средств, позволяющих контролируемым образом создавать наноматериалы, а также применять их по назначению. Таким образом, обшем обеспечивают решение нанотехнологии в случае трех взаимосвязанных задач:

1) Синтез наноматериалов с заданной структурой и свойствами.

2) **Применение наноматериалов** по назначению с учетом их структуры и свойств.

3) Контроль и исследование структуры и свойств наноматериалов как в ходе их получения, так и в процессе их применения.

Научным фундаментом для развития наноматериалов и технологии ИХ получения является нанонаука систематизированное знание закономерностей и механизмов поведения вещества в нанометровом масштабе размеров. Термин «нанонаука» не имеет достаточно точного определения. Это объясняется процессом становления нанонауки в развитии и слиянии ряда научных направлений. Нанонаука основана на физике, химии и биологии, прежде всего, на тех разделах этих научных дисциплин, в которых изучаются объекты, состоящие из счетного числа атомов или молекул, т.е. такие объекты, в которых в значительной степени проявляется сильная зависимость свойств от размеров, дискретная атомномолекулярная структура вещества, квантовые закономерности поведения.

На практике распространены твердотельные наноматериалы, а главным научным базисом создания их моделей является теория твердого тела. Наноматериалы имеют ряд структурных особенностей, которые обусловлены наличием параметров, которые могут относиться к структуре, как в целом, так и к ее отдельным элементам. Структурные особенности наноматериалов отражаются в необычном проявлении их свойств. Поскольку наноматериалы лежат в основе создания наносистем, то свойства наносистем в значительной степени зависят от свойств наноматериалов. Существуют виды наноматериалов, каждый из которых характеризуется присущей ему спецификой свойств. Особенности структуры, И как следствие, наноматериалов и создаваемых на их основе наносистем проявляются, прежде всего, в размерных эффектах, среди которых особое место занимают квантовые эффекты.

Наноматериалы и их модели подразделяются по степени структурной сложности на *наночастицы* и *наноструктурные материалы*. Наночастицы представляют собой наноразмерные комплексы определенным образом взаимосвязанных атомов или молекул, к которым относятся:

a) нанокластеры, включающие упорядоченные нанокластеры с определенным порядком в расположении атомов или молекул и сильными химическими связями, а также неупорядоченные нанокластеры, где отсутствует порядок в расположении атомов или молекул и слабыми химическими связями.

б) нанокристаллы (кристаллические наночастицы) с упорядоченным расположением атомов или молекул и сильными химическими связями – подобно массивным кристаллам (макрокристаллам).

в) **фуллерены**, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде *сфероподобного каркаса*.

г) нанотрубки, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру с *цилиндрическим каркасом*, закрытым с торцов каркасными куполами.

Наноструктурные материалы (HM) представляют собой ансамбли наночастии, где наночастицы играют роль структурных элементов. НМ подразделяются взаимосвязи ПО характеру наночастиц на консолидированные наноматериалы И нанодисперсии. Консолидированные наноматериалы – это компактные твердофазные материалы, состоящие из наночастиц, которые имеют фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связаны непосредственно друг с другом. К консолидированным наноматериалам относятся: нанокристаллические материалы, состоящие из нанокристаллов, обычно называют нанозернами, ИЛИ нанокристаллитами; которые фуллериты, состоящие из фуллеренов; фотонные кристаллы, состоящие из пространственно упорядоченных элементов, сравнимых по размеру в одном, двух или трех направлениях с полудлиной световой волны; слоистые нанокомпозиты (сверхрешетки), состоящие из слоев различных материалов наноразмерной толщины, матричные нанокомпозиты, состоящие из *твердофазной основы – матрицы*, в объеме которой распределены наночастицы (или нанопроволоки); нанопористые материалы,

характеризующиеся наличием нанопор; наноаэрогели, содержащие прослойки наноразмерной толщины, разделяющие поры. Нанодисперсии представляют собой дисперсные системы с наноразмерной дисперсной фазой.

В нанокристаллах наблюдается заметное изменение тепловых свойств, что связано с изменением характера тепловых колебаний атомов. В ферромагнитных наночастицах при уменьшении размера ниже некоторого критического значения становится энергетически невыгодным разбиение на домены. В результате наночастицы превращаются из полидоменных в однодоменные, приобретая ЭТОМ особые при магнитные свойства. выражающиеся в суперпарамагнетизме. Весьма необычными свойствами в специфики своей структуры характеризуются силу фуллерены И нанотрубки, а также молекулярные и биомолекулярные комплексы, функционирование которых подчиняется соответственно законам молекулярной химии и биологии. Особенности структуры и свойств индивидуальных наночастиц накладывают определенный отпечаток на структуру и свойства образуемых на их основе консолидированных наноматериалов и нанодисперсий. Типичным тому примером являются нанокристаллические материалы, которые характеризуются пониженной долей зерен и, соответственно, повышенной долей межзеренных границ в объеме материала. В них происходит изменение структурных характеристик зерен и межзеренных границ. В результате в нанокристаллических материалах существенно изменяются механические свойства. При определенных условиях эти материалы могут обладать сверхтвердостью или сверхпластичностью. В практическом отношении особый интерес представляют электронные свойства обусловленные наноструктур, квантовыми

эффектами. Наноматериалы являются основой создания наносистем различного функционального назначения, которые по принципу действия разделяются на электронные, оптические и механические. В результате

можно создать объекты микронаносистемной техники, наносистемной техники, микросистемной техники, наноэлектроники, нанооптики, спинтроники, наномеханики, нанооптомеханики, нанооптоэлектроники, нанооптоэлектромеханики, молекулярной электроники, наноробототехники, нанофотоники, наносенсорики.

Электронные наносистемы основаны на преобразовании электрических сигналов, а оптические наносистемы – оптических (световых) сигналов в электрические и наоборот. Механические наносистемы созданы на основе преобразования механического движения. Системно-аналитическая классификация математических моделей наносистем дана в табл. 1.

Таблица 1. Математические модели интегративных наносистем

«Производящие» модели	Электронные наносистемы	Оптические наносистемы	Механичские наносистемы
Электронные наносистемы	Электронные наносистемы	Электронно- оптические наносистемы	Механико- электронные наносистемы
Оптические наносистемы	Оптико- электронные наносистемы	Оптические наносистемы	Механико- оптические наносистемы
Механические наносистемы	Электронно- механические наносистемы	Оптико- механические наносистемы	Механические наносистемы
Оптоэлектронн ые наносистемы			
Электромехани ческие наносистемы			
Оптомеханичес кие наносистемы			

Совокупности образуют наносистем определенных типов интегрированные отрасли наносистемной техники – наноэлектронику, нанооптику и наномеханику. Развитие различных типов наносистем идет в тесной взаимосвязи, что приводит к созданию сложных по конструкции, интегрированных наносистем, таких как нанооптоэлектронные, наноэлектромеханические, нанооптомеханические нанооптоэлектро-И системы (см. табл.1). Создание механические наносистем является дальнейшим шагом на пути развития соответствующих микросистем.

Обычно на практике наносистемы встраиваются в различные микросистемы, формируя тем самым перспективное направление современной системной техники – микронаносистемную технику.

Математические модели наносистем должны учитывать квантовые процессы в наносистемах, дополняют модели, использующие формализм Лагранжа и другие подходы для описания процессов в них. При этом должны также учитываться базисные модели процессов и ограничения. При этом могут учитываться три группы фундаментальных явлений, определяющих ограничения поведение подвижных носителей заряда (электронов и дырок) в наноразмерных структурах. Это квантовое ограничение, баллистический транспорт и квантовая интерференция, туннелирование, которые по происхождению представляют типичные квантово-механические явления. Квантовое ограничение имеет место случаи, когда свободное движение электронов, по крайней мере, в одном из направлений оказывается ограниченным потенциальными барьерами, образующимися В наноструктуре. Это вносит новые закономерности в спектр разрешенных энергетических состояний и перенос носителей заряда через наноструктуру. Свободный электрон, движущийся В трехмерной системе, имеет кинетическую энергию с величиной, соответствующей пространственным компонентам его импульса.

В наноструктуре свободное движение электрона может быть ограничено, по крайней мере, в одном направлении. В данном направлении,

пусть это будет направление вдоль оси, а силы, удерживающие электрон, могут быть представлены бесконечно глубокой потенциальной ямой. Бесконечно высокий потенциальный барьер предотвращает нахождение электрона за границами этой области. Таким образом, волновая функция, соответствующая электрону, должна обращаться в нуль на границах потенциальной ямы. Только ограниченный набор волновых функций отвечает такому условию. Это стоячие волны с определенной длиной волны.

Как известно, принцип неопределенности приводит к выводу о ненулевом значении минимальной энергии электрона, замкнутого в потенциальной яме. Конечное (ненулевое) минимальное значение энергии электронов и дискретность разрешенных энергетических состояний для них в наноструктуре, возникающие как следствие квантово-волнового поведения электрона в замкнутом пространстве, называют эффектом квантового ограничения. Он характерен для электронов и дырок. В твердых телах квантовое ограничение может быть в трех пространственных направлениях.

Количество направлений в твердотельной структуре, где эффект квантового ограничения отсутствует, используется в качестве критерия для классификации элементарных наноструктур по трем группам. Примеры структур наносистем, данных на рис. 1 – 3, иллюстрируют известные результаты.



Рис. 1. Структура материала будущего



Рис. 2. Структура типа «квантовых кораллов»



Рис. 3. Модель молекулы бакиболла

К наносистемам относятся квантовые пленки (КП), квантовые проволоки и квантовые точки. КП – это двумерные (2D) структуры с квантовым ограничением только в одном направлении – по толщине пленки. Носители заряда в КП свободно двигаются в плоскости. Их общая энергия складывается из квантованных значений как эффекта квантового ограничения в направлении.

Таким образом, из данного обзора следует комплекс требований к математическим моделям наносистем, которые должны формироваться с учетом структурного, квантового, функционального, количественного и *качественного* критериев математического подобия, необходимых для создания моделей состояний нанопроцессов и методов их анализа и синтеза.

# УДК 658.512.011.56

## Козлов Владимир Николаевич,

д.т.н., профессор кафедра САУ, ИКНТ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Санкт-Петербург, Россия saiu@ftk.spbstu.ru

#### Ефремов Артём Александрович,

к.ф.-м.н., доцент кафедра САУ, ИКНТ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Санкт-Петербург, Россия saiu@ftk.spbstu.ru

## МОДЕЛИ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛОКАЛЬНО ОПТИМАЛЬНЫХ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

Козлов В. Н., Ефремов А. А.

Аннотация: рассмотрена методика синтеза систем локально оптимального управления, исследована устойчивость в форме условий сжатия разностного оператора евклидова пространства.

**Ключевые слова:** локально оптимальное управление, разностный оператор системы, условия сжатия.

# Models For The Synthesis of The Optimal Control Systems For The Technological Processes

## Kozlov Vladimir Nikolaevich,

Doctor of Technical Sciences, professor SAU department, IKNT Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University Saint-Petersburg, Russia, saiu@ftk.spbstu.ru

*Efremov Artyom Aleksandrovich, Candidate of Physico-mathematical Sciences, associate professor SAU department, IKNT Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University Saint-Petersburg, Russia,* saiu@ftk.spbstu.ru **Abstract:** A method of synthesis of the locally optimal control systems is considered, the stability in the form of compression conditions of the difference operator in Euclidean space is studied. **Keywords:** locally optimal control, the system difference operator, compression conditions.

Рассматривается операторный метод синтеза нелинейных систем автоматического управления на основе проекционных операторов конечномерной оптимизации [1 – 3]. Метод использует модели дискретных или непрерывных объектов управления, которые описываются разностными или дифференциальными кусочно-линейными операторами.

Сформулированы операторы конечномерной оптимизации для решения задач в конечномерном евклидовом пространстве, в которые «погружаются» задачи аналитического вычисления управлений дискретных автоматических систем.

1. Синтез дискретных систем с допустимыми и локально оптимальными управлениями. Действующий в евклидовом пространстве разностный оператор системы с допустимыми управлениями, имеющий вид

$$x_{k+1} = \bar{H} x_k + \gamma F_u T \tilde{\theta} P^0 C \eta_k \in R^{n_x}, \ y_k = C x_k \in R^{n_y}, \ x_{k0} = x^0,$$
(1.a)

с *параметром допустимости*  $\tilde{\theta} = 1 - 2\theta$ ,  $\theta \in [0, 1]$  и управлениями, которые заданы проектором на ядро оператора *A*:

$$P^{0} = E_{n} - P_{A}A, P_{A} = A^{T}\overline{A}, \quad \overline{A} = (AA^{T})^{-1}, A = (E_{n}|-cF_{u}),$$

по условию устойчивости должен быть *сжимающим*. При этом локально допустимое (оптимальное) управление в (1) аналитически задается *оператором допустимых решений (оптимизации)* 

$$u_{k*} = \gamma T \arg \min \left\{ \varphi = \| z_k - C_k \|_2^2 \left| A z_k = b_k = c H x_k, \| z_k \|_2^2 \le r^2 \right\} =$$
  
=  $\gamma T \left( P_A b_k + P^0 C_k \eta_k \right) = \gamma T \left( P_A b_k + \tilde{\theta} T P^0 C_k \eta_k \right),$   
$$T = \left( 0_{n_u \times n_y} \left| E_{n_u \times n_u} \right), \eta_k = \left( r^2 - \| P_A c H x_k \|_2^2 \right)^{1/2}.$$
 (1.6)

Теорема. Пусть выполнены условия:

1. Разностный оператор (1.а) имеет управляемую по Р. Калману пару  $(\bar{H}, F_u)$ .

2. Параметр  $\gamma \in R$  определяет линейный устойчивый оператор подсистемы с минимально-фазовым объектом с линейным проекционным управлением

 $\overline{H} = \left(E_n + \gamma F_u T P_A c\right) H, \left\|H\right\| < 1,$ 

для которого выполнены условия устойчивости с запасом устойчивости

 $\|\Delta H\| = 1 - \|\overline{H}\|.$ 

3. Нелинейная часть управления

$$u_{k*} = \gamma T \tilde{\theta} P^{0} C_{k} \eta_{k},$$

заданная оператором (1.б), учитывает ограничения на координаты и управления.

4. Оператор (1) имеет единственную стационарную точку.

5. Справедливы оценки для инвариантного множества

$$S(0,r_1) = \left\{ x_k \mid ||x_k||^2 \le r_1^2, r_1 = r(||c|| \cdot ||H|| \cdot ||\overline{A}||)^{-1} \right\},\$$

поскольку параметры заданы равенствами  $P^{0}C_{k}\eta$ ,  $||P^{0}C_{0}|| = 1$ , ||T|| = 1.

6. Выполнена регуляризация для параметра  $\theta \in [0, 1]$  проектором

$$p_{1}(\theta) = 0, 5(|\theta| - |\theta - 1| - 1) \in [0, 1] \in \mathbb{R}, |p_{1}(a) - p_{1}(b)| \le L_{1}|a - b|, L_{1} \le 1,$$
(3)

а также для счетных условий совместности ограничений

$$\alpha_k = r^2 - p_2 \left( \left\| P_A c H x_k \right\|^2 \right) \ge 0, \ k = 1, 2, ...,$$

кусочно-линейным проектором на интервал числовой оси

$$p_{2}(q_{k}) = 0.5\left(\left|q_{k}^{T}q_{k}-\varepsilon^{2}\right|-\left|q_{k}^{T}q_{k}-\left(r-\varepsilon\right)^{2}\right|+\varepsilon^{2}+\left(r-\varepsilon\right)^{2}\right)\in\left[\varepsilon^{2},\left(r-\varepsilon\right)^{2}\right]\in \mathbb{R},$$
(4)

с постоянной Липшица L<sub>2</sub>.

Тогда, если выполнено неравенство

$$\left|\gamma\right| < \left[1 - \left\|\bar{H}(\gamma)\right\|\right] \left[\left\|F_{u}\right\| \cdot \left\|P_{A}\right\| \cdot \left\|c\right\| \cdot \left\|H\right\| L_{0}L_{1}L_{2}\left(1 + 2L\left|\tilde{\theta}\right|r\right)\right]^{-1},\tag{5}$$

то дискретная система локально допустимого управления с оператором объекта (1.а), управлением (1.б) и регуляризацией (3), (4) является устойчивой в шаре (2) евклидова пространства, включающем векторы

$$x_{k0}, x_k, x_*, C_k \in S(0_n, r_1),$$

с инвариантным множеством типа (2). Неравенство (5) содержит условия устойчивости для системы локально оптимального управления, в которой «параметр допустимости» заменяется «параметром оптимальности», принадлежащим интервалу [0, 1] [1, 3].

Рассмотрены применения метода для управления крупными энергетическими системами, распределенными системами передачи углеводородов по магистральным сетям и движущимися объектами.

#### Список литературы:

- 1. Козлов В.Н. Метод нелинейных операторов в проектировании динамических систем. Изд-во Ленингр. гос. ун-та. Л.: 1986.
- 2. Козлов В.Н. Негладкие системы, операторы оптимизации и устойчивость. Изд-во Политехн. ун-та. СПб.: 2012.
- 3. Козлов В.Н. Устойчивость разностных операторов систем с проекционными локально оптимальными управлениями И регуляризацией. Труды VI Международной научной конференции проблемы «Современные И методы теории операторов И гармонического анализа и их приложения». Изд-во Южного федераль. ун-та. Ростов на Дону. 2016.
## УДК 621.311.25

### Козлов Владимир Николаевич,

Д.т.н., профессор кафедра САУ, ИКНТ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Санкт-Петербург, Россия e-mail: saiu@ftk.spbstu.ru

Трофимов Павел Александрович

к.т.н. Оренбургское президентское кадетское училище e-mail: saiu@ftk.spbstu.ru

Акимов Иван Алексеевич Д.т.н., профессор Оренбургский государственный педагогический университет e-mail: saiu@ftk.spbstu.ru

### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТЕПЛООБМЕНА В МНОГОСЛОЙНОМ ЦИЛИНДРЕ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

Козлов В. Н., Трофимов П.А., Акимов И. А.

**Аннотация.** Метод конечных интегральных преобразований обобщен для задачи диффузии многослойного цилиндра.

Ключевые слова: многослойные, цилиндр, теплопроводность, метод конечных интегральных преобразований.

# **Application of The Method of Finite Integral Transformations To Heat Transfer Problems In Multilayer Cylinders**

Kozlov Vladimir Nikolaevich, Doctor of Technical Sciences, professor SAU department, IKNT Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University Saint-Petersburg, Russia, e-mail: saiu@ftk.spbstu.ru Trofimov Pavel Aleksandrovich

e-mail: saiu@ftk.spbstu.ru

Akimov Ivan Alekseevich

Doctor of Technical Sciences Orenburg State Pedagogical University Orenburg, Russia elok2004@yandex.ru

**Abstract:** The method of finite integral transformations is generalized for the diffusion problem in the multilayer cylinder.

**Keywords:** multilayer cylinder, the thermal conductivity, the method of finite integral transformations.

1. Введение и постановка задач многослойной диффузии. Многослойные конструкции по многим характеристикам превосходят аналогичные цельные материалы. Составной характер этих материалов создавать композитные материалы с позволяет оптимальными характеристиками. Сильным препятствием на пути к внедрению этих материалов дорогостоящее производство. Сложный является технологический процесс регламентирует температурные режимы на всех этапах производства. В данной работе обобщается метод конечных интегральных преобразований для многослойных областей.

Рассматривается модель (1) – (6) диффузии для многослойных цилиндрических конструкций, определенная следующими соотношениями

$$\frac{\partial P_i(r_i,\tau)}{\partial \tau} = a_i^2 \left( \frac{\partial^2 P_i(r_i,\tau)}{\partial r_i^2} + \frac{1}{r_i} \frac{\partial P_i(r_i,\tau)}{\partial r_i} \right),\tag{1}$$

с начальными условиями

$$P_i(r_i, 0) = h_i(r_i) \tag{2}$$

и однородными граничными условиями

$$\lambda_1 \frac{\partial P_1(R_0, \tau)}{\partial r_1} - \alpha_1 P_1(R_0, \tau) = 0, \qquad (3)$$

$$\lambda_{N} \frac{\partial P_{N}(R_{N},\tau)}{\partial r_{N}} + \alpha_{N} P_{N}(R_{N},\tau) = 0, \qquad (4)$$

$$P_{j}(R_{j},\tau) = P_{j+1}(R_{j},\tau),$$
(5)

$$\lambda_{j} \frac{\partial P_{j}(R_{j},\tau)}{\partial r_{j}} = \lambda_{j+1} \frac{\partial P_{j+1}(R_{j},\tau)}{\partial r_{j+1}}.$$
(6)

**2.** Ядро интегрального преобразования. Решение задачи (1) – (6) определяется на основе метода конечных интегральных преобразований. Ядро преобразования подбирают для упрощения получения изображений. Пусть имеют место равенства  $P_i(r_i, \tau) = X(\tau)W_0(r_i)$ , тогда разделяя переменные, можно получить равенства

$$\frac{dX}{d\tau}\frac{1}{a_i^2 X(\tau)} = \frac{1}{W_0(r_i)} \left(\frac{d^2 W_0(r_i)}{dr_i^2} + \frac{1}{r_i}\frac{dW_0(r_i)}{dr_i}\right) = -\frac{\xi_n^2}{a_i^2},$$

где  $\xi_n$  – собственные числа. Следующие уравнения

$$\frac{d^2 W_0(r_i)}{dr_i^2} + \frac{1}{r_i} \frac{dW_0(r_i)}{dr_i} + \frac{\xi_n^2}{a_i^2} W_0(r_i) = 0, \qquad (7)$$

подстановкой  $z = \xi_n r_i / a_i$ , при  $\mu = 0$ , сводятся к уравнению Бесселя

$$W_0''(z) + \frac{1}{z}W_0'(z) + \left(1 - \frac{\mu^2}{z^2}\right)W_0(z) = 0$$

Таким образом, решением уравнения (7) является комбинация цилиндрических функций Бесселя первого и второго рода

$$W_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right) = C_i^n J_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right) + D_i^n Y_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right).$$
(8)

Постоянные  $C_i^n$  и  $D_i^n$  постоянные коэффициенты для *i*-го слоя в решении (8), соответствующие положительному корню  $\xi_n$  некоторого характеристического уравнения. Для определения этих коэффициентов и уравнения можно воспользоваться граничными условиями (3) – (6) для функции (8), полагая, что выполнены условия

$$C_1^n = 1, (9)$$

$$D_1^n = -\left(\alpha_1 J_0\left(\frac{\xi_n}{a_1}R_0\right) + \lambda_1 \frac{\xi_n}{a_1} J_1\left(\frac{\xi_n}{a_1}R_0\right)\right) / \left(\alpha_1 Y_0\left(\frac{\xi_n}{a_1}R_0\right) + \lambda_1 \frac{\xi_n}{a_1} Y_1\left(\frac{\xi_n}{a_1}R_0\right)\right), \quad (10)$$

$$D_{j+1}^{n} = \left( C_{j}^{n} J_{0} \left( \frac{\xi_{n}}{a_{j}} R_{j} \right) + D_{j}^{n} Y_{0} \left( \frac{\xi_{n}}{a_{j}} R_{j} \right) - C_{j+1}^{n} J_{0} \left( \frac{\xi_{n}}{a_{j+1}} R_{j} \right) \right) / Y_{0} \left( \frac{\xi_{n}}{a_{j+1}} R_{j} \right), \quad (11)$$

$$C_{j+1}^{n} = \left(\frac{\lambda_{j}a_{j+1}}{\lambda_{j+1}a_{j}}Y_{0}\left(\frac{\xi_{n}}{a_{j+1}}R_{j}\right)\left[C_{j}^{n}J_{1}\left(\frac{\xi_{n}}{a_{j}}R_{j}\right) + D_{j}^{n}Y_{1}\left(\frac{\xi_{n}}{a_{j}}R_{j}\right)\right] -$$
(12)

$$-Y_{1}\left(\frac{\xi_{n}}{a_{j+1}}R_{j}\right)\left[C_{j}^{n}J_{0}\left(\frac{\xi_{n}}{a_{j}}R_{j}\right)+D_{j}^{n}Y_{0}\left(\frac{\xi_{n}}{a_{j}}R_{j}\right)\right]\right)\left/\left(J_{1}\left(\frac{\xi_{n}}{a_{j+1}}R_{j}\right)Y_{0}\left(\frac{\xi_{n}}{a_{j+1}}R_{j}\right)-J_{0}\left(\frac{\xi_{n}}{a_{j+1}}R_{j}\right)Y_{1}\left(\frac{\xi_{n}}{a_{j+1}}R_{j}\right)\right)\right|$$

Последнее условие использовано как характеристическое уравнение для  $\xi_n$ 

$$\alpha_N C_N^n J_0\left(\frac{\xi_n}{a_N}R_N\right) + \alpha_N D_N^n Y_0\left(\frac{\xi_n}{a_N}R_N\right) - \lambda_N C_N^n \frac{\xi_n}{a_N} J_1\left(\frac{\xi_n}{a_N}R_N\right) - \lambda_N D_N^n \frac{\xi_n}{a_N} Y_1\left(\frac{\xi_n}{a_N}R_N\right) = 0.$$
(13).

Полученное решение является комбинацией цилиндрических функций (8) с коэффициентами, определенными формулами (9), (10), (12), (11) и соответствующим характеристическим уравнением. С другой стороны, получено ядро (8) интегрального преобразования для (1) – (6). Далее рассмотрена формула обращения для этого преобразования.

**3.** Формула обращения. Конечное интегральное преобразование для многослойных цилиндрических областей определено как преобразование для каждой *i*-й области

$$\overline{f_i}(\xi_n) = \int_{R_{i-1}}^{R_i} r_i f_i(r_i) W_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right) dr_i , \qquad (13)$$

где  $f_i(r_i)$  удовлетворяет условиям Дирихле на интервале  $[R_{i-1}, R_i]$  и существует разложение

$$f_i(r_i) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n W_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right),\tag{14}$$

где ядро 
$$W_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right) = C_i^n J_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right) + D_i^n Y_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right)$$
, где  $\xi_n$  – положительные

корни трансцендентного уравнения. Пусть ряд (14) равномерно сходится и суммирование ведется по положительным корням  $\xi_n$ . Можно показать, что формула обращения для преобразования (13) имеет вид

$$f_i(r_i) = \sum_{n=1}^{\infty} \overline{f_i}(\xi_n) W_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right) / \left\| W_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right) \right\|^2,$$
(15)

где

$$\begin{split} \left\| W_0 \left( \frac{\xi_n}{a_i} r_i \right) \right\|^2 &= \frac{1}{2} R_i^2 \left( C_i^n \right)^2 \left[ J_0^2 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_i \right) + \frac{\xi_n^2}{a_i^2} J_1^2 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_i \right) \right] + \\ &+ R_i^2 C_i^n D_i^n \left[ J_0 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_i \right) Y_0 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_i \right) + \frac{\xi_n^2}{a_i^2} J_1 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_i \right) Y_1 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_i \right) \right] + \\ &+ \frac{1}{2} R_i^2 \left( D_i^n \right)^2 \left[ Y_0^2 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_i \right) + \frac{\xi_n^2}{a_i^2} Y_1^2 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_i \right) \right] - \\ &- \frac{1}{2} R_{i-1}^2 \left( C_i^n \right)^2 \left[ J_0^2 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) + \frac{\xi_n^2}{a_i^2} J_1^2 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) \right] - \\ &- R_{i-1}^2 C_i^n D_i^n \left[ J_0 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) Y_0 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) + \frac{\xi_n^2}{a_i^2} J_1 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) Y_1 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) \right] - \\ &- \frac{1}{2} R_{i-1}^2 \left( D_i^n \right)^2 \left[ Y_0^2 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) + \frac{\xi_n^2}{a_i^2} J_1^2 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) Y_1 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) \right] - \\ &- \frac{1}{2} R_{i-1}^2 \left( D_i^n \right)^2 \left[ Y_0^2 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) + \frac{\xi_n^2}{a_i^2} Y_1^2 \left( \frac{\xi_n}{a_i} R_{i-1} \right) \right] \right]. \end{split}$$

Образ оператора Лапласа интегрального преобразования имеет вид

$$\overline{\Delta P}(\xi_n,\tau) = \sum_{i=1}^N \lambda_i \overline{\Delta P_i}(\xi_n,\tau) = -\sum_{i=1}^N \frac{\lambda_i}{a_i^2} \xi_n^2 \overline{P_i}(\xi_n,\tau).$$
(17)

Итак, определено интегральное преобразование для многослойных цилиндрических тел. Применено найденное интегральное преобразование к оператору Лапласа. Далее рассматривается формула обращения для преобразования по многослойной области с помощью подстановки квадрата нормы (16) в формулу обращения (15).

Пусть интервально заданная функция  $f(r, \tau)$  определена на каждом из интервалов в виде

$$f_1(r_1,\tau), R_0 \le r_1 < R_1, \ f_2(r_2,\tau), R_1 \le r_2 < R_2, \dots, f_N(r_N,\tau), R_{N-1} \le r_N < R_N.$$
(19)

Учитывая локальную определенность каждого составного элемента, для дальнейшего использования можно записать в виде суммы

$$f(r,\tau) = f_1(r_1,\tau) + f_2(r_2,\tau) + \ldots + f_N(r_N,\tau) = \sum_{i=1}^N f_i(r_i,\tau).$$

Предполагая для каждой функции  $f_i(r_i, \tau)$  в ее области определения  $[R_{i-1}, R_i)$  разложимость в ряд Фурье-Бесселя с некоторым ядром  $W_0(\xi_n r_i/a_i)$ , т.е.  $f_i(r_i, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n^i W_0(\xi_n r_i/a_i)$ , естественно, также как и  $f(r, \tau)$ , определить в

этих областях кусочную функцию  $W_0(\xi_n r/a) = \sum_{i=1}^N W_0(\xi_n r_i/a_i)$  и

коэффициенты  $a = \sum_{i=1}^{N} a_i$  и  $c_n = \sum_{i=1}^{N} c_n^i$ . Таким образом, можно представить

интегральное преобразование для многослойных областей в виде

$$F\left(\xi_n,\tau\right) = \lambda/a^2 \cdot \int_{R_0}^{R_N} rf(r,\tau) W_0\left(\xi_n r/a\right) dr = \sum_{i=1}^N \lambda_i/a_i^2 \cdot \int_{R_{i-1}}^{R_i} r_i f_i(r_i,\tau) W_0\left(\xi_n r_i/a_i\right) dr_i,$$

где величина  $\lambda = \sum_{i=1}^{N} \lambda_i$  определяется интервально заданной функцией в  $(R_0, R_N)$ . Если воспользоваться формулой обращения (15), то можно получить

$$f(r,\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \overline{f}(\xi_n,\tau) W_0(\xi_n r/a) / \left\| W_0(\xi_n r/a) \right\|^2.$$
(18)

Учитывая полученные выше коэффициенты и функции, можно сделать вывод, что в зависимости от промежутка изменения пространственной переменной  $r = r_i \in [R_{i-1}, R_i)$  формула (18) возвращает определенную функцию  $f_i(r_i, \tau)$ . Следовательно, формула обращения (18) интегрального преобразования для многослойных цилиндрических конструкций примет следующий вид

$$f_i(r_i,\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{N} \overline{f_i}(\xi_n,\tau) W_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right) / \sum_{i=1}^{N} \left\| W_0\left(\frac{\xi_n}{a_i}r_i\right) \right\|^2.$$
(19)

Таким образом, в результате получено обобщение метода конечных интегральных преобразований для задачи диффузии в многослойном цилиндре (1) – (6).

#### Список литературы:

- Арсенин, В.Я. Методы математической физики и специальные функции [Текст]: учеб. пособие для втузов / В.Я. Арсенин. – Изд. 2е, перераб. и доп. – М.: Наука, 1984. – 384 с.
- Козлов В.Н. Нелинейные задачи и разностные схемы многослойной теплопроводности. Изд-во Политехн. ун-та, СПб.: 2009.–120 с.
- Козлов, В.Н. Трофимов, П.А., Акимов, А.И. Обратное преобразование Ханкеля для смешанной краевой задачи на конечном интервале // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2011. – № 1 (116). – С. 71-77.
- Козлов, В.Н., Трофимов, П.А., Акимов, А.И. Моделирование прогрева промышленной установки используемой при изготовлении лонжеронов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – СПб, 2011. – № 3 (129). – С. 57-60.

УДК 621.771.011.001.57:969.725

### РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ПРЕССОВАНИЯ ЛИНЗ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ

В.В. Мишин<sup>1), \*</sup>, И.А. Шишов<sup>1)</sup>, П.А. Глухов<sup>1)</sup>, А.В. Забродин<sup>2)</sup>,

А.А. Семенов<sup>2)</sup>, Д.А. Брылёв<sup>2)</sup>, А.С. Аникин<sup>2)</sup>, О.М. Жигалина<sup>3)</sup>, Д.Н. Хмеленин<sup>3)</sup>

1) ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (г. Санкт-Петербург, Россия)

2) АО «ВНИИНМ» им. академика А.А. Бочвара (г. Москва, Россия)

3) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии

имени А.В. Шубникова Российской академии наук (г. Москва, Россия)

\* - m\_v\_v\_m@mail.ru

Аннотация: Разработана компьютерная прессования модель бериллиевой линзы в программном комплексе Deform, учитывающая реологические свойства бериллия и деформирующего инструмента. Показан характер напряженно-деформированного состояния заготовки на различных прессования И выполнена оценка возможности этапах разрушения нанокристаллического бериллия при помощи нормализованного критерия разрушения Кокрофта-Латама. Установлена температурная зависимость разрушения, предельных значений критерия позволяющая выбрать неразрушающие условия прессования. В условиях ОАО «ВНИИНМ» получены опытные партии бериллиевых линз. Исследование тонкой структуры бериллиевых линз выполнено в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника РАН» с использованием оборудования центра коллективного пользования.

**Ключевые слова**: нанокристаллический бериллий, бериллиевая линза, критерий разрушения.

V.V. Mishin<sup>1)(\*)</sup> (Cand. of Sc.,), I.A. Shishov<sup>1)</sup>, P.A. Glukhov<sup>1)</sup>, V. Zabrodin<sup>2)</sup>, Semenov A. A.<sup>2)</sup>, Brilev D.A.<sup>2)</sup>, O.M. Zhigalina<sup>3)</sup>, D. N. Khmelenin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 29 Politekhnicheskaya st., St.

Petersburg, 195251, Russia

<sup>2)</sup>A.A. Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials" (JSC "VNIINM"), 5a, Rogova str., Moscow, 123060, Russia

<sup>3)</sup> A.V. Shubnikov Institute of crystallography russian academy of sciences, 119333, Moscow, Leninskii prosp., 59

### PRESSING COMPUTER MODEL DEVELOPMENT FOR X-RAY OPTICS NANOCRYSTALLINE BERYLLIUM LENSES

Beryllium lenses pressing computer model was developed in Deform-3D. The model takes into account the beryllium and deforming tool rheological properties. The character of the workpiece stress-strain state at pressing various stages was showed. Nanocrystalline beryllium destruction possibility was evaluated using Cockcroft-Latham normalized fracture criterion.

The temperature dependence of the fracture criterion limit values was established. This allowed to choose non-destructive pressing conditions. Experimental batches of beryllium lenses were produced by JSC "VNIINM". Beryllium lenses fine structure was investigated in Shubnikov Institute of Crystallography of Russian Academy of Sciences.

Keywords: nanocrystalline beryllium, beryllium lens, failure criteria

Преломляющие линзы для фокусировки рентгеновского излучения успешно используются в устройствах, предназначенных для проведения флуоресцентного анализа, микротомографии и микроскопии [1, 2]. Перспективным материалом для производства рентгеновских линз является высокочистый нанокристаллический бериллий, полученный в условиях AO «ВНИИНМ» им. А.А. Бочвара [3]. На сегодняшний день линзы для рентгеновской оптики из бериллия в России не производятся. Единственным производителем бериллиевых линз является немецкая фирма *RXOPTICS*. Информация о режимах получения указанных изделий является закрытой и в литературе не представлена.

В работе были рассмотрены условия получения параболической 2D и линейной 1D бериллиевых линз (рис. 1). Параметры исходных заготовок при прессовании параболической линзы: диски с диаметром 4 мм и толщиной 1,1 мм; при прессовании линейной линзы: диски с диаметром 8 мм и толщиной 1 мм. Исследования, выполненные в [4], показали, что наиболее благоприятные условия с точки зрения отсутствия разрушения при прессовании бериллия достигаются при использовании матрицы с обоймой из пластичного металла (рис. 1).

*a*)

б)



Рис. 1. Схема прессования параболической 2D (*a*) и линейной 1D (б) бериллиевых линз в обойме из никеля с использованием закрытой матрицы: 1 – матрица; 2 – обойма; 3 – пуансоны; 4 – бериллиевый диск

Выполнены исследования напряженно-деформированного состояния в бериллии на различных стадиях прессования для 2D и 1D - линз (рис. 3). Установлено (рис. 3, *a*, *б*), что на финальной стадии прессования максимальные значения интенсивности деформаций достигаются в центральной области заготовок – в месте образования перемычки. Анализ упругих деформаций инструмента (рис. 3, *в*) показывает, что максимальные значения в вершине пуансона (область *1*), а также в месте соприкосновения пуансона и образовавшегося наплыва в бериллии (область



2). На рис. 3, г представлены результаты моделирования формообразования при прессовании линейной линзы.

Рис. 3. Поля распределения деформаций в бериллии на финальной стадии прессования параболической 2D (a) и линейной 1D линзы (б); в – поля распределения упругих деформаций в инструменте; г – геометрический профиль линейной линзы после прессования

Анализ характера распределения напряжений на заключительных этапах прессования показывает, что благодаря использованию никелевой обоймы в очаге деформации достигается схема деформации с преобладающим действием сжимающих напряжений  $\sigma_Z$  и  $\sigma_R$ . Исключение составляют растягивающие тангенциальные напряжения  $\sigma_{\Theta}$ , действующие в месте контакта бериллия и никеля, а также в области наплывов.

При прессовании линейной линзы, из-за ее вытянутого профиля, характер распределения деформаций в никелевой обойме неравномерный. Было установлено, при прессовании линейной линзы для минимизации утяжки бериллия и снижения уровня растягивающих напряжений необходимо использовать никелевую обойму минимально возможного диаметра.

С использованием значений установленных предельных нормализованного критерия Кокрофта-Латама выполнен анализ разрушения бериллия на различных стадиях нагружения. Были выполнены также исследования влияния модуля упругости материала пуансона на геометрический профиль деформируемой линзы и значения критерия разрушения в области наплывов.

Результаты выполненного компьютерного моделирования легли в основу разработки экспериментальной оснастки и режимов прессования бериллиевых линз, обеспечивающих отсутствие разрушения бериллия, а также необходимую точность геометрии линзы. В АО «ВНИИНМ» по разработанным режимам получены бериллиевые линзы высокого качества.

Фотография центрального сечения бериллиевой линзы, полученная по данным ПЭМ в условиях Института кристаллографии РАН, представлена на рис. 4. По рис. 4 видно, что толщина перемычки в центральной части составляет 16 мкм.



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение центрального сечения бериллиевой линзы с толщиной перемычки 16 мкм

Микроструктура образца и картина распределения интенсивности деформаций для центральной области линзы представлена на рис. 5. По рис. 5 благодаря температурно-деформационным видно, ЧТО полученным режимам прессования средний размер зерен В центральной части бериллиевой линзы не превышает величину 600 нм.



Рис. 5. Структура бериллиевой линзы в области действия максимальных деформаций, полученная по данным ПЭМ (*a*) и поля распределения интенсивности деформаций (*1* – область действия максимальных деформаций) (б)

# Исследования в области компьютерного моделирования процесса прессования бериллиевых линз выполнены при финансовой поддержке Гранта Президента РФ, соглашение МК-4354.2015.8

#### Список литературы:

1. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B.. A compound refractive lens for focusing high-energy x-rays // Nature. vol 384. 1996. pp. 49-51.

2. Schroer C., Kuhlmann M., Benner B., Günzler T.F., Kurapova O., Zontone F., Snigirev A., Snigireva I.. Refractive x-ray lenses // J. Phys. D: Appl. Phys. Vol 38. 2005. pp. 218-222.

3. Маркушкин Ю.Е., Горлевский В.В., Забродин А.В. и др. Нанокристаллический бериллий для рентгеновской оптики // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. т. 2 (№4). С. 375-381.

4. В.В. Мишин, И.А. Шишов, П.А. Глухов, А.В. Забродин, А.А. Семенов, Д.А. Брылёв, А.С. Аникин. Математическое моделирование процесса прессования линз для рентгеновской оптики из нанокристаллического бериллия // Деформация и разрушение материалов. 2016. №4. С. 25-30.

© Мишин В.В., 2016.

УДК 621.77

# АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНОСТИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛА В ПРОЦЕССАХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Р.А. Паршиков, А.М. Золотов, А.И. Рудской

ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет

#### Петра Великого (г. Санкт-Петербург, Россия) Аннотация

В настоящей работе приводятся результаты численного моделирования и эксперимента для таких процессов интенсивной пластической деформации, как равноканальное угловое прессование и 2D ковка. При моделировании в сравнительных характеристик процессов использовались два качестве критерия: равномерность величины накопленной деформации в сечении заготовки коэффициент жесткости напряженного И состояния. Экспериментальные исследования проводились с использованием специальной оснастки для равноканального углового прессования, а также на комплексе для физического моделирования деформационных процессов Gleeble 3800.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация,

равноканальное угловое прессование, 2D ковка, напряженно-

деформированное состояние, неоднородность, численное моделирование.

Analysis of stress-strain state inhomogenuity of metal during severe plastic

# deformation

### Abstract

In the present work the numerical simulation and experimental results for the following severe plastic deformation processes: equal channel angular pressing and 2D forging are presented. Two criteria - regularity of strain intensity distribution and rigidity coefficient of stressed state – were used for comparative analysis. Experimental research of severe plastic deformation processes was carried out by special ECA-pressing tool and GLEEBLE SYSTEM 3800 complex used for physical simulation of deformation processes.

**Key words:** severe plastic deformation, equal channel angular pressing, 2D forging, stress-strain state, inhomogenuity, numerical simulation.

В настоящее время теоретический И практический интерес представляет изучение особенностей структурообразования в металлах при больших пластических деформациях, ЧТО открывает значительные субмикрокристаллических перспективы для создания (CMK) И наноструктурированных (НС) материалов [1]. Появились новые процессы обработки давлением, основной целью которых является накопление деформации в заготовках без значительного изменения их формы, что позволяет при многократном повторении процесса накопить в заготовках пластические деформации [1-3]. При значительные описании таких процессов в литературе используется термин интенсивная пластическая деформация (ИПД).

Цель данного исследования – сравнить методы ИПД, которые с точки зрения реализации являются наиболее простыми для получения объемных СМК и НС. К таким методам можно отнести равноканальное угловое прессование (РКУ-прессование) и 2D ковку. Сравнительный анализ был проведен с использованием методов компьютерного моделирования, а также натурного эксперимента.

На рис.1а представлена схема процесса РКУ-прессования. Деформация металлической заготовки осуществляется в матрице, которая содержит два канала одинакового поперечного сечения и пересекающихся под углом 2Ф. В результате такой обработки заготовка подвергается интенсивной пластической деформации, при этом форма ее поперечного сечения практически не изменяется, что позволяет повторять процесс многократно. С увеличением количества проходов происходит значительное измельчение структуры обрабатываемого материала.



Рис.1. Схемы анализируемых процессов ИПД: а) РКУ-прессование; б) 2D-ковка

Процессы ковки в настоящее время широко распространены в промышленном производстве. На практике 2D ковку (рис.1б) можно осуществить на комплексе для физического моделирования деформационных процессов Gleeble System с помощью модуля многоосевой деформации MAX-Srtain.

Поскольку в основе этих процессов лежит принцип накопления деформации, то одним из критериев, по которому производилось сравнение методов, был выбран параметр равномерности величины накопленной деформации в объеме заготовки.

Известно, что пластическая деформация в металле сопровождается снижением ресурса пластичности [4]. При этом накопление поврежденности в металле в исследуемых процессах зависит от величины накопленной пластической деформации, вида напряженного состояния в различных частях заготовки, а также от направления формообразования заготовки при многократном повторении процесса. По этой причине еще одним немаловажным для такого рода процессов критерием служит коэффициент жесткости напряженного состояния  $k = \sigma_0/\sigma_i$ , то есть отношение величины гидростатического давления к величине интенсивности напряжений.

Конечно-элементный анализ

Математическое моделирование выбранных процессов проводилось с использованием метода конечных элементов. Были приняты следующие модельные представления: модель материала – упругопластическое тело, модель деформирования – плоская деформация. Условия трения в местах контакта деформируемого материала с инструментом в обоих случаях описывались путем задания коэффициента трения µ=0,2. Предполагается также, ЧТО рассматриваемые процессы проводятся при комнатной температуре. В качестве модельного материала использовался технический алюминий. Моделирование процесса РКУ-прессования проводилось для канала, имеющего один поворот и следующую геометрию: угол пересечения входной и выходной частей канала  $2\Phi = 105^{\circ}$ ; внешний радиус сопряжения R=10мм, внутренний радиус сопряжения r=5мм; ширина прямолинейных участков *b*=20мм. Ha рис.2а представлен характер распределения интенсивности накопленной деформации в продольной плоскости канала после одного прохода.

Процесс 2D ковки в силу симметрии заготовки рассматривался для  $\frac{1}{2}$  ее части (на рис.1б показана серым цветом). Численный анализ проводился в три стадии. На первой стадии заготовка деформируется между бойками вдоль одной оси со степенью деформации  $\varepsilon$ =20%. Затем она поворачивается на 90<sup>0</sup> против часовой стрелки и деформируется вдоль другой оси:  $\varepsilon$ =40%. На третьей стадии заготовка поворачивается на 90<sup>0</sup> по часовой стрелке и деформируется снова со степенью деформации  $\varepsilon$ =40%.

На рис.26 показана форма <sup>1</sup>/<sub>2</sub> части заготовки после трех стадий деформирования, а также распределение интенсивности накопленных деформаций в ее поперечном сечении.



Рис.2. Распределение интенсивности накопленных деформаций в продольном сечении заготовки: после однократного деформирования при РКУ-прессовании (а); после ее трехкратного деформирования в процессе 2D ковки (б).

Из рассмотрения полей распределения накопленной деформации в материале следует, что наибольшей равномерностью по этому критерию обладает РКУ-прессование (рис.2а). Для процесса 2D ковки зона наиболее интенсивных пластических деформаций располагается в центре заготовки и распространяется к углам. В результате в заготовке существуют слабо области (под бойками боковых проработанные И на свободных поверхностях). Причем увеличение количества циклов обработки не позволяет полностью избавиться от выявленной неравномерности, что в конечном итоге может существенным образом отразиться на свойствах готового изделия.

Известно, что в области отрицательных значений величины гидростатического давления (k<0) пластичность материала значительно выше в сравнении с условиями положительных значений этой величины (k>0). Поэтому наиболее опасными с точки зрения зарождения и роста микротрещин являются те области обрабатываемого материала, которые характеризуются положительными значениями коэффициента жесткости напряженного состояния k.

На рис.3 представлены распределения показателя жесткости напряженного состояния k для анализируемых процессов.



Рис.3. Распределение показателя жесткости напряженного состояния k в поперечном сечении заготовки: после однократного деформирования при РКУ-прессовании (а); после ее трехкратного деформирования в процессе 2D ковки (б).

Для процесса РКУ-прессования в деформируемой заготовке характерно появление области, прилегающей к верхней стенке выходного канала, где значения коэффициента k больше нуля (k<sub>min</sub>=1.525). Отмеченная смена знака в данном случае объясняется немонотонностью процесса деформирования вдоль наружной стенки канала: гидростатические напряжения при переходе через очаг деформации меняют знак. Прилегающие к внутренней стенке слои материала, находясь во входном канале, испытывают сжатие, а в выходном канале – растяжение. В случае обработки малопластичного материала возникающие растягивающие напряжения могут стать причиной образования несплошностей на его поверхности.

При 2D ковке показатель жесткости напряженного состояния k имеет положительные значения в углах заготовки, что может привести к нарушению сплошности материала в этих зонах.

#### Экспериментальные исследования

По данным результатов компьютерного моделирования процесса РКУпрессования была изготовлена опытная оснастка [5]. Для экспериментального исследования характера течения металла в процессе прессования использовался метод координатной сетки. Алюминиевые образцы состояли из двух половинок с размерами 10×20×65мм. На внутренней стороне каждой половинки лазерным маркером была нанесена

сетка. В двух крайних слоях размер ячейки составлял 1×2мм, в остальной части образца 2×2мм. Таким образом, экспериментальная сетка полностью соответствовала сетке конечных элементов, используемой при моделировании процесса РКУ-прессования алюминия.

На рис.4 показана заготовка с деформированной сеткой после РКУпрессования. Для определения координат узлов, лежащих на пересечении линий деформированной сетки, она переводилась в электронный вид. По полученным координатам узлов формировалась экспериментальная сетка конечных элементов. Ее дальнейшая обработка производилась по методике, принятой в методе конечных элементов с использованием функций формы.





Рис.4. Внешний вид образца с деформированной сеткой, полученного РКУпрессованием (а) и распределение интенсивности накопленных деформаций для экспериментальной сетки конечных элементов (б).

На рис.46 представлено распределение интенсивности накопленных деформаций вокруг очага деформации. Передняя часть заготовки не бралась внимание ввиду сложного характера во течения металла при неустановившемся процессе деформирования. Сравнивая рис.2а и рис.4 можно видеть, ЧТО результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментом. Небольшое отличие в значениях накопленной деформации может быть объяснено разными условиями трения при моделировании процесса и экспериментальном его проведении.

Физическое моделирование процесса 2D ковки на комплексе GLEEBLE SYSTEM 3800 (модуль MAXStrain) проводились с алюминиевыми образцами при комнатной температуре. Деформация образцов проходила в три этапа. Исходная заготовка с размерами поперечного сечения в рабочей части

11х11мм деформировалась до размеров сечения 9х9мм. На втором этапе размер сечения уменьшался до 7,4х7,4мм. Конечный размер поперечного сечения образца после третьего этапа – 6х6мм. Каждый этап состоял из 60 циклов. Под одним циклом подразумеваются два удара бойками с последующим поворотом образца.

Алюминиевые образцы после проведения эксперимента на комплексе Gleeble 3800 и механической обработки были подвергнуты испытаниям на растяжение с последующим анализом структуры. Испытания на растяжение «Zwick/Roell» проводились на испытательной машине фирмы с усилием 5 тонн. После интенсивной максимальным пластической деформации в режиме 2D ковки предел прочности алюминия увеличился в 5 раз, однако при этом произошло резкое снижение пластичности материала. Неравномерность накопленных больших деформаций в объеме заготовки привела к характерной структуре материала и соответствующему этой структуре разрушению, как показано на рис.5.



Рис.5. Внешний вид образца после испытания на растяжение.

Несмотря на относительную простоту этого метода ИПД, с точки зрения его реализации он имеет один очень существенный недостаток – это высокая неравномерность распределения накопленных деформаций в поперечном сечении (рис.2б). Интенсивное течение материала происходит преимущественно по диагоналям, и образуется так называемый ковочный крест, причем величина накопленной деформации в этих областях может на порядок превышать значение средней деформации по сечению. Для снижения такой неравномерности можно предложить следующую схему деформирования. После серии ударов по традиционной схеме, используемой при 2D ковке, производится одноразовая деформация, которая приводит форму поперечного сечения образца к квадратной. Затем образец поворачивается на 45<sup>0</sup> (как показано на рис.6а) и процесс продолжается далее. Такой поворот может быть достаточно легко реализован путем изменения формы той части образца, где он крепится в зажимы.



Рис.6. Модернизированный процесс 2D ковки: схема процесса (а), распределение накопленной интенсивности деформаций после первой (б) и второй (в) стадий.

Как видно из результатов численного моделирования модернизированного процесса 2D ковки (рис.6б,в), после поворота и первых двух обжатий неравномерность деформации по сечению снижается в несколько раз. Можно предположить, что по мере увеличения количества обжатий неравномерность будет и дальше снижаться.

#### Выводы

1. Проведено сравнение методов ИПД, которые потенциально возможно использовать для получения объемных СМК и НС материалов в условиях промышленного производства. Сравнение проводилось с использованием двух критериев: равномерности величины накопленной деформации в объеме заготовки и коэффициента жесткости напряженного состояния.

2. Показано, что наибольшей равномерностью величины накопленной деформации в объеме заготовки характеризуется процесс РКУ-прессования.

3. Построены поля распределения коэффициента жесткости напряженного состояния в продольном сечении заготовки. В

обрабатываемом материале выявлены области, в которых велика вероятность образования трещин.

4. По совокупности влияния обоих критериев, наиболее эффективным является процесс РКУ-прессования. Проблема уменьшения размеров области возможного образования несплошностей в материале может быть успешно решена за счет наложения дополнительного гидростатического давления, то есть бокового подпора.

5. При проведении эксперимента по 2D ковке на комплексе Gleeble 3800 были выявлены две серьезные проблемы:

Фиксация образца не обеспечивает необходимой жесткости системы вдоль его продольной оси. В результате в процессе поперечной осадки у образца появляются продольные деформации, которые накапливаются с каждым деформационным циклом, что является причиной вытеснения металла из очага деформации. Причем, своих максимальных значений такие деформации достигают в начале каждой стадии обработки образца, что подтверждается характером распределения усилия деформирования во времени при проведении процесса 2D ковки.

При проведении физического моделирования процесса 2D ковки была отмечена значительная неравномерность деформаций в образце (образование ковочного креста), которая накапливается с каждым деформационным циклом. Как следствие, такая неравномерность отразилась на структуре и свойствах деформированного материала. В качестве одного из возможных путей снижения этой неравномерности предлагается изменение схемы нескольких деформирования. После деформационных циклов, осуществляемых по традиционной для процесса 2D ковки схеме, заготовке придается исходная форма поперечного сечения, и следует поворот на 45°. Далее процесс обработки продолжается по обычной схеме. Тогда типичное распределение интенсивности деформаций в материале сохранится, но накопленная при этом неравномерность будет снижаться. Такую схему

деформирования возможно реализовать с помощью специальной

конструкции или использовать восьмигранные образцы.

### Библиографический список

- 1. Valiev, R.Z. Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications / by Ruslan Z. Valiev, Alexander P. Zhilyaev, Terence G. Langdon, Wiley-TMS. 2013. P.456.
- 2. Шибаков, В.Г. Неоднородность напряженно-деформированного состояния при интенсивной пластической деформации многократным выдавливанием / В.Г. Шибаков [и др.] // Materials Physics and Mechanics. 2015. т.22 С.170-175.
- 3. Seung Chae Yoon Deformation characteristics evaluation of modified equal channel angular pressing processes / Seung Chae Yoon [et al.] // Materials transactions. 2010. Vol. 51 No.1. P.46-50.
- 4. Богатов, А.А. Ресурс пластичности при обработке металлов давлением / А.А. Богатов, О.И. Мижирицкий, С.В. Смирнов. М.: Металлургия, 1984. 150 с.
- 5. Parshikov, R.A. Technological problems of Equal Channel Angular Pressing /R.A. Parshikov [et al.] // Rev.Adv. Mater. Sci. 2013. Vol.34 P.26-36.

### УДК 519.621.64

Хлопин Сергей Владимирович, к.т.н., доцент кафедра САУ, ИКНТ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Санкт-Петербург, Россия e-mail: saiu@ftk.spbstu.ru

### ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ КОШИ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Хлопин С. В.

Аннотация: рассмотрены методы формулировки разностных схем для уравнений теплопроводности для решения с применением суперкомпьютеров

Ключевые слова: суперкомпьютерные технологии; разностные схемы задач теплопроводности; конвейерный параллелизм

### The Application of Supercomputer Technologies For Solving The Cauchy Problem For The Heat Differential Equations

Hlopin Sergey Vladimirovich, Candidate of Technical Sciences, associate professor SAU department, IKNT Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University Saint-Petersburg, Russia e-mail: saiu@ftk.spbstu.ru

**Abstract:** The methods of formulation of the finite difference schemes for the heat equations for solving with the use of the supercomputer are considered.

**Keywords:** supercomputer technologies, difference schemes for the heat conduction problems, pipelined parallelism.

Анализ тепловых процессов в случае большой размерности задачи требует применения суперкомпьютерных методов и технологий. Далее рассматривается методика формулировки алгоритма для параллельного решения указанного класса задач. Методика иллюстрируется на примере следующей задачи.

**1.** Постановка задачи и разностная схема. Пусть задача Коши для одномерного уравнения теплопроводности, описывающего распределение тепла по струне конечной длины, имеет вид

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \ U_0 = U_0(x), \ U(t)\Big|_{x=0,X} = U_t,$$
(1)

где t – время, x – координата, a – коэффициент теплопроводности,  $U_0(x)$  – распределение температуры в струне в момент времени t = 0.

Для численного решения задачи (1) выполнен переход к сеточной функции  $U_{t,x}$  с двумя сеточными аргументами – переменной по времени t с шагом h и переменной по координате x с шагом  $\tau$ . Тогда можно получить соотношения для начальной задачи (1) в виде

$$\frac{U_{t+1,x} - U_{t,x}}{h} = a^2 \frac{U_{t,x-1} - 2U_{t,x} + U_{t,x+1}}{\tau^2},$$
(2)

После преобразований разностной схемы (2) можно сформулировать разностную схему начальные условия для решения задачи Коши (1) для уравнения теплопроводности, которая принимает следующий вид:

$$U_{t+1,x} = U_{t,x} + a^2 \frac{h}{\tau^2} \left( U_{t,x-1} - 2U_{t,x} + U_{t,x+1} \right), \tag{3}$$

где начальные и краевые условия определяются равенствами

$$U_{0,x} = U_0(x), U_{t,0} = 0, U_{t,X} = 0.$$

Далее рассматриваются способы реализации параллельных вычислений для задачи (1) на основе параллельного алгоритма, основой которого являются соотношения (2) и (3).

2. Геометрический параллелизм для реализации декомпозиции по пространству. Расчётная область разделяется на участки, каждый из которых закрепляется за соответствующим процессом. Границы между участками называются стыками (сопряжениями). При обработке стыков вводят дополнительные точки, которые дублируют по координате и по значению функции точки на соседнем процессе (участке). Количество дополнительных точек определяется спецификой решаемой задачи. Все процессы проводят вычисления на своих участках одновременно. Синхронизация вычислений проводится средствами операционной системы. В задаче дополнительные точки являются общими данными для потоков вычислений, а определённые участки, закреплённые за потоком, будут доступны только этому потоку.

Преимущества геометрического способа состоят в следующем:

1. Возможность вычислений для больших расчётных областей;

2. Равномерная загрузка ядер процессора, обеспечивающая линейное увеличение скорости вычислений.

Недостатки: Наличие «стыков» (сопряжений) между потоками, усложняющих реализацию вычислений; Передача значений на стыках потоков, приводит к временным потерям. На рис. 1 приведена схема декомпозиции параллельных вычислений.



Рис. 1. Схема геометрического способа разделения решения задачи

Геометрический параллелизм используется в циклической обработке локально связанных данных, например, при обработке изображений, обработке данных, заданных на решетках или произвольных графах, а также при моделировании физических процессов — течений жидкости и газов, теплопереноса, упругости. Далее рассмотрена схема разделения массива данных на два потока при условии  $\Delta x = 1$ ,  $\Delta t = 1$ .

Конвейерный метод параллелизма определен следующим образом: расчётная область разбивается на слои, каждый из которых закрепляется за соответствующим процессом. Расчет начинается первым потоком с нулевого слоя. После получения набора данных, необходимых для выполнения расчета следующего слоя (в данной расчетной схеме это 2 значения), в расчет

включается второй поток с первым слоем. И далее для вычислений включаются все потоки с запаздыванием расчета на 2 значения относительно друг друга, при этом и каждый поток работает синхронно на рамках «своей» итерации.

При этом вычислительный процесс иллюстрируется на рис. 2 в соответствии с методикой конвейерной обработки.



Рис. 2. Схема конвейерного метода разделения решения задачи

Преимущества данной методики определяются следующими положениями:

• Применение конвейерных вычислений дают возможность ускорить получение расчетных значений в заданных точках;

• Наличие стыков между слоями не приводят к усложнениям в реализации метода и синхронизации потоков;

• Происходит линейное ускорение вычислений при одновременной работе всех потоков.

Недостатки методики определяются следующими положениями:

• Сравнительно небольшие временные задержки в начале вычислений потоками с большими номерами;

Конвейерный параллелизм чаще всего применяется при решении уравнений математической физики.

Схема разделения массива для расчётов на несколько потоков также представляется данными рис. 2. На схеме рис. 2 кружками отмечены элементы, которые заданы в начале процесса, а квадратами элементы, которые необходимо рассчитать потокам. Первый поток начинает вычисление элементов первой, не рассчитанной строки. Как только он вычислил один элемент, то второй поток начинает расчет следующей строки. Как только второй поток выполнил вычисления первого элемента, третий поток начинает расчет третей строки.

Таким образом, вычисления будут продолжены до тех пор, пока не закончится число потоков. В этом случае следующая строка начнёт рассчитываться как только освободится первый поток.

1. Сравнение скорости вычисления при использовании геометрического конвейерного Геометрический И метода. метод реализации многопоточных вычислений предполагает распределение вычислений между ядрами по пространственному характеру (например, блоки матрицы). Конвейерный метод позволяет выделить некую особую точку, вычисления для которой будут производиться раньше, однако все остальные элементы будут просчитываться за несколько большее время.

Реализация геометрического и конвейерного метода вычисления решения уравнения теплопроводности была проведена в среде *MS Visual Studio* с использованием средств библиотеки *OpenMP*. Для многопоточных вычислений использовалось 6 ядер. Время, затраченное на решение задачи Коши для уравнения теплопроводности (1) на основе разностной схемы (2), (3) для заданного количества элементов сеточной функции по времени и координате без использования многопоточных вычислений и с использованием геометрического и конвейерного метода, приведено в табл. 1.

По данным значениям из табл. 1 следует, что конвейерный метод требует значительно большего времени, чем геометрический или вычисление без многопоточности. Геометрический метод на небольших размерах массива затрачивает почти столько же времени, что и обычные последовательные

Таблица 1. Времена вычисления при отсутствии многопоточности, а также для геометрического и конвейерного методами многопоточности

t	x	Метод без	Геометрический	Конвейерный
		многопоточности	метод	метод
1000	1000	0,017	0,013	0,431
1000	10000	0,142	0,110	4,222
10000	1000	0,144	0,105	4,107
10000	10000	1,426	0,857	41,757
1000	100000	1,456	0,831	45,541
100000	1000	1,446	1,072	41,665

вычисления, однако С увеличением размерности при вычислении геометрическим методом существенно сокращается время, затрачиваемое на вычисления. Видно, что при увеличении размерности по пространственной которой ведется разделение вычислений по ядрам в координате, по геометрическом методе, затрачиваемое время при использовании геометрического метода сокращается на 20% по сравнению с аналогичными условиями при совпадающем количестве элементов в массиве, но с другим распределением количества элементов по каждой координате.

#### Выводы:

В ходе выполнения приведенного исследования была применена библиотека *OpenMP* в среде *MS Visual Studio* для решения задачи Коши для одномерного уравнения теплопроводности в частных производных. При решении задачи Коши для линейного уравнения теплопроводности конвейерным и геометрическим методом, а также без использования многопоточности выявлены следующие особенности методов:

1) Конвейерный метод, позволяющий быстрее вычислить решение задачи Коши для уравнения теплопроводности с особой точкой, требует значительно больших вычислительных затрат по сравнению с геометрическим методом при вычислении решения без использования многопоточности.

2) Геометрический метод требует меньшее время, затрачиваемое на вычисление решения, по сравнению с решением, получаемым без использования многопоточности, а также значительный выигрыш по времени в случае большой размерности координаты, по которой идет разделение вычислений по ядрам.

### УДК 536.42+621.746.5

**Ярошенко Алексей Владимирович,** д.т.н., профессор кафедра САУ, ИКНТ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Санкт-Петербург, Россия, saiu@ftk.spbstu.ru

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГОРЯЧЕГО БРИКЕТИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА ЛЕБЕДИНСКОГО ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА

Ярошенко А. В.

Аннотация: определены принципы создания математической модели технологического процесса

с учетом требований к безопасности

Ключевые слова: математическая модель, технологический процесс, безопасность

### The Mathematical Model For Providing The Safety of The Technological Process of Producing The Hot Briquetted Iron In Lebedinskiy Mining Factory

Yaroshenko Aleksey Vladimirovich, SAU department, IKNT Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University Saint-Petersburg, Russia, E-mail: saiu@ftk.spbstu.ru

**Abstract:** the principles of creating a mathematical model of the technological process are defined, considering the security requirements.

Keywords: mathematical model, process technology, security

1. Введение. Постановка Ha задачи. основе методологии координированных переключений (MKII) [1-5] построенной на принципиально новом математическом аппарате – теории цветных (ТЦНРГ) [1-5]. графов неправильно раскрашенных математически моделируются большие сложные технические системы, состоящие из огромного количества элементов (от  $10^3$  -  $10^{10}$  и более без верхнего предела). Предполагается, что все элементы между собой технологически тесно взаимозависимы и обмениваются друг с другом потоками энергии, вещества информации разной физической природы И И назначения. Такими элементами могут быть: электрические сети различного напряжения, частоты, нефте- и газопроводы, гидравлические, пневматические или газовые системы, а также топливные, масляные системы; системы охлаждения, связи, управления и т. д. в математической модели учитываются работоспособность людского персонала, обслуживающего подобные объекты исследования. Такими объектами исследования могут быть технические средства кораблей с атомной или обычной энергоустановкой, самолёты, заводы, фабрики, электропередач, нефтегазодобывающие электростанции с ЛИНИЯМИ И перерабатывающие комплексы, инженерная инфраструктура района, города, области, края и страны в целом.

Математическая модель объекта исследования позволит решить две прикладные задачи:

**Первая (прямая) задача:** имеется произвольная комбинация утративших работоспособность элементов объекта исследования. Требуется автоматически в кратчайший срок выработать для каждого оператора конкретные противоаварийные действия, упорядочить их по оптимальной траектории переключений и автоматически сделать прогноз будущего общего состояния объекта исследования, в которое он может перейти, если все операторы выполнят все рекомендованные противоаварийные действия.

Вторая (обратная) задача: автоматически определяется весь комплекс *уязвимых мест* или так называемых системных эффектов для любого объекта исследования, определенных в табл. 1.

Таблица характеризует:

- функционально-слабые элементы, которые характеризуют структурные ошибки, определенные далее (определения 1 3);
- критические обратимые и необратимые действия, характеризующие ошибки в степени автоматизации см. приложение определения 5÷7;
- топологически слабые места (характеризуют ошибки компоновки технических элементов объекта исследования см. приложение – определение 4).

Более подробно МКП и его математический аппарат описаны в [1-5].

Таблица 1

Номер	Определение				
определения					
	Функционально слабым элементом называется такой				
1	элемент, единичный отказ которого приведет к потере				
	работоспособности объекта исследования				
	Если функционально слабый элемент механизм (насос,				
2	клапан, электрощит и т.д.), то такие функционально				

	слабые места называют 1-го типа			
	Если функционально слабый элемент связь (электрический			
3	кабель, трубопровод и т.д.), то такие функционально			
	слабые места называют 2-го типа			
	Топологическим слабым местом называют такую			
4	элементарную площадку, у которой при потере			
	работоспособности всех элементов, расположенных на			
	ней, объект исследования теряет свою работоспособность			
	Критическим действием называется такое активное действие			
5	лица из обслуживающего персонала, которое он должен			
	выполнить после единичного отказа какого-либо элемента,			
	не выполнение которого, приведет к потере			
	раоотоспосооности ооъекта исследования			
C	Критическим ооратимым деиствием называется такое			
0	критическое деиствие, у которого нет ограничения на время,			
	В течение которого оно должно овть выполнено			
7	критическое лействие не выполнение которого в течение			
7	латентного периола привелет к бесполезности его			
	выполнения в будущем из-за неизбежного последующего			
	разрушения объекта исследования			

2. Описание основных физико-химических процессов И конструкции объекта исследования. В данной статье описывается экономический эффект от полномасштабного детального математического моделирования горячего брикетированного (ГБЖ) завода железа Лебединского горно-обогатительного комбината (ГОК) в рамках решения второй (обратной) задачи (рис. 1).

Проделанный анализ математической модели технологической взаимозависимости всех систем и механизмов завода ГБЖ на предмет поиска функционально (определение 1) и топологически (определение 4) слабых мест, математически строго доказал интуитивно угадываемое по опыту эксплуатации качество завода терять свою работоспособность от выхода из строя почти любого его элемента. Главная причина такого качества завода – в почти полном отсутствии резервов. Это объясняется естественным

желанием снижения себестоимости продукции за счет относительной дешевизны завода.



Рис. 1. Схема объекта для разработки математической модели

**3.** Анализ объекта для формирования математической модели и достижения экономического эффекта. Анализ списков функционально слабых элементов 1-го и 2-го типов (определения 2 и 3) для важнейших механизмов завода (реактор, реформер, точка смешивания, адсорбер, десорбер), иллюстрируемых на рис. 1. показывает, что эти элементы практически состоят из одних и тех же повторяющихся элементов. Этот факт является следствием теснейшей технологической взаимозависимости друг от друга всех систем и механизмов завода, а главное – почти полного отсутствия резервов.

Таким образом, в подавляющем большинстве случаев потеря работоспособности одного любого произвольного элемента, как правило, ведет к потере работоспособности всех остальных элементов завода, и, следовательно, к его полной остановке со всеми вытекающими тяжелыми экономическими последствиями. Поэтому нет смысла рассматривать списки функционально слабых элементов (определение 1) каждого элемента завода. Достаточно рассмотреть их для одного главного элемента завода – реактора,
где идет образование железных брикетов, или, как технически он назван – Шахтная печь RE 221. Она содержит всего 1337 функционально слабых элементов. Из них функционально слабые места 1-го типа – 452 (определение 2) и 2-го типа – 885 (определение 3).

Тогда можно поставить задачу – разработать математическую модель, которая позволит максимально повысить эффективность функционирования завода. Для этого надо максимально уменьшить число функционально слабых элементов 2-х типов для реактора, а также для многих других элементах завода при минимальных затратах. При этом ожидаемый экономический эффект должен окупить все затраты. Экономический эффект от резервирования вычисленных функционально слабых элементов в статье не рассматривается, т.к. хотя он существенно уступает основному экономическому эффекту, исследуемому далее.

Кроме функционально слабых элементов завода ГБЖ Лебединского ГОК по результатам проведенного математического моделирования имеет так называемые критические обратимые действия (определение 6), число которых на заводе равно 163, а также критически необратимые действия (определение 7), число которых на заводе равно 58. Иметь такие действия потенциально опасно, что может привести к остановке завода, если не выполнить критическое обратимое действие, или к остановке завода и крупной поломкой, если в течение латентного периода не выполнить критическое необратимое действие. Для устранения критических действий (определение 5) надо автоматизировать процесс моделирования, что требует совершенствования компьютерных программ системы управления и установки дополнительных исполнительных устройств. В данной статье не рассмотрены топологически слабые места (определение 4), исходя из того, что имеется мало резервов в условиях многих функционально слабых элементов.

4. Экономический эффект от изменения способа водоподготовки завода ГБЖ Лебединского ГОК. Структура систем водоподготовки завода

ГБЖ состоит из резервуаров, труб, фильтров, насосов и других элементов, которые для получения требуемого качества воды из исходной *пресной воды* требуют большого количества дорогостоящих химических веществ. К ним относятся серная кислота, соляная кислота, известь, фоликулянты, едкий натрий, ионообменник катионида с шихтой, ионообменник анионида с шихтой, гидрозин, полиэлектролиты и хлорид железа.

Цена постройки такой сложной и громоздкой системы водоподготовки весьма велика. Цена только одного года ее эксплуатации также большая. Если полностью отказаться от химического способа водоподготовки и принять исключительно простую и очень надежную схему водоподготовки методом выпаривания внешней воды, то такая установка для завода ГБЖ будет гораздо дешевле. Эксплуатация установки будет определяться только стоимостью греющего пара и электроэнергии для насоса питательной воды. Никаких дорогостоящих химических веществ ей не требуется. Подобные установки в массовом масштабе применяются на кораблях ВМФ РФ с ядерной энергетической установкой, где требования качеству К приготовляемой воды несравненно выше, чем у ЗГБЖ, а получается она из забортной очень соленой океанской воды. Кроме этого, в настоящий момент система водоподготовки ЗГБЖ исключительно дорогая, поскольку требует исходную пресную воду.

Если принять такую схему водоподготовки, то это позволит избежать только у реактора дополнительно 79 функционально слабых элементов, что составит 6 % от их общего числа у реактора. Однако – это мероприятие ориентировочно позволит снизить себестоимость брикета железа в 10 раз за счёт полного отказа от дорогостоящей химической обработки. Если при этом учесть, что завод больше не будет платить налог за забор воды из природы и больший налог за сброс отработанной воды, то себестоимость брикета железа может уменьшиться дополнительно в 10 раз. Таким образом, суммарно, при переходе завода на водоподготовку по флотскому принципу, себестоимость брикета железа уменьшится еще в 100 раз.

Можно отметить, что приняв предложенные выше меры (резервирования и принципиального изменения схем) можно устранить до 986 функционально слабых элементов у реактора, что составит 73,7 % от их общего Ориентировочно ЭТО приведет числа. к вышеописанным экономическим эффектам. Приняв предложенные в статье мероприятия можно также уменьшить число аварийных остановок завода, что будет положительно влиять на качество катализатора в реформере. Это связано со свойством никелевого катализатора, который от частых остановок и пусков завода «отравляется», т. к. на нем оседает сера и уголь, что требует преждевременной замены.

**5.** Заключение и выводы. Математическое моделирование и анализ функционально и топологически слабых мест завода ГБЖ, а также поиск и формирование критических действий обслуживающего персонала позволяют сделать вывод о необходимых и целесообразных мероприятиях, которые могут повысить эффективность производства за счет автоматической ликвидации ряда аварий и изменения схемы технологического процесса на основе анализа математических моделей предприятий.

Впервые такой вывод в 2004 году сделал бывший Председатель «Российского союза промышленников и предпринимателей» Аркадий Иванович Вольский, после личного ознакомления с математической моделью завода ГБЖ Лебединского ГОК и экономическим анализом, полученным на её основе. Как профессиональный металлург он высказал следующую мысль: «во-первых, нужно создать некий центр по такому математическому анализу всех промышленных предприятий России, вовторых, законодательно обязать все промышленные предприятия России проходить математическую экспертизу такую В ЭТОМ центре как обязательную процедуру для получения ими лицензии на право функционирования». Внезапная тяжелая болезнь и смерть А.И. Вольского не позволили ему осуществить эту идею. По результатам математического

моделирования завода ГБЖ Лебединского ГОКа был получен соответствующий патент на изобретение №2252453 от 12.08.2004[6].

#### Список литературы:

- Ярошенко А.В. Алгоритм, вырабатывающий советы оператору при борьбе за живучесть технических средств корабля. Журнал «Морской сборник» №7, 1994.
- 2. Ярошенко А.В. Автоматизация процесса борьбы за живучесть технических средств корабля. Журнал «Судостроение» №5. 1996.
- Ярошенко А.В. Автоматизация восстановления работоспособности систем сложной структуры. Журнал «Автоматика и телемеханика» №7. 2002.
- 4. Ярошенко А.В. Методология координированных переключений. Учебник. СПб, Военно-морская академия, 2006.
- Ярошенко А.В. Методология координированных переключений и её приложения. Монография. М, Институт военно-технической информации, 2013.
- 6. Ярошенко А.В. и Смирнов Д.П. Патент №2252453 на изобретение «Способ моделирования аварий, диагностики и восстановления работоспособности сложной технологической структуры и информационная система для её реализации». Заявка №2004124501. Дата подачи заявки 12.08.2004. Дата начала отсчёта действия патента 12.08.2004. Дата приоритета 12.08.2004. Дата регистрации изобретения 20.05.2005.

## СОДЕРЖАНИЕ

6

Шевченко В. Я. ЧТО ТАКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ

	ВЕЩЕСТВО И КАК ОНО ОБРАЗУЕТСЯ?	6
2	А.И Рудской., О.В. Толочко МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, УПРОЧНЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ	9
	РАЗДЕЛ 1	
đ	Ризико-химические особенности наноструктурного состояния	
1	Алексеева Е.Л., Гюлиханданов Е.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ НАНОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ НА СТОЙКОСТЬ К ОХРУПЦИВАНИЮ ПОЛ ЛЕЙСВИЕМ ВОЛОРОЛА	
	СПЛАВОВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ	14
2	Аликин Д.О., Романюк К.Н. Слаутин Б.Н., Холкин А.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МИКРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ	
	ДЕФОРМАЦИЙ	15
3	А.А. Аллаххах, С.А. Немов, М.Ю. Максимов УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ С ДЫРОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ SB <sub>2</sub> TE <sub>3</sub>	22
4	Л.Х. Антонова, А.А. Серков, И.И. Раков, А.В. Симакин, П.Г. Кузьмин, Г.Н. Михайлова, А.В. Троицкий, Г.П. Кузьмин, Г.А. Шафеев, ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЛАЗЕРНУЮ ФРАГМЕНТАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА	26
5	Л.Х.Антонова, Г.Н.Михайлова, А.В.Троицкий, Б.П.Михайлов, Д.В.Просвирнин, Т.Е.Демихов, А.В. Маркелов, С.В.Самойленков, А.А.Молодык ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКООМНЫХ КОНТАКТОВ МЕЖДУ ВТСП ЛЕНТАМИ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ	36
6	С.М. Асадов, С.Н. Мустафаева ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛЕ МОНОСУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ	47

7 Беленов С.В.

ТЕРМИЧЕСКОЙ ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ PtCu/C 54 ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ HA ИХ СТРУКТУРУ, СТАБИЛЬНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА Бобенко Н.Г., Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., 8 Пономарёв А.Н., Белослудцева А.А. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО 61 ΓΡΑΦΕΗΑ 9 Бобенко Н.Г., Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., Пономарёв A.H., Белослудцева A.A. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА 68 ΓΡΑΦΕΗΑ 10 Е. Н. Грибанов, О. И. Марков, Ю.В. Хрипунов О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВИСМУТА 70 НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕМ 11 В.В. Коледов, П.В. Лега, А.В. Иржак, А.М. Жихарев, М.Ю. Березин, Н.Н. Касьянов, В.Г. Шавров, А.В. Шеляков, Н.Ю. Табачкова, В.С. Калашников ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОГО 77 МАНИПУЛИРОВАНИЯ НАНООБЪЕКТАМИ 12 В.А. Кулаков, М.К. Зайцева. ПРОБЛЕМЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОСМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ В РАМКАХ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ 79 ПРОГРАММ СОЮЗНОГО ГОСУДАРСТВА 13 С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов ЧАСТОТНО-ЗАВИСИМЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВЫРАЩЕННЫХ 90 МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ TIGaS<sub>2</sub> 14 Низовский А. И., Велигжанин А. А., Сенин Р. А., Тренихин М. В., Тренихин М. В., Белькова С. В., Новиков А. А., Зубавичус Я.В. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Ga-In ЭВТЕКТИКИ С КОММЕРЧЕСКИМИ АЛЮМИНИЕВЫМИ СПЛАВАМИ. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА С ВЫСОКОЙ АКТИВНОСТЬЮ В РЕАКЦИИ 102 С ВОДОЙ Славов В. И. СТРУКТУРНЫЙ УРОВЕНЬ ОРГАНИЗАЦИИ 15 109 КРИСТАЛЛОВ ЦИРКОНИЯ

16

#### Стороженко А.М., Танцюра А.О., Черных О.Ю. МЕХАНИЗМЫ РОТАЦИОННОГО ЭФФЕКТА В НАНОДИСПЕРСНОЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

122

#### РАЗДЕЛ 2

### Аморфные, нанокристаллические и наноструктурные металлические

#### материалы

1	Абросимова Г.Е., Аронин А.С.	
	ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ АМОРФНО-	107
	НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ	127
2	Аронин А.С., Матвеев Д.В., Першина Е.А., Абросимова Г.Е.	
	СТАБИЛЬНОСТЬ АМОРФНО-	120
	НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ	129
3	Гасенкова И.В., Мухуров Н.И.	
	ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО	122
	ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	152
4	Григорьев А.В., Гюлиханданов Е.Л., Попович А.А., Разумов	
	Н.Г., Суфияров В.Ш.	
	К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ ПРИНЦИПОВ ЛЕГИРОВАНИЯ	
	ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К	134
	НОВЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ	134
5	Зуйко И. С.	
	ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ НА	
	СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-CU-	137
	МN-MG, ОБРАБОТАННОГО НА ТВЕРДЫЙ РАСТВОР	137
6	Коджаспиров Г.Е., Китаева Д.А., Рудаев Я.И., Куприев Р.Н.К	
	ВОПРОСУ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПРОДОЛЬНОЙ	
	ПРОКАТКИ С ПОЛУЧЕНИЕМ	
	УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В РЕЖИМЕ	140
	СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ	140
7	В.М. Козенков, В.Г. Чигринов, А.А. Спахов, В.В. Беляев,	
	Д.Н. Чаусов	
	СПЕКТРАЛЬНАЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ	
	ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ	
	ПЛЕНКАХ ПОЛИ(ВИНИЛЦИННАМАТА) –	
	ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО	141
	ОПТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА	171

8	Кортов В.С., Пустоваров В.А., Штанг Т.В. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО	
	ОКСИЛА АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ВЫСОКОЛОЗНОГО	143
	ОБЛУЧЕНИЯ	115
9	А. А. Косович. Т. А. Богданова. Т. Р. Гильманшина.	
	А. В. Чеглаков, Г. А. Меркулова, Е. Г. Партыко	
	ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ	
	МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА	
	АК12 УЛЬТРОМЕЛКОДИСПЕРСНЫМ КАРБИДОМ	1.40
	КРЕМНИЯ	149
10	Котов С.А., Бурлова А.Н., Батурова Л.П., Старковский К. И.	
	МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ	
	ТИТАНОВЫХ ФИКСАТОРОВ ДЛЯ ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ	152
	СТОМАТОЛОГИИ	155
11	Кузубов А.А., Ковалева Е.А., Холтобина А.С.	
	КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	
	ИНТЕРФЕЙСОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФОСФИДА	161
	ВАНАДИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ZNO(0001)	101
12	Магомедов М. Н.	
	О ВЛИЯНИИ ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА НА	
	РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ	164
	ПЛАВЛЕНИЯ	101
	Маркушев М.В.	
13	ДЕФОРМАЦИОННОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ И	
	ПРОЧНОСТЬ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ	170
	АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	
14	А.Е. Матвеев, И.А. Жуков, В.В. Промахов	
	СВОИСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ	
	ПОРОШКОВОИ СИСТЕМЫ АL-П-В, ПОЛУЧЕННЫХ	176
15		
15	Наизаоеков А. Б., Лежнев С. Н., Волокитина И. Е.,	
	Курапов I. I., Кнапиньски М. Л.	
		183
16		
10	А.И. ПИЗОВСКИИ, А.А. ВСЛИГЖАНИН, Г.С. ССНИН, М.В. Тренихин, С.В. Белькора, А.А. Норикор, Я.В. Зубарицус	
	В И Буутидрор <sup>,</sup>	
	ВЗАИМОЛЕЙСТВИЕ Са-Ір ЭВТЕКТИКИ С	
	КОММЕРЧЕСКИМИ А ПЮМИНИЕВЫМИ СППАВАМИ	
	ΦΟΡΜΗΡΟΒΑΗΗΕ ΗΑΗΟΩΤΡΥΚΤΥΡΗΡΟΒΑΗΗΟΓΟ	
	МАТЕРИАЛА С ВЫСОКОЙ АКТИВНОСТЬЮ	
	В РЕАКЦИИ С ВОЛОЙ	189

17	Нурмахмадов А. Ф., Гулин А. Е.	
17	ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ	
	ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ	190
	ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН	170
18	И.Е. Пермякова, М.В. Горшенков, И.В. Щетинин	
	ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ	
	СВОИСТВ АМОРФНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Со-Fe-Cr-	191
	SI-В ПРИ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	
19	Е.А. Першина, Г.Е Абросимова, А.С. Аронин, Д.В. Матвеев	
	КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА СИСТЕМЫ	204
	АL-Ү ПОД ДЕИСТВИЕМ ДЕФОРМАЦИИ	_0.
20	Попович А. А., Разумов Н. Г., Веревкин А. С.	
	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НИОБИЯ,	
	ТИТАНА И МОЛИБДЕНА НА СПЛАВ $SM_2FE_{17}$ ,	207
	ПОЛУЧЕННЫЙ МЕХАНИЧЕСКИМ ЛЕГИРОВАНИЕМ	-07
21	А.А.Попович, В.Ш.Суфияров, Е.В.Борисов, И.А.Полозов,	
	А.В.Орлов	
	СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ	213
	НЕРЖАВЕЮЩЕИ СТАЛИ	-10
22	А.А.Попович, В.Ш.Суфияров, Е.В.Борисов, И.А.Полозов,	
	Д.В.Масайло	
	СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ	220
	ЖАРОПРОЧНОГО МЕДНОГО СПЛАВА	220
23	А.В. Пташник, С.Ю. Кондратьев, Г.П. Анастасиади,	
	С.Н. Петров	
	РОЛЬ ТПУ-ФАЗ В ОБЕСПЕЧЕНИИ ЖАРОСТОИКОСТИ	229
<b>_</b> .	FE-CR-NI CIIJIABOB	>
24	А.А. Ревина, А.И. Пылинина, Е.А. Софронова, А.Н. Яценко,	
	К. Ранабхат	
	ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ МОНО-	
	И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ АС-АО В	
	ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ И ИХ АДСОРБЦИЯ НА	233
	ПЛАСТИНКАХ ИЗ МОНОКРЕМНИЯ	200
25	А.И Рудской., Г.Е.Коджаспиров	
	ДЕФОРМАЦИОННОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ	234
	МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	231
26	В.С. Севериков, В.С.Игнахин, А.М.Гришин	
	МАГНИТОУПРУГИИ ЭФФЕКТ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ	237
	СТЕКЛАХ $FE_{80-X}CO_XP_{14}B_6$	231
27	Е. А. Седов К. Ю. Арутюнов	
	КВАНТОВЫЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В	
	МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОДАХ	238
	ВИСМУТА	250

20	А.Е. Сосенушкин, Е.Н. Сосенушкин, Е.А. Яновская	
20	ДЕФОРМАЦИОННЫЙ СПОСОБ	
	НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ	241
	МЕТАЛЛОВ	241
29	Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф., Рубайло А.И.	
	РОСТ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ «УСОВ» КОРУНДА	
	НА КЕРАМИКЕ ПРИ ЕЕ МОДИФИЦИРОВАНИИ	218
	АЛЮМИНИЕМ	240
30	Щукин А. С., Вадченко С. Г., Сычёв А. Е.	
	ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ПРИ	
	ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СИСТЕМЫ NI□AL C W В	240
	ПРОЦЕССЕ СВС	249

## РАЗДЕЛ З

# Наноструктурные порошки, композиционные, керамические материалы и покрытия.

1	Балашов В.В., Каминский А.А., Копылов Ю.Л., Коромыслов А.Л., Кравченко В.Б., Крохин О.Н., Лопухин К.В., Рябочкина П.А., Тупицын И.М., Чабушкин А.Н., Чешев Е.А. ЛАЗЕРНЫЕ КЕРАМИКИ И КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНО РАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ	255
2	Барашев Н. Р., Куклин И.Э., Верещагин А., Гушшамова В.Н.	
	Хлебников Н.А.	
	ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ	
	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ	
	МИКРОКОМПОНЕНТОВ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ	
	С ПОМОЩЬЮ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ	262
	МЕМБРАН.	202
3	Л.С. Белевский, И.В. Белевская, В.И. Кадошников, Ю.Ю.	
	Ефимова, Р.Р. Дема	
	ФРИКЦИОННАЯ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩАЯ	
	ОБРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С	
	ОДНОВРЕМЕННЫМ НАНЕСЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ	267
	ПОКРЫТИЙ ГИБКИМ ИНСТРУМЕНТОМ.	207

4	Блесман А.И., Логачева А.И., Постников Д.В., Логачев И.А., Полонянкин Д.А. РАСЧЕТ ИМПУЛЬСА РЕАКТИВНОЙ ОТДАЧИ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП741НП	268
5	Бобкова Т.И. ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ИЗНОСО-КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ МИКРОТВЕРДОСТЬЮ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ	
	«МЕТАЛЛ-НЕМЕТАЛЛ»	270
6	А.Н. Бойко, Р.М. Калмыков, Д.С. Гаев,	
	ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ	
	ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ Электрохимического осажления	273
7	Бондаренко Л. А.	
,	ПАРАМЕТРЫ РЕАКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ	
	КОМПОНЕНТОВ ГАЛЛИЕВЫХ ПАСТ-ПРИПОЕВ	075
	(МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛЕЕВ)	275
	Васильев А.А., Ефимов М.Н., Жиляева Н.А. Дзидзигури Э.Л., Карианева Г.П.2	
	Карпачева Г.П.2 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОГО МЕТА ПЛ	
8		
0		282
9	Гаршин А. П. Богланов С. П.	
/	НАНЕСЕНИНЕ НАНОПЛЁНОК НА ПОРОШКИ	
	ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ ЛЛЯ АКТИВАНИИ	
	ПРОШЕССА СПЕКАНИЯ КОМПОЗИТОВ	291
10	Гасенкова И.В., Мухуров Н.И.	
	ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО	205
	ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	295
11	Гольева Е. В., Соколов И. А., Колесников И. Е.,	
	Михайлов М. Д.	
	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ	
	СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ	207
	ШПИНЕЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ЕВРОПИЕМ	<i>431</i>

12	Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Сканченко Д.О. ВЛИЯНИЕ 10-И НМ СЛОЯ SB НАНОСТРУКТУРНОГО.ЭЛЕМЕНТА ВІ НА ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.	304
13	Жидкова Т.В., Данилович Д.П., Орданьян С.С. МИКРОСТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ В <sub>4</sub> С- SiC-TiB <sub>2</sub> НА ОСНОВЕ СОВМЕСТНО	211
	СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ	311
14	П.А. Запороцков, С.В. Борознин, И.В. ЗапороцковаИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ БОРОУГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	313
15	И.В. Запороцкова, И.В. Архарова ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СВОЙСТВА БИТУМОВ	321
16	Е.Г. Земцова, Д.В. Юрчук, В.М. Смирнов, Б.Н. Семенов, Н. Ф. Морозов	
	ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ML - ALD	326
17	Е.Г.Земцова, Арбенин А.Ю., Орехов Е.В., В.М.Смирнов ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В УСЛОВИЯХ	220
	ШОКОВОЙ СУШКИ.	338
18	Иванов В. А. Тулинов А. Б. РАЗРАБОТКА ТЕМПЕРАТУРОСТОЙКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ЛЛЯ РЕМОНТНО-	
	ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РАБОТ В СИСТЕМАХ ГОРОДСКОГО КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА	340
19	Иканина Е. В., Марков В.Ф. НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ МНОГОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ	347
20	М.И. Карпов СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИИ НОВЫХ ЖАРОПРОИНЫХ МАТЕРИАЛОР НА ОСНОРЕ	
21	ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ И КАРБИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ	350
21	Катаева К.С., Летенко Д. Г. КОНТРОЛЬ УСТОЙЧИВОСТИ СУСПЕНЗИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ	355

22	Каширина А.А., Орыщенко А.С., Кузнецов П.А., Кириленко Л.А., Яговкина М.А.	358
	АНИЗОТРОПИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНО-	
	НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ FE-	
	NB-CU-SI-В ПО ТОЛЩИНЕ ЛЕНТЫ	
23	Ковалева М. Г., Прозорова М. С., Япрынцев М. Н.	
	ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ NICRSIB ПОЛУЧЕННЫЕ С	
	ПОМОЩЬЮ МНОГОКАМЕРНОГО	260
	ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО УСКОРИТЕЛЯ	360
24	В.В. Коледов, П.В. Лега, А.В. Иржак, А.М. Жихарев, М.Ю.	
	Березин, Н.Н. Касьянов, В.Г. Шавров, А.В. Шеляков, Н.Ю.	
	Табачкова, В.С. Калашников	
	ДВУХСЛОЙНЫЙ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ	
	КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛА С ЭФФЕКТОМ	
	ПАМЯТИ ФОРМЫ, ПОЛУЧЕННЫЙ ПРИ ПОМОЩИ	266
	ЛОКАЛЬНОГО ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ	366
25	Котов С.А., Зверева Е.Д.	
	ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕНТ ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ NI-AL ДЛЯ	260
	ПРОВЕДЕНИЯ СВС.	368
26	Котов С.А., Ганин С.В., Петрова А.В., Кузьмич Ю.В.	
	ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКИ-	271
	ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ МЕДЬ – ОКСИДЫ РЗМ.	3/1
27	К.В. Кусков, Д.О. Московских, Н.Ф. Шкодич, А.С. Рогачев,	
	А.С. Мукасьян ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ	
	ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА	276
	ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПСЕВДОСПЛАВА CU-CR.	570
	Лотков А.И., Кашин О.А., Кудряшов А.Н., Круковский К.В.,	
28	Кузнецов В.М., Борисов Д.П.	
20	ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	
	ВНУТРИСОСУДИСТЫХ СТЕНТОВ ИЗ НИКЕЛИДА	
	ТИТАНА С ИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫМИ	381
	НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ	304
29	А.Р. Лученок, А.Ф. Ильющенко, Л.В. Судник, Г.В. Смирнов,	
	Н.В. Киршина, Ткачук В.С.	
	ИМПУЛЬСНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ	386
	КОМПОЗИЦИЙ МЕТАЛЛ-УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ	380
30	Максимкин А.В., Мостовая К. С., Чуков Д. И., Сенатов Ф. С.,	
	Калошкин С.Д.	
	ОБЪЁМНЫЕ ОРИЕНТИРОВАННЫЕ	
	НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ	
	СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И	387
	МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	507

31	Максимкин А.В., Сенатов Ф. С., Калошкин С.Д. ПОРИСТЫЙ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН	393
32	Новомлинский И.Н. ПЛАТИНА, НАНЕСЕННАЯ НА УГЛЕРОДНЫЕ	
	НАНОТРУБКИ, КАК КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ	397
33	Y.A. Onanko, G.T. Prodayvoda, S.A. Vyzhva, A.P. Onanko, M.P. Kulish, O.P. Dmytrenko, A.Y. Kolendo, N.V.Kutsevol	
	MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES	
	BASED ON MULTIWALL CARBON NANOTUBES AND "KERN-DP" ANISOTROPY AUTOMATED SYSTEM	401
34	Е.Г. Партыко, А.А. Косович, Т.Р. Гильманшина,	
	С.И. Лыткина, С.А. Худоногов	
	НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ	
	КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО	403
25	НАЗНАЧЕНИЯ	
33	ПЛЕТНЕВ М.А., КУХТО А.В. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА БАЗЕ	
	ГИБРИЛНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С	
	НАНОУГЛЕРОДНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ	408
36	И С Попкова Л П Быковский А Н Солонин	
50	В.В. Чеверикин, В.Н. Петровский	
	ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ	
	ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ	115
	НАПЛАВКИ ПОРОШКА СТАЛИ 12Х18Н10Т	413
37	Попович А.А. , Григорьев А.В., Разумов Н.Г.	
	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА	
	МИКРОСТРУКТУРУ И СВОИСТВА КОМПАКТНЫХ	
		418
38	A A Попории M IO Makeumor A O Силин IO M Коштял	
50	А.А. Попович, М.Ю. Максимов, А.О. Силин, Ю.М. Коштил, А М. Румяниев. П.А. Новиков	
	ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАТОЛНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
	ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА БАЗЕ	
	ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	172
	ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ	423
39	Прозорова М. С., Ковалева М. Г., Арсеенко М. Ю.,	
	Сирота В. В.	
	ЭРОЗИОННЫИ ИЗНОС ПОКРЫТИИ НА ОСНОВЕ	
	ПОРОШКА AL2O3 С ДОБАВЛЕНИЕМ ZRSIO4	
	ΠΟЛУЧЕННЫА МНОГОКАМЕРНОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ νстаноркой на стали 19у19и10т	429
	$J \cup TAHODAOH HA \cup TAJH IZA10 \Pi U I$	

40	Д. А. Романов	
	ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ	
	КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ TiC-Ni	
	НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ	126
	ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ	430
41	Руднев И.А., Абин Д. А., Минеев Н. А., Осипов М. А.,	
	Покровский С. В.	
	МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	112
	КОМПОЗИТНЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ MGB2	443
42	Сарычев В.Д., Громов В.Е., Невский С.А., Коновалов С.В.	
	МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСЛОЕВ ЗА СЧЕТ	
	РАЗВИТИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ	
	НЕУСТОЙЧИВОСТЕЙ ПРИ ВНЕШНИХ	151
	ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ	451
43	Соболева А.А., Попович А.А., Верёвкин А.С.,	
	Максимов М.Ю.	
	СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК AL2O3 МЕТОДОМ АТОМНО-	
	СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ПОРОШКИ ТВЕРДОГО	450
	СПЛАВА	452
44	Степашкин А.А., Чуков Д. И., Калошкин С.Д., Пятов И.С.,	
	Дениев М.Я.	
	МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ	
	ЭЛАСТОМЕРОВ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ	450
	НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ	458
45	Стулов Ю. В., Долматов В. С., Кузнецов С. А.	
	КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ	
	ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ	166
		400
46	Г.В. Трусов, А.Б. Тарасов, А.С. Рогачев, А.С. Мукасьян	
	НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР	
	ОКСИДОВ И МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ	171
	РАСТВОРОВ В АЭРОЗОЛЕ	4/1
47	Доан Ван Фук, С.В. Ганин, В.Н. Цеменко	
	МОДЕЛИРОВАНИЕ И РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ	
	ДЕФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ	177
	ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В НЕЗАМКНУТЫХ ОБЪЕМАХ	4//
48	А.Н. Шатохин, М.М. Абдуллаев, А.В. Егоров, К.И.	
	Маслаков, Ф.Н. Путилин	
	ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И	
	СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ РУТЕНИЯ, ОСАЖДЕННЫХ	
	НА УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОЙ	402
	АБЛЯЦИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ.	493

49	Шефтель Е.Н.	
	РАЗВИТИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	
	ВЫСОКОИНДУКЦИОННЫХ МАГНИТНОМЯГКИХ	
	ПЛЁНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ FE ЗА СЧЁТ	
	НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ И ДИСПЕРСНОГО	504
	УПРОЧНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНЫМИ	304
	ФАЗАМИ ВНЕДРЕНИЯ.	
50	С.П. Яковлева, П.П. Шарин, Г.Г. Винокуров, В.Е. Гоголев	
	МНОГОУРОВНЕВАЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ	
	ОРГАНИЗАЦИЯ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ АЛМАЗ-	
	МАТРИЦА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АЛМАЗНО-	
	АБРАЗИВНЫХ КОМПОЗИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С	506
	ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛИЗАЦИИ И ПРОПИТКИ	300

# РАЗДЕЛ 4

# Нанобиотехнологии функциональных материалов

1	Дударева О. А., Лясникова А. В., Маркелова О. А., Лясников	
	В. Н, Гришина И. П., Лепилин А. В., Пичхидзе С. Я.	
	БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ	
	МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ	500
	ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ	508
2	Лебедев Л. А.	
	РАЗРАБОТКА ПРЕПАРАТА ДЛЯ	
	УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДИКИ	<b>E</b> 10
	ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ	513
3	Лебедев Л.А., Бахметьев В.В., Сычев М.М., Абызов А.М.,	
	Богданов С.П., Мякин С.В.	
	РАЗРАБОТКА ПРЕПАРАТА ДЛЯ	
	УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДИКИ	<b>C 1 C</b>
	ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ	515
4	Сизова А.И.	
	СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ	<b>F 17</b>
	ПЛЕНОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	517
5	Т.В. Трофимова	
	ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА	<b>7</b> 10
	НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА	518

## Раздел 5

# Методы исследования наноструктурных материалов; моделирование и информационная поддержка нанотехнологий.

1 2	Акимов И. А., Каракулина Е. О. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСТАНОВКАХ АВТОМАТИЧЕСКОГО ВЕДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА Арсеенко М. Ю. Ковалева М. Г. Прозорова М. С.	525
	Япрынцев М. Н.	
2	ОСОБЕННОСТИ ЭРОЗИОННОГО ИЗНОСА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОРОШКОВ Аl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ГЛИНОЗЕМ) И Ті (ПТС) ПОЛУЧЕННЫХ МНОГОКАМЕРНОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ УСТАНОВКОЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ.	533
3	н.м. Бароин, В.П. Дан, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев	
	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ С <sub>60</sub> ПРИ ВЫСОКИХ	
4	ТЕМПЕРАТУРАХ Булат Л. П., Новотельнова А. В., Тукмакова А. С., Ережеп Д. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО-	535
5	ГРАДИЕНТНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Добрица В.П. НЕЙРОСЕТЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В	541
6	ИДЕНТИФИКАЦИИ СВОИСТВ МАТЕРИАЛОВ И В. Занорошкова. И В. Архарова	549
0	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ	
	НАНОТРУБОК НА СВОЙСТВА БИТУМОВ	553
7	Козлов В. Н., Ефремов А. А. ОБЗОР И АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ РАЗВИТИЯ	
	МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕИ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ	559
8	Козлов В. Н., Ефремов А. А. МОДЕЛИ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛОКАЛЬНО ОПТИМАЛЬНЫХ	
	ПРОПЕССАМИ	572
9	Козлов В. Н., Трофимов П.А., Акимов И. А.	572
	МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТЕПЛООБМЕНА В МНОГОСЛОЙНОМ ЦИЛИНДРЕ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ	
	ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ	576

10	В.В. Мишин, И.А. Шишов, П.А. Глухов, А.В. Забродин,	
	А.А. Семенов, Д.А. Брылёв, А.С. Аникин, О.М. Жигалина,	
	Д.Н. Хмеленин	
	РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ	
	ПРЕССОВАНИЯ ЛИНЗ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ	
	ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ	583
11	Р.А. Паршиков, А.М. Золотов, А.И. Рудской	
	АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНОСТИ НАПРЯЖЕННО-	
	ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛА В	
	ПРОЦЕССАХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ	
	ДЕФОРМАЦИИ	590
12	Хлопин С. В.	
	ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	
	РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ КОШИ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ	
	<b>УРАВНЕНИЙ ТЕПЛОПРОВОЛНОСТИ</b>	600
13		000
15	ИОЛЕЛЬ ЛИЧЕСКАЯ МОЛЕЛЬ ПЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ	
	БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА	
	поното попо-обоглительного	

КОМБИНАТА