

*IX Российская ежегодная конференция  
молодых научных сотрудников и аспирантов  
"Физико-химия и технология  
неорганических материалов"*

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ**

23-26 октября 2012 г.

ИМЕТ РАН  
Москва 2012

УДК 620:22  
ББК 24.5  
Ф50

IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 23-26 октября 2012г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2012, 596 с.

ISBN 978-5-4253-0479-7

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

Материалы опубликованы в авторской редакции.

Сборник материалов доступен на сайте [www.m.imetran.ru](http://www.m.imetran.ru)

#### **Организаторы конференции:**

Российская академия наук,  
Министерство образования и науки Российской Федерации,  
Отделение химии и наук о материалах РАН,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Совет молодых ученых РАН,  
Корпорация INSTRON (ООО «Новатест»)

Конференция поддержана фондом РФФИ (грант 12-08-06839-моб\_г), МИНОБРНАУКИ (ГК № 14.741.11.0407), ОХНМ РАН и Президиумом РАН.

#### **Организационный комитет конференции:**

**Председатель** - академик Ю.В. Цветков (ИМЕТ РАН)

#### **Заместители председателя:**

чл.-корр. РАН С.М. Баринов (ИМЕТ РАН),  
д.ф.-м.н. В.Т. Заболотный (ИМЕТ РАН),  
д.т.н. А.Г. Колмаков (ИМЕТ РАН)

#### **Ответственный секретарь:**

д.т.н. Н.Д. Бахтеева (ИМЕТ РАН)

#### **Члены оргкомитета:**

академик О.А. Банных (ИМЕТ РАН, Москва)  
академик В.М. Бузник (ИМЕТ РАН, Москва)  
академик В.М. Иевлев (ВГУ, Воронеж)  
академик Н.З. Ляхов (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)  
академик В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН, Москва)  
академик М.Ф. Чурбанов (ИХВВ РАН, Нижний Новгород)  
академик А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва)  
академик НАНБ П.А. Витязь (Президиум НАН, Беларусь)  
чл.-корр. РАН М.И. Алымов (ИМЕТ РАН, Москва)  
чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН, Москва)  
чл.-корр. РАН К.В. Григорович (ИМЕТ РАН, Москва)  
чл.-корр. РАН Ф.В. Гречников (СГАУ, Самара)  
чл.-корр. РАН Е.А. Гудилин (МГУ, Москва)

чл.-корр. РАН В.В. Гусаров (СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург)  
чл.-корр. РАН В.И. Лысак (ВолгГТУ, Волгоград)  
чл.-корр. РАН В.П. Мешалкин (ТулГУ, Тула)  
чл.-корр. РАН А.И. Николаев (ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты)  
чл.-корр. РАН Е.В. Юртов (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)  
чл.-корр. РАН А.Б. Ярославцев (ИОНХ РАН, Москва)  
д.х.н. С.В. Гнеденков (Институт химии ДВО РАН, Владивосток)  
д.х.н. А.Г. Падалко (ИМЕТ РАН, Москва)  
д.т.н. В.С. Земсков (ИМЕТ РАН, Москва)  
д.т.н. А.В. Панин (ИФПМ СО РАН, Томск)  
к.т.н. О.Н. Фомина (ИМЕТ РАН, Москва)

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>СЕКЦИЯ 1 «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»</b> .....	<b>22</b>
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА FE-P-MO ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОТЖИГА И ИМПУЛЬСНОГО ФОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ <i>Аносова М.О.</i> .....	23
ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni <sub>3</sub> Al <i>Аргинбаева Э.Г.</i> .....	24
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАЗРУШЕНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ, МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМ СОЧЕТАНИЕМ КАРБОНИТРИДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ <i>Арсенкин А.М.</i> .....	25
АЛЮМИНИЕВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ПОРШНЕЙ ФОРСИРОВАННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ <i>Архипов И.В.</i> .....	26
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО НИТИНОЛА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ <i>Баикин А.С.</i> .....	28
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИССИПАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАЗРАБОТАННЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ <i>Батесова Ф.К.</i> .....	29
ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ NiMn и NiAl <i>Белослудцева Е. С.</i> .....	31
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ, УПРОЧНЕННЫЕ ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ <i>Березовский В.В.</i> .....	33
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛЕЙ ПРИ ЗАКАЛКЕ <i>Бочарова И.О.</i> .....	33
ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ <i>Быков П.А.</i> .....	35
СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЕРДЫХ FE-CR-CO СПЛАВОВ С 7-13% КОБАЛЬТА <i>Вомпе Т.А.</i> .....	37
ПРОЦЕССЫ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ FE-P-SI-MN-V В РАСТВОРЕ 0,1 МОЛЬ/Л Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . <i>Гаврилов Д.А.</i> .....	38
ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ НИТИНОЛА СОСТАВА 51,8% Ni <i>Гришина Н.С.</i> .....	40
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И НАПРЯЖЕНИЙ <i>Давыдов Д.И.</i> .....	41
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ КРЕМНИЙ ПРИ ОБРАБОТКИ ПЕРЕМЕННЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ <i>Демидов А.А.</i> .....	43
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВ СИЛУМИНОВ <i>Демкин К.В.</i> .....	44
ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К МКК ПАРТИИ ОБРАЗЦОВ ЛИСТОВОГО ПРОКАТА КОРРОЗИОННО-СТОЙКОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ <i>Дребкова Ю.В.</i> .....	46

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕНИЙ И РУТЕНИЙ	
<i>Елютин Е.С.</i> .....	47
СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 45 ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ	
<i>Ионина А.В.</i> .....	49
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТiNi	
<i>Князев М.И.</i> .....	51
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ СМАЧИВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ	
<i>Когтенкова О.А.</i> .....	52
ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-Nb-Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
<i>Конопацкий А. С.</i> .....	54
ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ ТРИП – СТАЛИ	
<i>Кораблева С.А.</i> .....	55
МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СЛОИСТЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-ИНТЕРМЕТАЛЛИД, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ПЕЧНОГО СИНТЕЗА	
<i>Краснов Е.И.</i> .....	56
ВЛИЯНИЕ ТОПОГРАФИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НА СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПРОВОЛОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ НИТИНОЛА СОСТАВА 50,8 %	
<i>Леонова Ю.О.</i> .....	57
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ КОВАННОЙ ЗАЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ 150ХНМ	
<i>Лукина Ю.А.</i> .....	58
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКА СТАРЕНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Y-GD-SM	
<i>Лукьянова Е.А.</i> .....	60
ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ Moir, MORUIR, MOW	
<i>Манаков А.А.</i> .....	62
ЗАВИСИМОСТЬ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ СТАЛИ 10X10K3B2MФБР ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА	
<i>Мишнев Р.В.</i> .....	63
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОХРУПЧИВАНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В АМОРФНОМ МАГНИТНО-МЯГКОМ СПЛАВЕ 30КСР.	
<i>Мозильников П.С.</i> .....	65
ТЕКСТУРА И АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Y-GD-ZR	
<i>Монина А.Н.</i> .....	65
ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ОБЪЕМНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ	
<i>Мордовской П.Г.</i> .....	66
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГОРЯЧЕЙ ТВЕРДОСТИ ЛИТЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ RuAl, NiAl, Ni <sub>3</sub> Al И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ	
<i>Морозов А.Е.</i> .....	68
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ЛИТЕЙНОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ	
<i>Мурадян С.О.</i> .....	70
ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТАЛИ 30XГСН2А В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ	
<i>Мыльников В. В.</i> .....	72
УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ ЛИСТОВОЙ ДВУФАЗНОЙ СТАЛИ	
<i>Недбайло А. Б.</i> .....	74
ТЕПЛОТВОДЯЩИЕ ОСНОВАНИЯ ДЛЯ СИЛОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ	
<i>Няфкин А.Н.</i> .....	75
ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ХРОМОМАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ СО «СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ» СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА ОТ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	
<i>Парменова О.Н.</i> .....	76



АНАЛИЗ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ	
<i>Пивоварчик С.В.</i> .....	76
МЕХАНИЗМ ЗАРОЖДЕНИЯ УСТАЛОСТНЫХ ТРЕЩИН НА МЕЗОМАСШТАБНОМ УРОВНЕ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ	
<i>Попкова Ю.Ф.</i> .....	78
БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА СЕЛЕНА ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ	
<i>Просвирнин А.В.</i> .....	80
УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ ТОНКОЛИСТОВОЙ ТРИП СТАЛИ	
<i>Просвирнин Д.В.</i> .....	82
МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ FE-CR-CO С 13% CO	
<i>Пудовкина И.С.</i> .....	84
ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СВАРИВАЕМОСТИ ТРУБНОЙ СТАЛИ КЛАССА ПРОЧНОСТИ Х100 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРАХ ТЕРМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ СВАРКИ В ОКОЛОШОВНОМ УЧАСТКЕ ЗОНЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ	
<i>Рингинен Д.А.</i> .....	85
АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ И ОТЖИГА	
<i>Ромашова Ю.Н.</i> .....	87
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «НИКЕЛЬ – АЛЮМИНИД НИКЕЛЯ – АЛЮМИНИЙ» ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЛИТЬЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	
<i>Самейцева Т.С.</i> .....	88
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ АУСТЕНИТНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ	
<i>Самсонова М.А.</i> .....	90
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni <sub>3</sub> Al ТИПА ВКНА С РАЗНЫМИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМИ ОРИЕНТАЦИЯМИ	
<i>Самсонова М.А.</i> .....	92
ПОВЕДЕНИЕ ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ ТИТАНОВОГО СЛОИСТОГО МАТЕРИАЛА	
<i>Саркеева А. А.</i> .....	94
ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «НИТИНОЛ - ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ИЗ ТАНТАЛА»	
<i>Севостьянов М.А.</i> .....	96
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТИНОЛА СОСТАВА 50,8 %	
<i>Сергиенко К.В.</i> .....	97
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНЕВОЙ МАТРИЦЫ, УПРОЧНЕННЫЙ НЕПРЕРЫВНЫМИ ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	
<i>Серпова В.М.</i> .....	99
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА V-4Ti-4Cr	
<i>Смирнов И.В.</i> .....	99
НАКОПЛЕНИЕ ПОВРЕЖДЕНИЙ В КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ СДВИГА, ОТРЫВА И СМЕШАННЫХ ТИПОВ НАГРУЖЕНИЯ	
<i>Солдатенков А.П.</i> .....	101
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОПОРОШКАМИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СЕРОГО ЧУГУНА	
<i>Степанова Н.В.</i> .....	103
ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – SC, ZR, HF НА УПРОЧНЕНИЕ ПРИ СТАРЕНИИ СПЛАВОВ AL-MG-SI	
<i>Суханов А.В.</i> .....	105
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	
<i>Токарь А.А.</i> .....	107

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ РАБОЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ БУРОВОЙ ТЕХНИКИ	
<i>Федоров М.В.</i> .....	109
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖАРОПРОЧНОЙ СТАЛИ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА С 3% СО В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 650°	
<i>Федосеева А.Э.</i> .....	111
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СТАТИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРУБНОЙ СТАЛИ КЛАССА ПРОЧНОСТИ K65	
<i>Частухин А.В.</i> .....	113
<b>СЕКЦИЯ 2 «РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»</b> .....	<b>115</b>
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЖИДКИХ ОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ	
<i>Алтатов А.В.</i> .....	116
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЛАВАХ 1Ni-99Al И 2,7Ni-97,3Al ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ.	
<i>Баклан В.А.</i> .....	117
МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ	
<i>Боголюбова Д.Н.</i> .....	117
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ФЕРРИТ- ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ	
<i>Бушкова В. С.</i> .....	119
МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 04X20H6Г11М2АФБ НА УСТАНОВКЕ «GLEEBLE 3800»	
<i>Вихарева Т.В.</i> .....	121
ПРЕВРАЩЕНИЕ СКОЛЬЗЯЩЕЙ (С+А)-ДИСЛОКАЦИИ В ЗАБЛОКИРОВАННУЮ БЕЗ ПОМОЩИ ВНЕШНЕГО НАПРЯЖЕНИЯ (МАГНИЙ, МАГНИЕВЫЙ СПЛАВ)	
<i>Власова А.М.</i> .....	121
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ КЛАССА ПРОЧНОСТИ X80 МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ.	
<i>Воркачев К.Г.</i> .....	123
КРИТИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФИЗИКЕ ПРОЧНОСТИ	
<i>Воронин А.В.</i> .....	124
МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК	
<i>Гангало А.Н.</i> .....	125
ГРАФОВАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ЭТАНТИОЛА НА ОСНОВЕ ЧИСЕЛ ТРЕУГОЛЬНИКА ПАСКАЛЯ	
<i>Гребешков В.В.</i> .....	126
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЫРЦА ПЕНОСТЕКЛА	
<i>Дёмин А.М.</i> .....	128
НОВЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ВЕРОЯТНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ УДАРНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ	
<i>Демина Ю. А.</i> .....	130
ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В БИКРИСТАЛЛЕ С ГРАНИЦЕЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ ПОРЫ	
<i>Дешевых В.В.</i> .....	131
ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕГРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ БАЗ ДАННЫХ ДЛЯ ПОИСКА НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
<i>Дударев В.А.</i> .....	133
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ	
<i>Ефимова Е.Д.</i> .....	135
ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ОТТАЛКИВАЮЩЕЙ ВЕТВИ МЕЖИОННОГО ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	
<i>Жилина Е. М.</i> .....	136

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛОМАССОБМЕНА ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ	138
<i>Зуй О.Н.</i> .....	
ПРИМЕНЕНИЕ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ РАЗРУШЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ТЕПЛОМЕХАНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ АЭС	139
<i>Иванов С.О.</i> .....	
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ	141
<i>Ким Д.А.</i> .....	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ КРАСНЫХ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН	143
<i>Князева А. Н.</i> .....	
РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛА НА АГРЕГАТЕ КОВШ- ПЕЧЬ	144
<i>Комолова О.А.</i> .....	
РАЗВИТИЕ МНОГОУРОВНЕВОГО ПОДХОДА К ЧИСЛЕННОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ХРУПКИХ СРЕД С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРОЙ В РАМКАХ МЕТОДА ПОДВИЖНЫХ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ	144
<i>Коноваленко И.С.</i> .....	
МОДЕЛЬ АДСОРБЦИИ ОЛИГОМЕРНОЙ СМОЛЫ В ПРОЦЕССЕ ПРОПИТКИ СВЯЗУЮЩЕГО	146
<i>Косарев А.В.</i> .....	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОСОСТАВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ	147
<i>Курганова А.Е.</i> .....	
СВЯЗЬ СРЕДНЕГО КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА С МОДУЛЕМ ЮНГА ДЛЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ	148
<i>Лисовенко Д.С.</i> .....	
ДИАГНОСТИКА КРУПНОМАСШТАБНЫХ ОБРАЗЦОВ ГРАФЕНА С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	150
<i>Лобанов С.В.</i> .....	
СПОСОБЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ МЕТАЛЛОВ VB ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ АЭС С ИСП	151
<i>Мансурова Е.Р.</i> .....	
ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕКАСКАДНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН НА МАЛЫЕ ВАКАНСИОННЫЕ СКОПЛЕНИЯ	153
<i>Маркидонов А.В.</i> .....	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОЙ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗЁРЕННОЙ СТРУКТУРЫ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ	155
<i>Маркова Е.В.</i> .....	
ИЗУЧЕНИЕ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДАМИ 3D EBSD	156
<i>Меледин А.А.</i> .....	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАЧАЛА ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЕФОРМАЦИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ, ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ В РЕАКТОРЕ ВВР-К	157
<i>Мережко М.С.</i> .....	
ОЦЕНКА ДОЛГОВЕЧНОСТИ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ УСКОРЕННЫМИ КЛИМАТИЧЕСКИМИ ИСПЫТАНИЯМИ	158
<i>Мусафирова Г.Я.</i> .....	
КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ Т-Х-У ДИАГРАММЫ Ag-Cu-Sn ДЛЯ БЕССВИНЦОВЫХ ПРИПОЕВ	159
<i>Нефедов Ю.Ю.</i> .....	
СХЕМЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ХУ-ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛАМИНА В АТОМ-АТОМНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ	161
<i>Нилов Д.Ю.</i> .....	
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГРАНИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНО-КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА	163
<i>Пальков Р.С.</i> .....	
ОРТОРЕКУРСИВНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ПО СИСТЕМАМ ВЛОЖЕННЫХ ПОДПРОСТРАНСТВ	165
<i>Паунов А.К.</i> .....	

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭДС В ГЕТЕРОГЕННОЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СМЕСИ ZN-S	166
<i>Петров Е.В.</i> .....	166
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТЕЛЛУРИТНОГО СТЕКЛА	168
<i>Плехович А.Д.</i> .....	168
3D МОДЕЛИ Т-Х-У ДИАГРАММ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ С МАТЕРИАЛЬНЫМИ БАЛАНСАМИ	169
<i>Савинов В.В.</i> .....	169
РЕГРЕССИОННАЯ МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ЛИТЕЙНЫЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА	171
<i>Семина Е.И.</i> .....	171
ИНТЕРВАЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСЧЕТАХ ПРОЧНОСТИ И ЖИВУЧЕСТИ	172
<i>Сигова Е.М.</i> .....	172
ДИАГРАММНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ (КАРБИДА КРЕМНИЯ)	174
<i>Соривка И.Т.</i> .....	174
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ДЛЯ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	176
<i>Спрыгин Г.С.</i> .....	176
СЕЛЕКТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ФОСФИДА ИНДИЯ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОСТОВЫХ ДЕФЕКТОВ	177
<i>Сычикова Я.А.</i> .....	177
МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТРУБ МАЛОГО И СРЕДНЕГО ДИАМЕТРА КЛАССОВ ПРОЧНОСТИ К50-К60, СВАРЕННЫХ ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ	178
<i>Ткачук М.А.</i> .....	178
ПРИМЕНЕНИЕ <i>B</i> - ПАРАМЕТРА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ КАК КРИТЕРИЯ РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ	179
<i>Тютин М.Р.</i> .....	179
РАСЧЁТ СПЕКТРОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИОНОВ ЕВРОПИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ СТРУКТУРНОГО ТИПА NASICON	181
<i>Швецов А.Е.</i> .....	181
ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТ20 МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	183
<i>Шибалева Т.В.</i> .....	183
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ <i>V</i> - И <i>Г</i> -МОДИФИКАЦИЙ $Ca_2SiO_4$	183
<i>Шманина Е.А.</i> .....	183
<b>СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»</b> .....	<b>185</b>
АБСОРБЦИОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С ГАЛЛИЙСИЛИКАТНОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ, ЛЕГИРОВАННОЙ ХРОМОМ.	186
<i>Абрамов А.Н.</i> .....	186
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕССВИНЦОВЫХ КЕРАМИК В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ	187
<i>Абубакаров А.Г.</i> .....	187
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ВХОДУ ВИХРЕЙ В ТЕКСТУРИРОВАННЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ $Y-Ba-Cu-O$	189
<i>Авдеев М.А.</i> .....	189
СА-СИАЛОНЫ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ЕВРОПИЕМ: СИНТЕЗ И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	190
<i>Ахмадуллина Н.С.</i> .....	190
НЕОРГАНИЧЕСКИЙ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЙ МЕТАЛЛОКОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД И БИСМИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ	192
<i>Бондаренко Ю.М.</i> .....	192

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОЗОЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПРИДАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ	
<i>Галкина О.Л.</i> .....	193
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНПЛАСТИКОВ ИЗ ТКАНЫХ И НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Геров М.В.</i> .....	194
ПОРИСТЫЕ ГРАНУЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИАПАТИТ – КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ КОСТНОЙ ИНЖЕНЕРИИ.	
<i>Гольдберг М.А.</i> .....	196
ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ PD-IN-RU-CO В ПРОДУКТАХ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА	
<i>Горбунов С.В.</i> .....	198
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ $ZrO_2(Y_2O_3)$ И TiC	
<i>Григорьев М.В.</i> .....	199
ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ОБРАЗЦОВ КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ	
<i>Давлетбаков Р.Р.</i> .....	201
СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $DyRh_4B_4$ , $DyRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ И $Dy_{0,8}Er_{0,2}Rh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ , $HoRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ .	
<i>Данкин Д.Г.</i> .....	204
КОМПОЗИЦИОННЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ, АРМИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИМИ ГРАНУЛАМИ	
<i>Егоров А.А.</i> .....	205
ТЕРАГЕРЦОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЕВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ	
<i>Жукова Е.С.</i> .....	205
ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛОПОЛНЕННОГО ПОЛИАРИЛАТА В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ	
<i>Залина С. М.</i> .....	206
КОМПОЗИЦИИ МУЛЛИТ – ТИТАНАТ ЦИРКОНИЯ	
<i>Игнатьева А.Н.</i> .....	207
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛОФТОРОПЛАСТОВЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ ПРИ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКЕ	
<i>Казуров А.В.</i> .....	208
ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СОЗДАНИЕ ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КОЖИ	
<i>Калимуллина Г.Р.</i> .....	210
ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК СОСТАВА $SiO_x-SnO_2-G-Fe_2O_3$	
<i>Канева Л.В.</i> .....	212
ФОТОХРОМНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦИМАНТРЕНА КАК ЭЛЕМЕНТЫ ПАМЯТИ.	
<i>Келбышева Е.С.</i> .....	213
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ $Yb:Y_2O_3$ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПОГРАНИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ	
<i>Коновалов А.А.</i> .....	214
БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ А-ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТНОЙ ТКАНИ	
<i>Кряжков И.И.</i> .....	216
КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКОГРАНУЛ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	
<i>Кузнецова В.Ю.</i> .....	217
КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ «ТВЕРДЫЙ ОКСИД - ОКСИДНЫЙ РАСПЛАВ» ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ВОЗДУХА	
<i>Кульбаккин И.В.</i> .....	218
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В СЫРЬЕ, НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОГНЕТУШАЩЕГО ПОРОШКОВОГО СОСТАВА	
<i>Лапшин Д.Н.</i> .....	219

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСИСТЕМ: СЕЛЕНИД МЕТАЛЛА-БИОПОЛИМЕР	
<i>Лесничая М.В.</i> .....	221
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПРОТИЯ И ДЕЙТЕРИЯ ЧЕРЕЗ СПЛАВ PDINRU В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 300-700°С.	
<i>Лецинская К.В.</i> .....	222
ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУОКСИ ВАНАДИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ	
<i>Лях О.В.</i> .....	223
СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БИОНАНОКОМПОЗИТОВ ВИТАМИНЫ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ	
<i>Манило М.В.</i> .....	225
ВЛИЯНИЕ УДАРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ВЫСОКОПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ НА КРИТИЧЕСКИЙ ТОК МНОГОЖИЛЬНЫХ VI-2223 ЛЕНТ	
<i>Михайлова А.Б.</i> .....	226
ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩЕЙ МЕМБРАНЫ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ	
<i>Михеев А.Г.</i> .....	228
ТЕРАГЕРЦОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ АМОРФНЫХ ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ	
<i>Мотовилова Е.А.</i> .....	230
ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ	
<i>Мусская О.Н.</i> .....	230
МАГНИТНАЯ МИКРОСТРУКТУРА ФЕРРОМАНГАНИТОВ ТУЛИЯ $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ( $x=0,3-0,4$ )	
<i>Нигъматуллина И.И.</i> .....	232
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_{\gamma}Nb_{1-\gamma}O_3$	
<i>Обрядина Е.Ю.</i> .....	234
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ Фуллеренов ПОД ДАВЛЕНИЕМ	
<i>Овчинникова И. Н.</i> .....	235
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ПЬЕЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ОТКЛИКИ КЕРАМИКИ СОСТАВА $0.5BiFeO_3-0.5PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	
<i>Павленко А.В.</i> .....	237
ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОГО ЦЕОЛИТА NA-ZSM-5	
<i>Павлов С.С.</i> .....	240
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА С ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ХОЛИНЭСТЕРАЗой В ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКЕ	
<i>Паентко В.В.</i> .....	241
МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СОЕДИНЕНИЯХ $R_2Fe_{14}B$ ( $R = Nd, Er$ )	
<i>Пелевин И.А.</i> .....	242
СТРУКТУРА И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО И НАВОДОРОЖЕННОГО ГАДОЛИНИЯ	
<i>Политова Г.А.</i> .....	244
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ FE-SI-B-NB-CU	
<i>Рамалданова А.А.</i> .....	245
ВЛИЯНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕДНОФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Рыбин А. С.</i> .....	246
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМБРАННОЙ ЗАЩИТНОЙ ОДЕЖДЫ	
<i>Сайфутдинова И.Ф.</i> .....	248

ДВОЙНЫЕ ФОСФАТЫ ЛИТИЯ-ТИТАНА СОСТАВА $Li_{1-x}Ti_{2-x}M_x(PO_4)_3$ (M=CR, FE, AL) СО СТРУКТУРОЙ NASICON: СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ	
<i>Свитанько А.И.</i> .....	249
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДНОФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКОЙ	
<i>Сергеев И. В.</i> .....	250
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА	
<i>Скворцов П.А.</i> .....	252
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БРУШИТА И ГИДРОКСИЛАПАТИТА, ОСАЖДЕННЫХ В ВОДНО-ЖЕЛАТИНОВОМ РАСТВОРЕ	
<i>Солоненко А.П.</i> .....	254
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА	
<i>Сташко Н.В.</i> .....	256
ВЛИЯНИЯ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$	
<i>Теджетов В.А.</i> .....	257
СОЗДАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ	
<i>Федотов А.Ю.</i> .....	258
НАНОВИСКЕРЫ ОКСИДА ЦИНКА	
<i>Филоненко М.Н.</i> .....	259
КОЛЛОИДНЫЙ СЕЛЕН ДЛЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ	
<i>Фолманис Ю.Г.</i> .....	260
МАТРИКСЫ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНОЙ ТКАНИ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ 3Д-ПЕЧАТИ	
<i>Фомин А.С.</i> .....	262
ПРОЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ФТОРГИДРОКСИПАТИТ	
<i>Хайрутдинова Д.Р.</i> .....	263
ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КЕРАМИКИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
<i>Хрущёва А. А.</i> .....	264
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРА БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА	
<i>Цванг Ф.М.</i> .....	266
ГИГАНТСКИЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СОЕДИНЕНИИ $Fe_{48}Rh_{52}$	
<i>Чжан В.Б.</i> .....	267
ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ-МЕДЬ В ПРОДУКТАХ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА	
<i>Чистова Т.В.</i> .....	268
ГРАДИЕНТНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СИЛА В СИСТЕМЕ «НАНОЧАСТИЦА-ГРАНИЦА РАЗДЕЛА»	
<i>Шалин А.С.</i> .....	269
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ	
<i>Шалин А.С.</i> .....	270
ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ХАОТИЧЕСКИХ НАНОАГРЕГАТАХ	
<i>Шалин А.С.</i> .....	272
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕХОВОГО ПОЛУФАБРИКАТА МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА В УСЛОВИЯХ ВЧИ ПЛАЗМЫ	
<i>Шатаева Д.Р.</i> .....	273
МИКРОСТРУКТУРА РУТИЛА С ВЫСОКОЙ АДГЕЗИЕЙ К ТИТАНУ	
<i>Шевцов С.В.</i> .....	275
<b>СЕКЦИЯ 4 «РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»</b> .....	<b>277</b>
ТЕПЛОВЫЕ И МАССОВЫЕ ПОТОКИ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ	
<i>Асташов А.Г.</i> .....	278
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ГЦК $TiN$ , ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОКТК ПУТЕМ СОБСТВЕННОГО РЕЗЕСТИВНОГО НАГРЕВА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ $T_{пл} Ti$	
<i>Ашмарин А.А.</i> .....	280

СТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ $Al_2O_3$ , ПОЛУЧАЕМОЙ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ РАСПЫЛЕНИИ	281
<i>Васильев С.А.</i> .....	281
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $VfFeO_3/3D-M$ (M- CR, MN, CO, NI, CU, ZN)	283
<i>Вербенко И.А.</i> .....	283
ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГАЗОНАСЫЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАССИВНЫХ ТИТАНОВЫХ ПРЕФОРМ, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПОДХОДУ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ	286
<i>Виноградов Д.Н.</i> .....	286
ОКИСЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ	287
<i>Витушкина О.Г.</i> .....	287
ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КЕРАМИКИ	289
<i>Вохминцев К.В.</i> .....	289
АГЛОМЕРАТЫ В НАНОПОРОШКАХ	291
<i>Гасими М.С.</i> .....	291
СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ СИСТЕМЫ $Fe-Ti-N-V_4C$ , ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ	293
<i>Гончарук Д.А.</i> .....	293
МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ TDF – PZT	295
<i>Григорьев Е.С.</i> .....	295
ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ $ZrW_2O_8$ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ	298
<i>Дедова Е.С.</i> .....	298
ВЛИЯНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$	299
<i>Донцова. О.С.</i> .....	299
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКА $Ni/NiO$	301
<i>Дулина И.А.</i> .....	301
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО СЕРЕБРА	303
<i>Евстратов Е.В.</i> .....	303
ТЕХНОЛОГИЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ И СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРНЫХ ДЕМПИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ	303
<i>Жумадилова Ж.О.</i> .....	303
ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНОЦЕРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ СМЕШАННЫХ ЗОЛЕЙ	305
<i>Загайнов И.В.</i> .....	305
МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ СЕРЕБРА ПОВЫШЕННОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ	307
<i>Залетова И.А.</i> .....	307
РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ	309
<i>Зиновьева Е.Г.</i> .....	309
ИЗУЧЕНИЕ МЕДНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	310
<i>Иванова М.А.</i> .....	310
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПЕКАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА $W-CO$	311
<i>Исаева Н.В.</i> .....	311
СПЕКАНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ	312
<i>Ковалева Е.Д.</i> .....	312
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИК ИЗ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ	314
<i>Козлова А.В.</i> .....	314
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	316
<i>Ко Ко Паинг</i> .....	316
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НАНОПРОРОШКОВ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА	317
<i>Коломиец Т.Ю.</i> .....	317
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ $Ti+0.5C$ В СПУТНОМ ПОТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА	318
<i>Кочетков Р.А.</i> .....	318



ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЗМ ПЕРЕДАЧИ ТЕПЛА ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ Ti+0.5C В СПУТНОМ ПОТОКЕ ГАЗА	
<i>Кочетков Р.А.</i> .....	320
ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ МАССИВОВ ИЗ РАДИАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	
<i>Кремлев К.В.</i> .....	322
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ	
<i>Кузнецов К.Б.</i> .....	324
ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И КОЛИЧЕСТВА ALN НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $Si_3N_4$ С 10 МАС.% ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ $CaO-Al_2O_3$	
<i>Лысенков А.С.</i> .....	325
СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
<i>Маякова М.Н.</i> .....	327
ОПТИМИЗАЦИЯ КОМБИНИРОВАННОГО МЕТОДА ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИК ФЕРРИТА ВИСМУТА	
<i>Миллер А.И.</i> .....	328
РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, А ТАКЖЕ ПОРОШКОВ ПРИПОЕВ И ГОТОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ В ВИДЕ САМОКЛЕЮЩИХСЯ ЛЕНТ НА ОРГАНИЧЕСКОМ СВЯЗУЮЩЕМ	
<i>Неруш С.В.</i> .....	330
ВЫБОР СОСТАВА НАПОЛНИТЕЛЕЙ ТАБЛЕТИРОВАННЫХ БРИКЕТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Осипова М.В.</i> .....	332
АММИАЧНО-АВТОКЛАВНЫЙ ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ОКСИДА КОБАЛЬТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ	
<i>Палант С.В.</i> .....	334
СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ	
<i>Петракова Н.В.</i> .....	336
ГЕТЕРОВАЛЕНТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА	
<i>Садыков Х.А.</i> .....	338
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Ni_3Al$	
<i>Семина Е.И.</i> .....	340
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ $TiO_2$ , ПОЛУЧАЕМЫХ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ	
<i>Синайский М.А.</i> .....	340
ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИБОРИДА ХРОМА	
<i>Терентьева М.А.</i> .....	342
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ РЕАКЦИОННОТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ В -ТКФ	
<i>Тетерина А.Ю.</i> .....	344
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $MOSi_2-WSi_2-Al_2O_3$ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК	
<i>Титов Д.Д.</i> .....	345
РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ МАГНИТОТВЕРДОГО ПОРОШКОВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ $Fe-Cr-Co$	
<i>Устюхин А.С.</i> .....	348
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ $W-Ni-Fe$ И $W-Cu$ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА	
<i>Фадеев А.А.</i> .....	349
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА	
<i>Федотов М.А.</i> .....	351
НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	
<i>Хлопицкий А. А.</i> .....	352

ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБИДА ХРОМА <i>Ширяева Л.С.</i> .....	353
РЕАКЦИОННЫЙ СИНТЕЗ И МИКРОСТРУКТУРА ПОРОШКОВЫХ ЛИГАТУР СИСТЕМЫ AL-TI-C <i>Шишкина Ю.А.</i> .....	355
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ОКСИДНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОЛИБДЕНА <i>Шкоронадо М.С.</i> .....	357
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИТРИДА ВАНАДИЯ ПОЛУЧЕННОГО ОДНОСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ <i>Шокодько А.В.</i> .....	358
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ГАЗОВОЕ АЗОТИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ АММИАКА <i>Шустов В.С.</i> .....	359
<b>СЕКЦИЯ 5 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»</b> .....	<b>362</b>
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АНТИФРИКЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ <i>Барковская О. А.</i> .....	363
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ-СТАБИЛИЗАТОРА НА СОСТАВ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ <i>Бирюкова М.И.</i> .....	364
РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ NO НА ЭЛЕКТРОДЕ Pt(100) <i>Ботрякова И.Г.</i> .....	365
РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТЕКСТИЛЯ С ЦЕЛЬЮ ЕГО МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА <i>Букина Ю.А.</i> .....	366
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ <i>Власкин М.С.</i> .....	367
РЕАКТИВНОЕ ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА В КИСЛОРОД- И ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЕ <i>Голованов А.В.</i> .....	369
ОСОБЕННОСТИ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВ ПОЛИАРИЛАТОВ <i>Залина С. М.</i> .....	371
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ <i>Замчий А. О.</i> .....	373
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОТОКОМ ПЛАЗМЫ ВЧЕ-РАЗРЯДА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Ибатуллина А.Р.</i> .....	375
ПОЛУЧЕНИЕ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ С УЧАСТИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА <i>Иевлева Е.В.</i> .....	377
ЗАРЯДОВОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ФОНОННЫЕ МОДЫ В ПЕРЕДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТАХ СЕМЕЙСТВА $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ( $0.5 < x \leq 1$ ) <i>Кадыров Л.С.</i> .....	377
ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ ЗА СЧЕТ ОПТИМИЗАЦИИ ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШИХТЫ <i>Казмала О.А.</i> .....	378
ИЗУЧЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМОГО ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТ (2-) АНИОНА <i>Карпенко А.В.</i> .....	380
ЗАВИСИМОСТЬ ГАЗОВОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОКТК-РУТИЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА <i>Ковалев И.А.</i> .....	381

<p>СИНТЕЗ И ИЗОМЕРНОЕ СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛАТОДОДЕКАБОРАТОВ <math>[(RC(O)O)_N-B_{12}H_{12-N}]^{2-}</math>  <math>(R = H, CH_3, CNCH_2, C_6H_5CH_2, CH_3CH_2, CH_3CH_2CH_2; N = 1, 2)</math></p>	382
<p>Колокольников А.Н. ....</p> <p>ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ  СЕЛЕНИДА ЦИНКА БРОМВЫДЕЛЯЮЩИМИ ТРАВИТЕЛЯМИ</p>	383
<p>Кравцова А.С. ....</p> <p>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ <math>AlPO_4</math> НА КЛАСТЕРИЗАЦИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В  КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ</p>	385
<p>Липатов Д.С. ....</p> <p>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОСТОЯНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ  ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РВТЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ В РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ <math>H_2O_2-</math>  HBR–РАСТВОРИТЕЛЬ</p>	387
<p>Маланич Г.П. ....</p> <p>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И МЕЖФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕЛЕНИДОВ  КАДМИЯ И ЦИНКА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ</p>	389
<p>Малий Л. В. ....</p> <p>СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ В ПРИРОДНОЙ СИСТЕМЕ  ГАЛЛУАЗИТ-ДОЛОМИТ</p>	391
<p>Мамедова Г.А. ....</p> <p>РАЗРУШЕНИЕ СТРУКТУРЫ НИОБАТА ЛИТИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА</p>	392
<p>Мануковская Д.В. ....</p> <p>ИОННЫЙ (<math>Ag^+, I^-</math>) ДРЕЙФ В <math>Cu_6PS_5I</math></p>	393
<p>Мороз Н.В. ....</p> <p>СМАЧИВАНИЕ РАСПЛАВОМ AG КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ZNO</p>	395
<p>Николаева Н.С. ....</p> <p>ОРИГИНАЛЬНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БИС(ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ) 1,2-ДИГИДРОКСО-  ДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТ (2–)</p>	396
<p>Огарков А.И. ....</p> <p>СОЗДАНИЕ ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКИ В ГЛУБИНЕ ОБРАЗЦА ТРИСУЛЬФИДА МЫШЬЯКА  ПРИ ПОМОЩИ НЕПРЕРЫВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ</p>	398
<p>Ольшин П.К. ....</p> <p>ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ НА ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ В ПЛАЗМЕ  ХЛОРА</p>	399
<p>Сорокин И.Ф. ....</p> <p>САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ТОКОВЫЕ ВЫПЛЕСКИ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ</p>	400
<p>Тарамина Е.В. ....</p> <p>ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МАЙЕНИТА <math>Ca_{12}Al_{14}O_{33\pm\delta}</math></p>	402
<p>Толкачева А.С. ....</p> <p>О РОЛИ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРА ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПРОДУКТОВ  НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ</p>	403
<p>Усольцева Н.В. ....</p> <p>ВЛИЯНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА ТОПОЛОГИЮ МЕДНЫХ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ  МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА ИЗ РАСТВОРА</p>	405
<p>Хайруллина Е.М. ....</p> <p>ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО МОЛИБДАТА <math>Li_8Vl_2(MoO_4)_7</math> ИЗ РАСТВОРА В  РАСПЛАВЕ</p>	405
<p>Цыдыпова Б.Н. ....</p> <p>ЭЛЕКТРОСОРБЦИЯ <math>MnO_2</math> НА АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА</p>	407
<p>Юсин С.И. ....</p> <p><b>СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИХ И  ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ  МЕТАЛЛОВ»</b>.....</p>	409
<p>СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ ИЗ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТНО-  ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ</p>	410
<p>Абдусаломов А.А. ....</p>	410

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ FE-NI-ZR <i>Александров А.А.</i> .....	411
МЕТОДЫ ВСКРЫТИЯ РЕНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ <i>Андреева Н.А.</i> .....	413
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА И КРЕМНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ПРОДУКТА МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА <i>Анисонян К.Г.</i> .....	415
ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОЛОВОМ В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА <i>Анучкин С.Н.</i> .....	416
ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ БАДДЕЛЕИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКАНИЯ С КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ <i>Балякин К.В.</i> .....	418
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОСАЖДЕНИЯ FE(III) ИЗ РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ. <i>Большаих А. О.</i> .....	419
МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ И КОКСА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ <i>Витькина Г.Ю.</i> .....	420
АЗОТНОКИСЛОТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕРПЕНТИНИТА <i>Габдуллин А.Н.</i> .....	422
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (IV) С РАСТВОРАМИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИМИ ЩАВЕЛЕВУЮ КИСЛОТУ <i>Годунов Е.Б.</i> .....	424
ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА И ТИТАНОВАНАДИЕВОГО ШЛАКА <i>Гончаров К.В.</i> .....	426
ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОПЕЧНЫХ ШЛАМОВ <i>Грудинский П.И.</i> .....	427
К ВОПРОСУ АВТОКЛАВНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ <i>Заблоцкая Ю.В.</i> .....	427
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ КРАСНОГО ШЛАМА ПОСЛЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА <i>Зиновеев Д.В.</i> .....	428
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫЙ СИНТЕЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ РЕНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ СВОЙСТВ <i>Качалкина Л.И.</i> .....	429
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО УРОВНЯ РАЗВИТИЯ ТИКСОТЕХНОЛОГИЙ В СТРАНАХ ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЫ И РОССИИ <i>Койдан И.М.</i> .....	431
ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЙ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ АМОФИЗИРУЮЩИХСЯ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПОД ВЛИЯНИЕМ КИСЛОРОДА <i>Конашков В.В.</i> .....	432
НОВЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ТИТАНА И ПИГМЕНТНОГО TiO <sub>2</sub> <i>Копьев Д.Ю.</i> .....	434
ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЕРРОСПЛАВОВ НА ПРОЦЕСС ИХ УСВОЕНИЯ ЖИДКИМ МЕТАЛЛОМ <i>Михеев А.М.</i> .....	435
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ БОКСИТОВЫХ ПУЛЬП ФЛОКУЛЯНТАМИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ <i>Нефедьева М.В.</i> .....	437
АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ АСПЕКТОВ ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ С ДОБАВКАМИ ОЛОВА <i>Никитин М.С.</i> .....	439

ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ КИСЛОТНЫМИ СПОСОБАМИ	
<i>Перехода С.П.</i> .....	441
ИСПЫТАНИЯ ДИБОРИДА ТИТАНА В КАЧЕСТВЕ КАТОДА В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ С ЖИДКИМ АЛЮМИНИЕМ И НИЗКОПЛАВКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{NAF-KF-ALF}_3\text{-AL}_2\text{O}_3$	
<i>Першин А.С.</i> .....	443
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАФИНИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА ПЛАЗМОЙ СЛОЖНОГО СОСТАВА С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ ИННОВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ КАЧЕСТВЕННЫХ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ	
<i>Румянцев Б.А.</i> .....	444
ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ ЧЕРЕЗ КЛАДКУ СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ	
<i>Садыков Е.Б.</i> .....	445
СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ХОЛОДНОЙ ПРОЧНОСТИ ОКАТЫШЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ	
<i>Смагина А.В.</i> .....	447
ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦЕОЛИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХОНГУРУУ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)	
<i>Спирidonov А.М.</i> .....	448
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОРЦИОННОЙ ЭКСТРАКЦИИ СУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА ФЕРРОСИЛИЦИЕМ	
<i>Толокнов Д.А.</i> .....	450
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ	
<i>Травицков А.В.</i> .....	451
ПЕРЕРАБОТКА СЕВЕРООНЕЖСКИХ БОКСИТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОАГУЛЯНТА СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ	
<i>Усманов Р.С.</i> .....	452
СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ	
<i>Хабарова И.А.</i> .....	453
ПОИСК СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО НОВОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	
<i>Харин Е.И.</i> .....	455
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЫЛИ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ	
<i>Хилько А.А.</i> .....	457
ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПИРРОТИНОВ ИЗ ПИРИТА	
<i>Чепуштанова Т.А.</i> .....	459
<b>СЕКЦИЯ 7 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ».....</b>	<b>462</b>
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ	
<i>Алексеева Т.А.</i> .....	463
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Vl}$ И СВЕТОВОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПО МСVD ТЕХНОЛОГИИ.	
<i>Афанасьев Ф. В.</i> .....	463
ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ	
<i>Бажин П.М.</i> .....	466
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА	
<i>Бармин А. Е.</i> .....	467
УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НЕТЕПЛОСТОЙКИХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ ЗА СЧЕТ МОДИФИЦИРОВАННЫХ И ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ	
<i>Васильев И.И.</i> .....	469
МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 45 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ	
<i>Ващук Е.С.</i> .....	470

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ЦТС	
<i>Водопьянов В.А.</i> .....	472
ЖАРОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ С КОМПОЗИЦИОННЫМ БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ РАБОЧИХ ЛОПАТОК ГТД ИЗ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ	
<i>Гаямов А.М.</i> .....	473
ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ЭНЕРГИИ НА АУСТИНИТНУЮ СТАЛЬ ЭП-838	
<i>Демин А.С.</i> .....	475
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ И КЛАСТЕРНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GE:MN	
<i>Дмитриев А.И.</i> .....	477
МИКРОТВЕРДОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ $\gamma$ - $Al_2O_3$ НА ТИТАНОВОМ НОСИТЕЛЕ	
<i>Дробаха Г.С.</i> .....	478
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА СПЛАВАХ TI-NB-TA, TI-NB-ZR МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
<i>Жукова Ю.С.</i> .....	479
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА МЕЗОСКОПИЧЕСКИЙ ДЕФОРМАЦИОННЫЙ РЕЛЬЕФ В СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ	
<i>Зиновьева О.С.</i> .....	480
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА NI-20%CR ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	
<i>Иванников А. Ю.</i> .....	482
СИЛИЦИРОВАНИЕ TI-C-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВАКУУМЕ	
<i>Истомина Е.И.</i> .....	484
КОНДЕНСАЦИЯ ИЗ ПЛАЗМЕННОЙ ФАЗЫ БИОСОВМЕСТИМОГО БАКТЕРИЦИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЭНДОПРОТЕЗОВ ТАЗОБЕДРЕННОГО СУСТАВА	
<i>Кадыров Ф.Ф.</i> .....	485
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СПЕКАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ YSZ/ $Al_2O_3$ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	
<i>Калинина Е.Г.</i> .....	486
ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА В ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЯХ ПОСЛЕ ГИДРОБРАБОТКИ	
<i>Карпихин А.Е.</i> .....	488
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СФОРМИРОВАННЫХ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ	
<i>Карташов В.В.</i> .....	490
МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК $PbSe_{1-\gamma}S_{\gamma}$ ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ	
<i>Катьшева А.С.</i> .....	492
ВЛИЯНИЕ АНОДНЫХ МИКРОРАЗРЯДОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЛАЗМЕННО- ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ОБРАБОТКЕ	
<i>Кашапов Р.Н.</i> .....	494
НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА, НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ ГРАФИТА	
<i>Кирсанкин А.А.</i> .....	495
ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА НА СТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО ЖЕЛЕЗА	
<i>Колесник Е.В.</i> .....	496
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ НА ФОРМИРУЕМУЮ МИКРОСТРУКТУРУ	
<i>Колчина А.С.</i> .....	498
КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОФИЛЯ ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ	
<i>Лебедев Д.И.</i> .....	499
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ	
<i>Ленивцева О.Г.</i> .....	502

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОПЛАВЛЕНИЯ	503
<i>Лосинская А.А.</i> .....	
НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИКА	505
<i>Лучкин А.Г.</i> .....	
ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АЛМАЗНОЙ ПЛЕНКИ ИЗ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЖИДКОГО УГЛЕРОДА НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ	507
<i>Лысенко И.Ю.</i> .....	
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА МИШЕНЕЙ ИЗ РЕЗИСТИВНОГО СПЛАВА SI-54%CR-6%CO ДЛЯ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ	508
<i>Майоров Л.А.</i> .....	
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ	511
<i>Малева А.А.</i> .....	
ВОЗДЕЙСТВИЕ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ИОНОВ АЗОТА И АЗОТНОЙ ПЛАЗМЫ НА ФЕРРИТО-МАРТЕНСИТНУЮ СТАЛЬ 10Х9ВФА	513
<i>Морозов Е.В.</i> .....	
ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПО ДРЕВЕСИНЕ И МЕТАЛЛУ	515
<i>Мостовой А.С.</i> .....	
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ТА И Т1 НА НИТИНОЛ	517
<i>Насакина Е.О.</i> .....	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛАДКИХ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ВЫСОКООБОРОТНОМ РОТОРЕ МИНИТУРБОГЕНЕРАТОРА	519
<i>Проскурина О. И.</i> .....	
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННЫХ WC-CO ПОКРЫТИЙ	520
<i>Радюк А.А.</i> .....	
НАПРАВЛЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МСМ-41 В ПАРОВОЙ ФАЗЕ	523
<i>Роик Н.В.</i> .....	
КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Т1-ТА ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ	525
<i>Руктуев А.А.</i> .....	
АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОД ГАЗОПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПРИ РЕМОНТЕ	526
<i>Ситникова М.Н.</i> .....	
ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА ФЕРРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА	528
<i>Страумал П.Б.</i> .....	
ИССЛЕДОВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК	530
<i>Стручков Н.Ф.</i> .....	
БИОСОВМЕСТИМЫЕ ВЧ-МАГНЕТРОННЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ	532
<i>Сурменев Р.А.</i> .....	
УПРОЧНЯЮЩИЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$	534
<i>Трегубов И.М.</i> .....	
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ	535
<i>Третьякова Н.А.</i> .....	
АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ В ВАКУУМЕ	536
<i>Троицкий А.А.</i> .....	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ	538
<i>Уласевич С.А.</i> .....	
ЛОКАЛЬНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ FE	540
<i>Харин Е.В.</i> .....	

<b>СЕКЦИЯ 8 «ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» .....</b>	<b>542</b>
МЕТОДИКА РАСЧЕТА КАЛИБРОВКИ ЧЕТЫРЕХВАЛКОВЫХ КЛЕТЕЙ ДЛЯ ПРОФИЛИРОВАНИЯ СТАЛЬНОЙ ТРУБЫ КВАДРАТНОГО СЕЧЕНИЯ	
<i>Акопян К.Э.</i> .....	543
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ДРОБЕСТРУЙНОЙ ОБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДЕТАЛЕЙ	
<i>Бардинова С.Н.</i> .....	545
ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА	
<i>Глинский В.В.</i> .....	546
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ ПРОВОЛОКИ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ДЕФОРМАЦИОННОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИИ	
<i>Гулин А.Е.</i> .....	547
ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Nb-Al И Cu-Al ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	
<i>Денисов К.И.</i> .....	549
ЭВОЛЮЦИЯ РАЗОРИЕНТИРОВОК ГРАНИЦ (СУБ)ЗЕРЕН ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ X20H80 В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	
<i>Дудова Н.Р.</i> .....	551
КОВКА СЛИТКОВ ПРОТЯЖКОЙ С ИНТЕНСИВНЫМИ СДВИГАМИ	
<i>Жбанков Я.Г.</i> .....	554
МОДЕЛЬ УСТАНОВКИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА СТАНЕ 5000	
<i>Зинягин А.Г.</i> .....	556
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СОРТОВЫХ ПРОФИЛЕЙ	
<i>Иванов Д.М.</i> .....	556
ВЕРОЯТНОСТЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПЛЕН НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБ	
<i>Каримов Э. Ф.</i> .....	557
ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ МНЛЗ Н КАЧЕСТВО НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ ЗАГОТОВКИ	
<i>Кацибан В.А.</i> .....	558
МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАГНИЯ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	
<i>Клюкин И.В.</i> .....	559
ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ОТЖИГА ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТОВ	
<i>Корзникова Е.А.</i> .....	561
ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ ДВУХСЛОЙНЫХ РАБОЧИХ ВАЛКОВ ПРОКАТНЫХ СТАНОВ	
<i>Кутянин В.В.</i> .....	563
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ БРОНЗ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ	
<i>Максименкова Ю.М.</i> .....	564
КАЧЕСТВО ГИЛЬЗ И ТРУБ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДИАМЕТРА ПРОШИВАЕМОЙ ЗАГОТОВКИ	
<i>Медведева С.Е.</i> .....	566
ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПРОКАТКИ	
<i>Мунтин А.В.</i> .....	567
ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА MA14	
<i>Нугманов Д.Р.</i> .....	567
ОЦЕНКА ДОЛИ ПОПЕРЕЧНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ВИНТОВОЙ ПРОШИВКЕ НЕПРЕРЫВНОЛИТЫХ ЗАГОТОВОК	
<i>Парфенов В.А.</i> .....	569



О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА ВИХРЯ К ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ МНОГОУГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ	571
<i>Периг А.В.</i> .....	571
ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ И СТОЙКОСТЬ ПРИ НАГРЕВЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА, ПОДВЕРГНУТЫХ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ	573
<i>Поздеева Н.А.</i> .....	573
ВЛИЯНИЕ ВЫЛЕЖИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ AL-LI-CU-ZR, ПОДВЕРГНУТОГО МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ	575
<i>Распоиенко Д.Ю.</i> .....	575
РАЗРАБОТКА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ ИЗ СТАЛИ Р6М5	577
<i>Романенко А. А.</i> .....	577
КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ	578
<i>Романенко М. А.</i> .....	578
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ С ПРЕДЕЛОМ ТЕКУЧЕСТИ БОЛЕЕ 500МПА НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ	580
<i>Рябов В.В.</i> .....	580
СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОКАТАННОЙ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 05Г2МФБ	581
<i>Сергеев С.Н.</i> .....	581
МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГАДОЛИНИИ, ПОДВЕРГНУТОМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	583
<i>Смаржевская А.И.</i> .....	583
АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АУСТЕНИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО СИМУЛЯТОРА «GLEEVELE -3800 ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	585
<i>Сошина Т.В.</i> .....	585
МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГОРЯЧЕМ ПРЕССОВАНИИ ПОРОШОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАГРЕВОМ ПУЛЬСИРУЮЩИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ	585
<i>Ткаченко Я.Ю.</i> .....	585
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАЧАЛА ДИНАМИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА В УСЛОВИЯХ СТАНА 5000	587
<i>Хадеев Г.Е.</i> .....	587
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВАЛКОВОЙ ФОРМОВКИ ФАСОННЫХ ХОЛОДНОГНУТЫХ ПРОФИЛЕЙ ИЗ СТАЛЕЙ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ	588
<i>Хохлов А.В.</i> .....	588
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ CU-CR СПЛАВОВ	589
<i>Шаньгина Д.В.</i> .....	589
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНО- И СУБНАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ СО, NI, MO И W И МЕЗОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	591
<i>Коцарева К.В.</i> .....	591
АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО УПРОЧНЕНИЯ КОНТЕЙНЕРА ГАЗОСТАТА ГИП 150-50-500	593
<i>Просвирнин В.В.</i> .....	593
ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА AL <sub>83</sub> NI <sub>9</sub> FE <sub>2</sub> LA <sub>4</sub> ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ И ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	593
<i>Колобылина Н.Н.</i> .....	<b>Ошибка! Залка не определена.</b>

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

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА Fe-P-Mo ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОТЖИГА И ИМПУЛЬСНОГО ФОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Аносова М.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, [masha\\_anosova@mail.ru](mailto:masha_anosova@mail.ru)

Впервые термин "наноструктурированные материалы" был предложен Г.Глейтером и сделан вывод о том, что увеличение поверхностей раздела является причиной изменения структуры и свойств /1/. К настоящему времени нашли практическое применение магнито-мягкие материалы на основе железа Finemet, Nanoperm, Nitperm, легированные тугоплавкими и дефицитными металлами (Nb, Zr, Hf, Mo, Co, Cu).

Нами на протяжении ряда лет проводились исследования более дешёвых магнетиков из феррофосфора, природнолегированного V, Nb и Mo и показано, что их свойства сопоставимы с Metglas 2826 ( $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ) /2/.

Целью настоящей работы было исследование процесса нанокристаллизации аморфного сплава Fe-P-Mo под действием отжига и импульсной фотонной обработки (ИФО).

Закалкой из жидкого состояния при скорости охлаждения  $10^5$ - $10^6$  К/с было получено большое количество аморфных сплавов системы Fe-P-Mo /3/, среди которых состав  $\text{Fe}_{80,2}\text{P}_{17,1}\text{Mo}_{2,7}$  из феррофосфора обладал высокими магнитными свойствами: индукцией насыщения  $B_s=0,84$  Тл, температурой Кюри  $T_0=488$  К, температурой кристаллизации  $T_{кр}=703$  К, энергией активации процесса кристаллизации  $E_a=375$  КДж/моль и прочностью при испытании на разрыв  $\sigma_b=2000$  МПа.

Для исследования процесса кристаллизации сплава  $\text{Fe}_{80,2}\text{P}_{17,1}\text{Mo}_{2,7}$  применяли методы: мёссбауэровской спектроскопии с расчётом спектров по программе Normos Dist, термический анализ и электронной микроскопии.

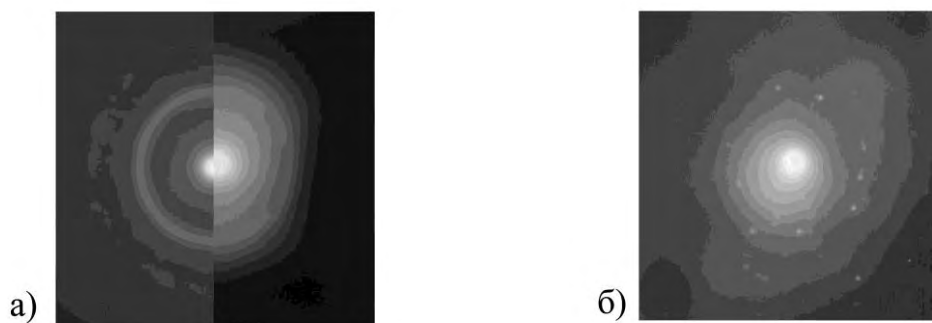
Исследование сплава методом рентгеновской дифракции показало, что процесс кристаллизации аморфного сплава при отжиге и импульсной фотонной обработке происходит с выделением одних и тех же фаз, но с различной кинетикой:  $\alpha$ -Fe,  $(\text{Fe},\text{Mo})_3\text{P}$ ,  $(\text{Mo}, \text{Fe})_3\text{P}$  и  $\sigma$ -фазы (Fe, Mo). Три последние фазы являются парамагнетиками.

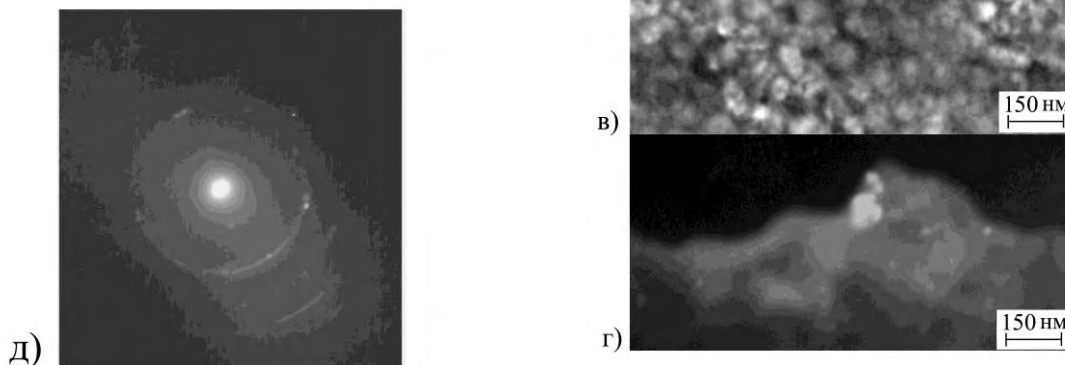
В связи с тем, что после отжига рефлексы фаз на рентгенограммах накладывались друг на друга только для трёх из них удалось методом Селекова-Шерера оценить размеры. Так, для фаз:  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{P}$   $L=30$  нм,  $(\text{Mo}, \text{Fe})_3\text{P}$   $L=30$  нм и  $\sigma$ -фазы (Fe, Mo)  $L=38$  нм, т.е. все они могут быть отнесены к нанокристаллическим после отжига при 723 К.

Для анализа структурных превращений в сплаве сняты мёссбауэровские спектры после отжига при температурах от 523 К до 673 К, а также после импульсной фотонной обработки сплава с энергией 10, 15, 20, 30 и 40 Дж/см<sup>2</sup>.

Анализ мёссбауэровских данных показал, что нанокристаллизацию отжигом аморфного сплава можно проводить до  $T_{отж}=623$  К, т.е. до выделения парамагнитных фаз для сохранения магнитных свойств и упрочнения ( $H_M/H_{ам}=1,8$ ).

На рисунке приведены картины микродифракции и ПЭМ-изображения исходного сплава  $\text{Fe}_{80,2}\text{P}_{17,1}\text{Mo}_{2,7}$  и после импульсного фотонного облучения, а – фрагменты картины микродифракции исходного (слева) и после ИФО с энергией 10 Дж/см<sup>2</sup> (справа), б, в – картины микродифракции и светлопольные ПЭМ-изображения образца после ИФО с энергией 15 Дж/см<sup>2</sup>, д,г – картина микродифракции и темнопольное изображение в микропучке кольца 110 образца после ИФО с энергией 20 Дж/см<sup>2</sup>.





Таким образом, импульсная фотонная обработка, также, как отжиг, приводит сплав к нанокристаллизации при энергии обработки  $15 \text{ Дж/см}^2$  и согласно данным рентгеновского дифракционного анализа нанокристаллическая структура характеризуется размером  $\sim 5 \text{ нм}$ , а после ИФО с  $E_{\text{и}}=20 \text{ Дж/см}^2$  –  $50 \text{ нм}$ .

Анализ данных по влиянию ИФО показывает, что для улучшения магнитных свойств сплав Fe-P-Mo должен быть обработан с энергией  $15 \text{ Дж/см}^2$ , при которой размер микрокристаллов составляет  $5 \text{ нм}$ , упрочнение увеличивается до  $2,1$ , а также возрастает по сравнению с аморфным состоянием  $H_{\text{эф}}$ , что означает улучшение магнитных свойств.

Автор благодарит за помощь в проведении работы дхн В.В.Вавилову, академика РАН В.М.Иевлева, дфмн В.Т.Заболотного, кфмн Ю.В.Балдохина, кфмн В.П.Корнеева

Литература:

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concept and microstructure. Acta Mater., 2000, V.48, p.1-29;
2. Р.М.Бабаева Автореф. На соискание уч.ст.к.т.н. «Исследование структуры и свойств аморфных магнитомягких материалов на основе систем Fe-Me-P (Me: Mo, Nb, V), приготовленных с использованием электротермического природнолегированного феррофосфора», М., 1989;
3. Левинтов Б.Л., Башаева Л.А., Ковнеристый Ю.К., Вавилова В.В. и др. Патент №2075871 от 18.03 1994 «Шихта для получения аморфных магнитно-мягких сплавов» зарегистрирован в Гос.реестре изобретений от 20.05 1997г..

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $\text{Ni}_3\text{Al}$

Аргинбаева Э.Г.

Российская Федерация, ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», [elargin@mail.ru](mailto:elargin@mail.ru)

Для нового поколения авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) актуальной задачей является разработка новых жаропрочных конструкционных материалов с рабочими температурами до  $1250^\circ\text{C}$ , низкой плотностью и стоимостью. Жаропрочные высокотемпературные сплавы на основе алюминида никеля  $\text{Ni}_3\text{Al}$  отличаются от никелевых сплавов экономичным составом, пониженной плотностью ( $\sim 8000 \text{ кг/м}^3$ ) и высоким сопротивлением окислению. Повышение жаропрочности интерметаллидных сплавов на основе никеля обеспечивается путем легирования элементами, которые растворяются как в  $\gamma$ , так и в  $\gamma'$ -фазах, меняя их параметры решетки, а также микролегирования редкоземельными элементами, которые практически не растворяются в алюминидах никеля и имеют значительное отличие в атомных размерах по сравнению с алюминием и никелем.

Представлены особенности легирования, основные свойства и примеры использования сплавов серии ВКНА, разработанных во ФГУП «ВИАМ». В сравнении с применяемым никелевым сплавами серии ЖС аналогичного назначения, сплавы марок ВКНА и ВИН обеспечивают повышение температуры работы деталей горячего тракта ГТД на  $50\text{-}100^\circ\text{C}$ , снижение стоимости и трудоемкости изготовления изделий на  $25\text{-}30\%$ .

Для прогнозирования стабильности, поведения материала в процессе эксплуатации, а также для дальнейшего совершенствования химической композиции, важно провести оценку состояния структуры и фазового состава сплава после испытаний на длительную прочность.

Материалом для исследования выбраны интерметаллидные сплавы ВКНА-25 и ВИН2, содержащие Re и микродобавки лантана. Проведены исследования образцов сплавов после испытаний на кратковременную и длительную прочность на базах до 1000 часов.

Установлено, что в исходном литом состоянии фазовый и химический состав сплавов сбалансирован, топологически плотноупакованные фазы (ТПУ) отсутствуют. Ликвация, обусловленная природой кристаллизации интерметаллидных сплавов, приводит к тому, что в межосных пространствах происходит выделение фазы с повышенным содержанием алюминия ( $\beta$ ), фаза является неоднородной и представляет собой смесь с вторичной  $\gamma'$ -фазой. На границах осей дендритов выделяется сложная интерметаллидная фаза на основе Ni-La с присутствием Cr, Mo и Al.

После испытаний на кратковременную прочность при температуре 1200°C и на длительную прочность при температурах 1100 и 1200°C (выше 1000°C) как в рабочей части, так и в головках образцов на границах раздела ось/межосное пространство ( $\gamma + \gamma'$ )/ $\gamma'$  происходит выделение интерметаллидной фазы системы Ni-Re-La, дополнительно содержащей Mo, Cr и Co. Аналогичная картина наблюдается в рабочей части образцов, испытанных на кратковременную прочность при температуре 20°C. Предположительно, образованию рений-лантановой фазы способствуют диффузионные процессы, активизированные под действием высоких температур и напряжения.

После высокотемпературных испытаний количество неравновесной фазы уменьшается, происходит диффузионное выравнивание концентрации элементов в твердом растворе, коэффициент ликвации ( $K_L = C_D / C_{M3}$ ) молибдена, кобальта, хрома, вольфрама и алюминия приблизительно равен единице, при этом  $K_L$  тантала – остается без изменений ( $K_{L Ta} = 0,8$ ).

Установлено, что если в исходном литом состоянии сплавы содержат порядка 85-88% об.  $\gamma'$ ; ~ 4-6% об.  $\beta$  и 6-11% об.  $\gamma$ -фазы, то после высокотемпературных испытаний на базах до 1000 часов происходит диссоциация  $\beta$ -фазы, а в прослойках  $\gamma$ -твердого раствора выделяются частицы вторичной  $\gamma'$ -фазы в количестве до 6%, что подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, при температурах испытаний выше 1000°C, когда снижается влияние твердорастворного упрочнения интерметаллидных сплавов, дисперсионное упрочнение частицами термически стабильной  $\gamma'$ -фазы и микролегирование редкоземельными элементами (La) обеспечивает рабочие температуры интерметаллидных сплавов до 1250°C.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – кандидату технических наук, старшему научному сотруднику ВИАМ Ольге Анатольевне Базылевой.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАЗРУШЕНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ, МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМ СОЧЕТАНИЕМ КАРБОНИТРИДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Арсенкин А.М.**

*Россия, ИМЕТ РАН, alex\_arsenkin@yahoo.com*

Работа посвящена исследованию структуры и механического поведения низкоуглеродистых сталей (С% менее 0,1%), микролегированных карбонитридообразующими элементами (КНОЭ): ванадием, ниобием, титаном и алюминием в различных концентрациях.

Для выявления степени влияния КНОЭ на структуру стали был произведен термодинамический расчет кривых растворения карбонитридов микролегирующих КНОЭ.

Методом оптической металлографии была исследована структура сталей, и оценено влияние на неё содержания КНОЭ.

Проведены испытания на ударный изгиб и оценен уровень вязкости исследуемых сталей в зависимости от содержания КНОЭ. Серийные испытания при комнатной и отрицательных температурах дали возможность определить температурный порог хрупко-вязкого перехода исследуемых сталей.

Анализ разрушения исследуемых сталей проводился на изломах ударных образцов после испытаний на ударный изгиб. Методом растровой электронной микроскопии было изучено строение изломов и выявлены особенности разрушения исследуемых сталей.

В результате данные исследования позволили определить влияние микролегирования КНОЭ исследуемых сталей на их структуру, вязкость и особенности разрушения.

Научный руководитель работы – чл.-корр. Григорович К.В.

## АЛЮМИНИЕВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ПОРШНЕЙ ФОРСИРОВАННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Архипов И.В.

Россия, ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова», arhipov\_i@mail.ru

Для повышения термостойкости донной части литого поршня в работах [1, 2] она армируется вставкой из жаропрочного дисперсно-упрочненного композиционного материала (ДУКМ) системы Al-C-O с содержанием в его исходном составе 4,0 %масс. углерода. Этот материал был получен с использованием метода реакционного механического легирования в атриторе и технологий порошковой и гранульной металлургии. Его субзеренная структура с механохимически синтезированными упрочняющими фазами  $Al_4C_3$  и  $Al_2O_3$  со средним размером частиц 40 нм обеспечили материалу высокие показатели предела прочности при растяжении не только в условиях нормальной температуры (500...520 МПа), но, главное, при температуре 350°C – 200...210 МПа [2,3].

В настоящей работе автор предпринял попытку получения жаропрочных ДУКМ с более низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), применив для этого указанную выше технологию, а в качестве основы материалов использовал порошковый алюминиевый сплав (ПАС) с содержанием в нем 26,3 %масс. Si, 6,06 %масс. Ni и 1,86 %масс. Fe. В качестве основных добавок к нему были выбраны стандартный алюминиевый порошок ПП-1 и углерод в виде газовой сажи ДГ-100, а также порошки титана, меди и алюминиевомагниевого сплава АД-50М.

Обработка порошка алюминиевого сплава и его смеси с углеродом, а также с другими, указанными выше порошками производилась в атриторе с емкостью рабочей камеры 15 л в среде воздуха. Полученные гранулы были подвергнуты холодному двустороннему компактированию в жестком контейнере гидравлического пресса давлением 600 МПа в брикеты. Далее производилась горячая вакуумная дегазация гранульных брикетов в вакуумной печи при температуре 500°C/60мин и остаточном давлении в печи  $1,33 \cdot 10^{-8}$  бар. Термообработанные брикеты заворачивались в алюминиевую фольгу, нагревались в электропечи в атмосфере воздуха до температуры 440°C или 450°C, выдерживались при этих температурах 60 мин и далее подвергались горячей экструзии в прутки из нагретого до 320°C, 380°C или 415°C контейнера гидропресса со скоростью прессования 4,2...6,15 мм/с и коэффициентом вытяжки, равном 17.

Для исследований приготавливались различные порошковые композиции, которые обрабатывались в атриторе при времени  $\tau_r$ , равном 60 мин, 90 мин, 120 мин, 150 мин и 180 мин, и из полученных гранул были изготовлены прутки, свойства некоторых из которых приведены в таблице.

Таблица. Основные физико-механические свойства разработанных и стандартных поршневых алюминиевых материалов

Обозначение материала	$\tau_r$ , мин	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_b$ (МПа) при температуре (°C) :		$\delta_5$ , %	HV <sub>50/30</sub> , МПа	ТКЛР ( $10^{-6}$ 1/°C) при тем-рах (°C):	
			20	350			20...100	20...350
Разработанные композиционные материалы								
ПАС-1/120	120	2,68	627	183	1,6	1705	17,6	20,3
ПАС-1/150	150	2,70	603	182	1,2	1735	18,1	19,8
ПАС-1/60	60	2,71	607	165	2,0	1600	16,7	19,6
ПАС-21	90	2,72	485	136	1,5	1930	16,8	18,8
ПАС-31	90	2,73	445	126	1,2	2070	15,8	18,1
Стандартные литейные поршневые сплавы								
АЛ25	-	2,72	225	50	0,5	1170	19,0	21,5
KS281.1	-	5,98	200	40	0,7	1000	18,5	20,5
Стандартные деформируемые поршневые сплавы								
АК4-1	-	2,80	450	100	13	1100	21,2	24,5
АК12Д	-	2,72	460	100	11	1300	20,5	22,5

Анализ прочностных свойств горячекструированных прутков при комнатной температуре и при 350°C, а также значений ТКЛР позволил выявить однозначную тенденцию: чем больше было в исходном порошке алюминиевого сплава (ПАС) добавок порошка алюминия ПП-1 (при одинаковой концентрации углерода – 1,0 %масс.), тем выше была прочность, твердость и жаропрочность материала прутков из таких композиций и тем меньшими значениями ТКЛР обладал материал этих прутков. В частности, если прутки из композиции ПАС-1, в которой соотношение между порошками ПАС и ПП-1 составляло 50:50, имели предел прочности при растяжении при нормальной температуре, в зависимости от времени обработки в атриторе, от 600 МПа до 650 МПа и при температуре испытаний 350°C – от 165 МПа до 185 МПа при значениях ТКЛР в диапазоне температур испытаний (20...100)°C и (20...350)°C, соответственно,  $(16,7...18,2) \cdot 10^{-6} 1/°C$  и  $(19,6...21,2) \cdot 10^{-6} 1/°C$ , то при соотношении этих порошков 25:75 (ПАС-3) предел прочности при нормальной температуре составлял от 445 МПа до 520 МПа и при температуре испытаний 350°C – от 125 МПа до 145 МПа при значениях КЛТР для указанных выше диапазонов температур, соответственно,  $(16,2...16,5) \cdot 10^{-6} 1/°C$  и  $(18,6...18,8) \cdot 10^{-6} 1/°C$ . Наименьшие значения ТКЛР были получены на материалах, дополнительно легированных титаном, медью, магнием (см. ПАС-21 и ПАС-31 в табл.).

Описанная выше тенденция, а также анализ полученных свойств исследуемых материалов позволяет предположить, что физико-механические свойства исследуемых материалов формировались, практически, на основе аддитивного влияния [4] на процесс их формирования таких одновременно реализуемых механизмов создания структуры и получения свойств материалов как интенсивная пластическая деформация (ИПД) обрабатываемых в атриторе порошковых композиций, дисперсионное твердение порошкового алюминиевого сплава ПАС и дисперсное упрочнение, преимущественно, порошка алюминия ПП-1.

Микроструктура горячекструированных прутков была мелкозернистой (рис.).



Рис. Микроструктура горячекструированного прутка, изготовленного из полученных при  $\tau_r = 180$  мин гранул порошковой композиции ПАС-3 ( $\times 500$ )

Расчет рентгенограмм выявил наличие в полученных материалах  $\alpha$ -твердого раствора алюминия, кремния, соединения  $Al_3Ni$ . Методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием фольг из исследуемых материалов было установлено наличие в них также частиц со средним размером 43 нм, которые были идентифицированы как частицы оксида  $Al_2O_3$  и карбида  $Al_4C_3$  алюминия. Было также установлено, что средний размер субзерен тонкой структуры полученных материалов не превышает 190 нм.

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю канд. техн. наук, профессору Шалунову Е.П.

#### Литература

Белявский Г.И., Шалунов Е.П. Получение биметаллических отливок с вкладышами из дисперсно-упрочненных композитов // Литейное производство. 1991. № 3. С. 15-16.

Архипов И.В., Шалунов Е.П. Повышение прочности алюминиевых отливок за счет их армирования наноструктурными порошковыми материалами // Новые материалы и изделия из металлических порошков. Производство. Применение (ТПП-ПМ2011): сб. тр. 3-го междунар. научно-практ. сем. Йошкар-Ола: ООО «ПП Центр Принт», 2011. С. 79-83.

Shalunov E., Matrosov A., Karalin A. Development and research of a nanostructured material from aluminium powder for orthopedy and traumatology // Proc. of Int. Powder Metallurgy Congress (EURO PM2008). Mannheim. 2008, sept. 29-oct.1. Shrewsbury: EPMA, 2008. Vol. 2. P. 135-139.

Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / под ред. В. Шатта. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1983. 520 с.

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО НИТИНОЛА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Баикин А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: baikinas@mail.ru

Нитинол или никелид титана, сплав с эффектом памяти формы, с механическими характеристиками, подобными поведению живых тканей, уже десятилетия используется как материал для производства медицинских изделий типа «стент». Они имплантируются в трубчатые полые органы для приведения их к нормальному диаметру после сужения или вовсе перекрытия. И поскольку в живом организме присутствуют среды самой различной кислотности, воздействию которых подвергается имплантат, крайне важны изучение и учет коррозионной стойкости материала стента. И хотя выход ионов никеля из нитинола незначителен, он все же наблюдается, что обозначает возможность попадания в организм вредоносных ионов тяжелых металлов.

Для исследования коррозионной стойкости было решено подобрать и приготовить растворы, кислотность которых совпадала бы с кислотностью физиологических жидкостей. Т.к. в человеческом организме рН меняется почти от 1 до 9 (например, 1,05 при язве 12-перстной кишки; 1,53–1,67 норма желудочного сока; 3,8–4 в пристеночной области кишечника; 7,34–7,43 норма крови; 8,5–9 в толстом кишечнике и т.д.), то и испытания решено было проводить при нескольких значениях рН. При этом кислая среда желудка и кишечника создается растворами соляной кислоты низкой концентрации, которые в лабораторных условиях (в случае коррозии металлических образцов) очень трудно воспроизводить на заданном уровне. Поэтому для воспроизведения этих кислых сред и щелочной среды нижних отделов кишечника были подобраны соответствующие стандартные буферные растворы, а для получения нейтральной среды плазмы крови и тканей использовался «природный» 0,9 масс % раствор хлорида натрия (или физраствор). Исследование проводилось на проволочных образцах наноструктурного нитинола в исходном состоянии, после механической и термической обработки равной длины с диаметром 280 мкм общей массой, приходящейся на одну колбу со 100 мл буферного раствора, по 32,6 мг. Анализ проб проводился на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой фирмы «HORIBA Jobin Yvon» – модель «ULTIMA 2».

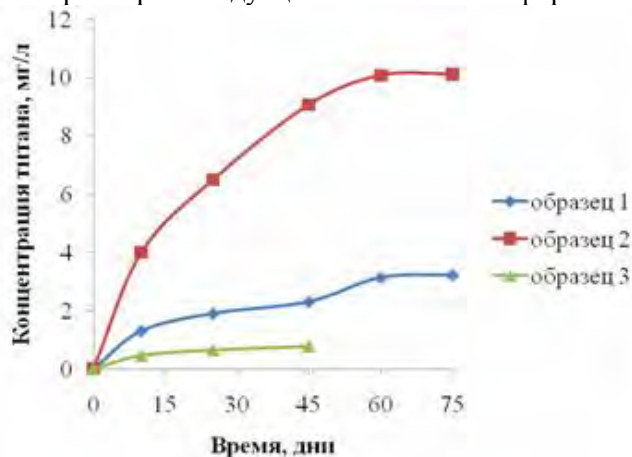


Рисунок 1. Зависимость концентрации титана в растворе с кислотностью 1,68 от времени отбора проб для образцов 1, 2 и 3

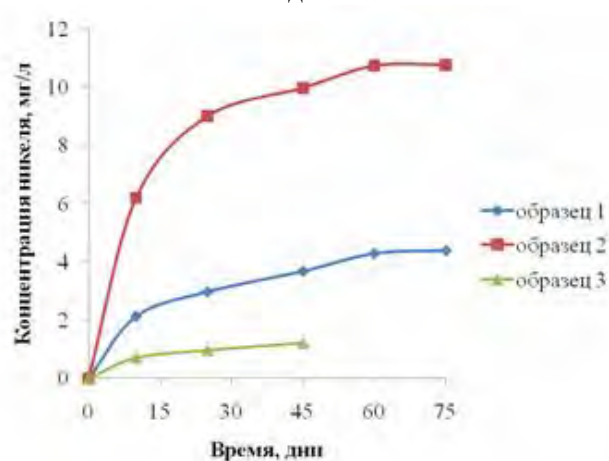


Рисунок 2. Зависимость концентрации никеля в растворе с кислотностью 1,68 от времени отбора проб для образцов 1, 2 и 3

При сравнении влияния вида обработки на коррозионную стойкость образцов (рис. 1, 2) весьма заметно, что наиболее коррозии подвержены образцы после отжига, а вот механическая обработка сильно увеличивает коррозионную стойкость исходного нитинола (как и ожидалось). Нежелательное влияние термической обработки на коррозионную стойкость может быть объяснено некоторым разрыхлением внешнего наклепанного (упрочняющего) слоя на поверхности исходного нитинола, образующегося во время его получения (протяжки и волочения под давлением).

В то же время тонкая обработка поверхности (тонкая шлифовка, полировка), как правило, увеличивает коррозионную стойкость металла, облегчая образование более совершенной и однородной пассивной и других защитных пленок, и увеличивает предел коррозионной усталости.

Зависимости сохранялись во всех исследуемых растворах кроме щелочного, где коррозионное разрушение материала замечено не было. У образцов композита коррозия также не наблюдалась.



Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.х.н. В.А. Волченковой и д.т.н. А.Г. Колмакову.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-5 и программы ОХНМ РАН ОХ-2.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИССИПАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАЗРАБОТАННЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

**Батесова Ф.К.**

*Республика Казахстан город Алматы, 050019 ул. Сатпаева 22, КазНТУ имени К.И.Сатпаева,  
firuza\_78@mail.ru*

В наш век в условиях научно-технического прогресса, конструкторская мысль направлена на создание новой высокопроизводительной и скоростной техники, на наращивание мощностей машин и механизмов для достижения определенного технологического эффекта. При этом не всегда удается достигнуть, чтобы шум, возникающий при взаимодействии деталей, не превышал нормативных значений. В связи с этим актуальной проблемой остается создание сплавов с повышенными демпфирующими свойствами с низким содержанием легирующих элементов, что положительно сказывается на их стоимости. Такими материалами являются, сплавы железа с углеродом.

В качестве объекта исследования выбрали выплавленные демпфирующие стали ФК-1, ФК-2, ФК-3, ФК-4 легированные хромом, кремнием, марганцем и никелем.

Принципы легирования сплавов в работе основаны на изучении диаграмм состояния Fe-C, Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Si и Ni металлической. Хром, кремний и марганец относятся к числу наиболее часто используемых специальных легирующих элементов. Добавки легирующих элементов изменялись в следующих пределах: хрома от 0,6 до 1, 2%, марганца от 0,9% до 1,4%, кремния 0,8% до 1%, никеля от 0,75 до 1,5%. Углеродосодержащей добавкой служил синтетический чугунок с содержанием углерода 3,9%. Хром способствует получению высокой и равномерной твердости сталей. Стали, легированные хромом имеют более высокую прокаливаемость. Он растворяясь в феррите и цементите оказывает благоприятное влияние на механические свойства стали, что предопределило его широкое применение в конструкционных сталях.

Марганец повышает прочность стали в горячекатаных изделиях, и уменьшает красноломкость стали. Никель заметно повышает, предел текучести стали. Добавки марганца 1-1,4% влияют на демпфирующие свойства сплавов. Кремний - химический элемент, постоянно присутствующий в сталях, при этом он значительное влияние оказывает на состав и характер неметаллических включений. Кремний является наиболее эффективным графитизатором в стали, а наличие графита повышает склонность сталей к необратимому рассеянию энергии колебаний.

Характеристики звукоизлучения сплавов исследовали после горячейковки, нормализации, отжига, закалки. После литья, образцы подвергались ковке при  $t=1200^{\circ}\text{C}$ . При исследовании акустических характеристик образцов послековки шумоизлучение у стандартных и разработанных сплавов почти не изменилось. Кроме ФК-2 и ФК-3, у которых уровень звука понизился на 4 и 2 дБА, а уровень звукового давления в среднем на 3 дБ в среднегеометрических частотах. Для дальнейшего исследования влияния термообработки на акустические характеристики сплавы подвергались нормализации. Нормализация вызывает полную фазовую перекристаллизацию структуры стали и устраняет крупнозернистость, полученное при литье или ковке. Охлаждение на воздухе приводит к распаду аустенита при более низких температурах, что повышает дисперсность феррито-цементитной структуры и увеличивает количество перлита.

Микроструктурный анализ проведен с помощью микроскопа МИМ-7 и большого микроскопа отраженного света НЕОРНОТ-32. Строение металлической основы определено при травлении шлифа раствором 5% азотной кислоты. Микроструктура сплава ФК-2 дана на рисунке 1. Микроструктурный анализ показывает об образовании мелкозернистой структуры и увеличении перлита, которое в свою очередь не повлияло на акустические свойства исследуемых образцов. При проведении отжига в структуре сплава стали происходят такие процессы как гомогенизация, рекристаллизация и снятие остаточных напряжений, протекание которых не зависит от фазовых превращений в структуре сплава. Температура нагрева при отжиге равнялась  $1100-1200^{\circ}\text{C}$ , которая необходима для полного протекания диффузионного процесса, выравнивающий состав в отдельных объемах стали. Общая

продолжительность отжига (нагрев, выдержка и медленное охлаждение 8 ч.) В результате диффузионного отжига получается крупнозернистая микроструктура.

Увеличение в стали содержания углерода и легирующих элементов повышает температуру рекристаллизации ( $730^{\circ}\text{C}$ , 0,5 ч.), после которого зерно феррита принимает овальную или округлую форму с размерами 5-8 балла (рисунок 1 (а)).

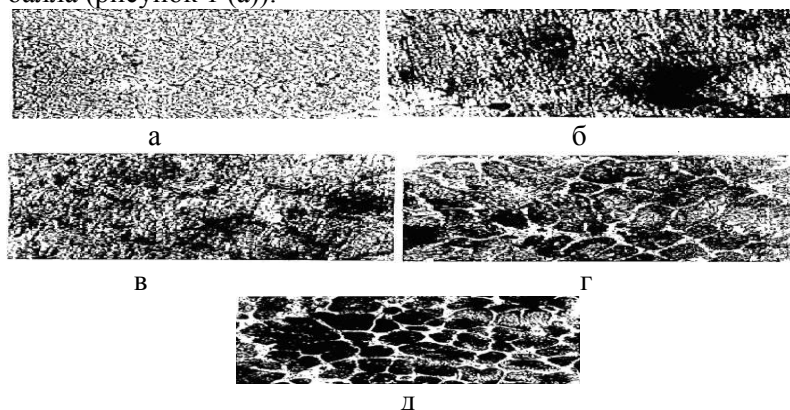


Рисунок 1 - Микроструктура сплава ФК-2 после литья (а), горячейковки (б), нормализации (в), отжига (г), закалки (д)

При проведении отжига в структуре сплава стали происходят такие процессы как гомогенизация, рекристаллизация и снятие остаточных напряжений, протекание которых не зависит от фазовых превращений в структуре сплава. Температура нагрева при отжиге равнялась  $1100-1200^{\circ}\text{C}$ , которая необходима для полного протекания диффузионного процесса, выравнивающий состав в отдельных объемах стали. Общая продолжительность отжига (нагрев, выдержка и медленное охлаждение 8 ч.) В результате диффузионного отжига получается крупнозернистая микроструктура.

Увеличение в стали содержания углерода и легирующих элементов повышает температуру рекристаллизации ( $730^{\circ}\text{C}$ , 0,5 ч.), после которого зерно феррита принимает овальную или округлую форму с размерами 5-8 балла (рисунок 1 (а)). При полном отжиге ( $A_{C_3} + 50^{\circ}\text{C}$ ) происходит полная фазовая перекристаллизация стали, образуя аустенит, характеризующийся мелким зерном, поэтому при охлаждении возникает мелкозернистая структура, обеспечивающая высокую вязкость и пластичность. При этом чрезмерное повышение температуры нагрева выше точки  $A_{C_3}$  вызывает рост зерна аустенита. Уровень звукового давления при низких частотах изменяется от 39 до 79 дБ при 1000, 2000 и 8000 Гц - 93 дБ, при 4000 и 16000 Гц-94 дБ. Тогда как при этих частотах эти значения у стандартных образцов намного выше (в среднем на 6-10 дБ). Причиной этого является образование мартенситной структуры, обеспечивающей повышенную диссипацию звуковой энергии. Закалка заключается в нагреве без доступа воздуха стали на  $30-50^{\circ}\text{C}$  выше  $A_{C_3}$  с выдержкой 30-40 минут для завершения фазовых превращений и последующим охлаждением со скоростью выше критической. Охлаждение проводили в масле. При нагревании стали на  $30-50^{\circ}\text{C}$  выше точки  $A_{C_3}$ , стал с исходной структурой перлит + феррит, приобретает аустенитную структуру, которая при последующем охлаждении со скоростью выше критической превращается в мартенсит. Повышение температуры нагрева под закалку (или увеличение длительности нагрева) приводит к растворению карбидов, укрупнению зерна и гомогенизации аустенита. Микроструктура сплава ФК-2 (рисунок 1 (а, б)) характеризуется резко выраженной гетерогенной структурой при закаленном состоянии (95 дБА) с увеличенными размерами зерен, а после закалки структура претерпевает гомогенизацию, за счет этого идет снижение уровня шума на 4 дБА ( $U_{ЗФК-2}(\text{закалка})=91$  дБА). Так как здесь наблюдается стабилизация структуры за счет полного растворения цементита в аустените.

Таким образом, по результатам термообработки необходимо сказать, что при всех четырех видов термической обработки (ковка, нормализация, отжиг, закалка), наилучшие показатели по улучшению акустических характеристик и повышению демпфирующих свойств у образца ФК-2, у которой в целом УЗД уменьшился по всем видам термообработки на 8-10 дБ, а уровень шума на 10-12 дБА.

Выражаю благодарность своему научному руководителю академику НАН РК, доктору технических наук, профессору Сулееву Д.К.

Литература:

Фавстов Ю.К., Шульга Ю.Н., Рахштадт А.Г. *Металловедение высокодемпфирующих сплавов*. М., «Металлургия», 1980, 272 с.

Сулеев Д.К., Утепов Т.Е., Батесова Ф.К. *Акустические свойства металлических материалов. //Безопасность жизнедеятельности (охрана труда, защита в чрезвычайных ситуациях, экология, валеология, токсикология, экономика и организация производства). Сборник публикаций. Выпуск 2, 2005 г. -Алматы. КазНТУ. с.33-35.*

## ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ NiMn и NiAl

Белослудцева Е. С.

Россия, Институт физики металлов УрО РАН, pushin@imp.uran.ru

Атомноупорядоченные интерметаллические B2 соединения на основе NiAl и NiMn испытывают термоупругие мартенситные превращения (ТМП) при относительно высоких температурах, что часто требуется для применения эффектов памяти формы. Однако, эти сплавы отличаются чрезмерной хрупкостью. Улучшение пластичности – ключевая проблема данных материалов. В работе были исследованы аустенитные и мартенситные фазы в бинарных NiAl-сплавах и тройных псевдобинарных сплавах на основе NiMn методами РЭМ и ПЭМ, рентгеновской и электронной дифракции. Также были измерены некоторые физические и механические свойства.

Электронно-микроскопические исследования показали, что тетрагональный L1<sub>0</sub>(2M)-мартенсит появляется в сплавах NiAl с пониженным содержанием Al (30 ≤ Al ≤ 40 ат.%) и сплавах на основе NiMn (0 ≤ Al ≤ 10 ат.%). L1<sub>0</sub>-мартенсит имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонкопластинчатых двойников с плоскостями габитуса, близкими {101}<sub>B2</sub> (рис. 1). Их внутренняя структура характеризуется нанодвойниками  $\{111\} < 11\bar{2} >_{L10} \parallel \{101\} < 10\bar{1} >_{B2}$ .

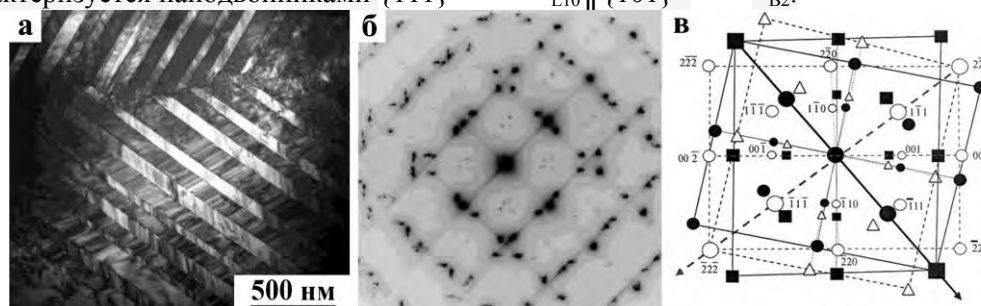


Рисунок 1. Типичное темнопольное электронно-микроскопическое изображение двух пакетов L1<sub>0</sub>-мартенсита закаленного от 1073 К сплава Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> при комнатной температуре (а), микроэлектроннограмма, соответствующая области стыка пакетов, являющаяся наложением дифракций с осью зоны, близкой (110)<sub>ГЦТ</sub> двух двойникованных вариантов (б), и схема ее расшифровки (в)

В более мелкодисперсных зернах (размером до 5 мкм) присутствует, как правило, один пакет. Межзеренные границы часто имеют округло-ступенчатую форму (на рис. 2а обозначены стрелками). В более крупных зернах пакеты стыкуются по межпакетным границам, которые часто не являются плоскими, хотя и разделяют когерентно сопряженные тетрагональные с-домены (см. рис. 1а, 2б).

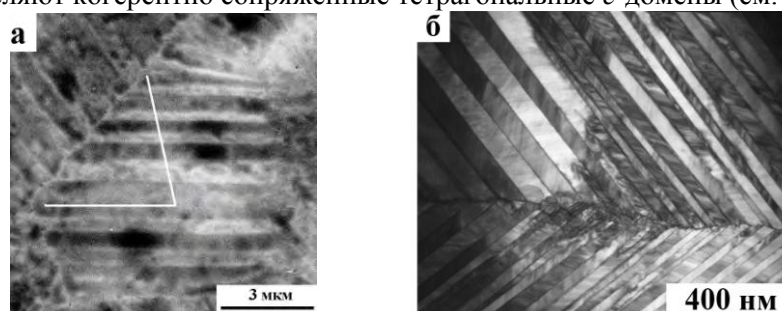


Рисунок 2. Электронно-микроскопическое изображение межзеренных (а) и межпакетных (б) границ

Измерения электросопротивления показали, что исследованный в работе сплав стехиометрического состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$  имеет два фазовых перехода ГЦК  $\leftrightarrow$  ОЦК (B2) и B2  $\leftrightarrow$   $L1_0$  при температурах (1100-1150) К и (920-1020) К, соответственно (см. рис. 3а). Важно отметить, что ход зависимости  $\rho(T)$  в первом термоцикле практически не изменился и после десяти термоциклов МП.

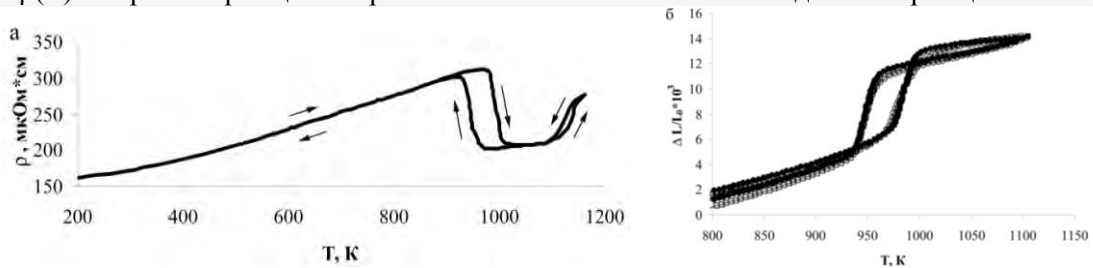


Рисунок 3. Температурная зависимость электросопротивления  $\rho(T)$  (а – в термоцикле измерений: комнатная температура, RT→1170К→RT→температура кипения жидкого азота, Тж.а.→RT) и коэффициента линейного расширения  $\Delta L/L_0(T)$  (для трех кубических образцов в термоцикле 750→1100→750 К сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ )

Измерение коэффициента теплового расширения (КТР) показали, что  $\Delta L/L_0$ . При анализе температурной зависимости изменения  $\Delta L/L_0$  было установлено, что в изученных сплавах мартенситный переход B2  $\leftrightarrow$  2М происходит при температурах  $M_s=960$  К,  $M_f=940$  К;  $A_s=970$  К,  $A_f=990$  К; гистерезис  $\sim 30$  К. Измерения, выполненные на кубических образцах для трех различных ориентаций, позволяют непосредственно определить не только линейные эффекты  $\Delta L/L$  (рис. 3б), но и объемный эффект превращения  $\Delta V/V$ , который составил  $\pm(1.7-1.8\%)$ .

Рентгенодифрактометрические исследования *in situ* показали, что при температуре 1100 К сплав  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$  имеет B2-решетку с параметром элементарной ячейки  $a_{B2}=0.2988$  нм. Обнаружено, что при понижении температуры съемки происходит снижение интенсивности брэгговских отражений, в том числе линии 110<sub>B2</sub>, вплоть до температуры начала фазового превращения. Температура 950 К, при которой фиксируется первое появление линии 111ГЦТ, может быть определена как температура начала ТМП Ms. Дальнейшее охлаждение привело к росту интенсивности линии 111L10 и исчезновению линии 110B2 ниже  $M_f \approx 850$  К.

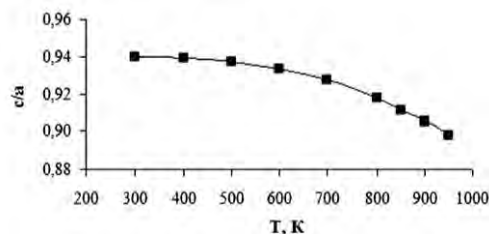


Рисунок 4. Температурная зависимость отношения параметров решетки  $c/a$   $L1_0$ -фазы в сплаве  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$  в представлении ГЦТ

Были определены параметры  $a$  и  $c$  мартенситной фазы  $L1_0$  при различных температурах исследования. Установлено, что с понижением температуры величина  $a$  снижается,  $c$  увеличивается, а их степень тетрагональности  $c/a$  изменяется от 0.90 до 0.94. Таким образом, при охлаждении в процессе МП и после его завершения происходит сжатие решетки тетрагональной фазы вдоль оси  $a$  и растяжение вдоль оси  $c$ . Образование  $L1_0$ -мартенситной фазы при охлаждении происходит со скачкообразным уменьшением объема, близким  $-0.75\%$ , в точке начала фазового превращения. При дальнейшем понижении температуры  $V_{L10}$  продолжает уменьшаться.

Анализ показал, что главными причинами хрупкости сплавов NiAl, NiMnAl и увеличение гистерезиса превращения является распад во время нагрева с образованием упорядоченных фаз  $\text{Ni}_2\text{Al}$  и  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ , а сплавов NiMn – наличие оксидов марганца (рис5).

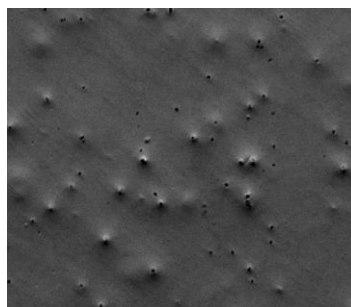


Рисунок 5. Распределение включений по объему образца  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$

Работа выполнена при частичной поддержке проектов РФФИ №11-02-00021и программы Президиума РАН № 12-П-2-1060.

Особая благодарность научному руководителю д.ф.-м.н, проф. В.Г. Пушину, консультантам д.ф.-м.н Н.И. Коурову и к.ф.-м.н. Казанцеву.

### **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ, УПРОЧНЕННЫЕ ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ**

**Березовский В.В.**

*Россия, Всероссийский Институт авиационных Материалов «ВИАМ», woislawber@gmail.com*

Сегодня большое значение приобретает задача замены многих конструкционных материалов особенно остро эта проблема стоит в аэрокосмической отрасли. Связано это с тем, что механические свойства большинства традиционных конструкционных материалов подходит к своему теоретическому пределу, и использование композиционных материалов (КМ), обладающих программируемым комплексом свойств, дает значительный технико-экономический эффект.

В этой связи перспективно выглядит КМ на основе алюминиевой матрицы. Наиболее дешевым и надежным являются КМ на основе алюминиевых сплавов, армированных высокопрочными частицами. Среди отличительных свойств КМ можно выделить широкие функциональные и технологические возможности, повышенную износостойкость, высокие прочность, жесткость и вязкость, малую плотность, что обеспечивает снижение массы изделий с одновременным повышением надежности и увеличением ресурса работы.

Объектом данного исследования являются КМ на основе алюминиевой матрицы, упрочненные частицами карбида кремния, полученные методом механического легирования. Целью является определение зависимости механических свойств композиционного материала системы Al-SiC в зависимости от параметров механического легирования и процентного содержания упрочнителя в матрице.

Выражение благодарности: Научному руководителю аспирантуры Кургановой Ю.А., ответственному исполнителю тематической работы Ломовы С.Б., научному руководителю тематической работы Шавневу А.А.

### **ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛЕЙ ПРИ ЗАКАЛКЕ**

**Бочарова И.О.**

*РФ, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Bocharova\_io@bk.ru*

**Введение** Азотсодержащие аустенитные коррозионностойкие стали являются современным перспективным классом материалов для энергетического машиностроения, судостроения, медицинской техники. Для получения высоких механических свойств данных материалов необходимо знать закономерности формирования их структуры при различных видах термической и термопластической обработки. В данной работе изучалось влияние

температурных и временных факторов, предшествующих закалке с охлаждением в воде, на формирование зёрненной структуры высокоазотистых коррозионностойких аустенитных сталей.

### Методика исследования

Таблица 1. Химический состав сталей

№ плавки	Содержание элементов, %										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Se	S	N
1	0,021	0,26	12,0	20,7	3,95	-	-	-	-	0,011	0,58
2	0,024	0,25	14,5	20,5	7,9	0,84	-	0,19	-	0,006	0,57
3	0,023	0,29	10,1	19,9	3,97	0,80	0,14	0,18	0,03	0,006	0,53

Слитки, выплавленные в индукционной электропечи, имевшие развес 20 кг, ковались на прутки, сечением 13x13 мм. Ковку осуществляли в интервале температур 1130 – 950°C с промежуточными подогревами. Суммарное обжатие при ковке составило 70%. Кованые прутки разрезали поперёк на образцы, имевшие толщину 5мм, которые после выдержек 60 и 400 минут при температуре 950°C подвергали охлаждению в воде (закалке). Микроструктуру исследовали с помощью светового микроскопа OLYMPUS GX60. Для её выявления были изготовлены шлифы, микроструктуру которых выявляли травлением смесью соляной и азотной кислот в соотношении 3:1. Производился подсчет размеров 500 зёрен на произвольно выбранной площади поверхности каждого образца.

### Результаты исследования и их обсуждение

Во всех случаях выдержек выявлялась характерная для высокоазотистых аустенитных сталей структура зерна после рекристаллизации. Большинство зёрен аустенита правильной формы, наблюдается большое количество двойников в структуре металла (рис.1 а, б).

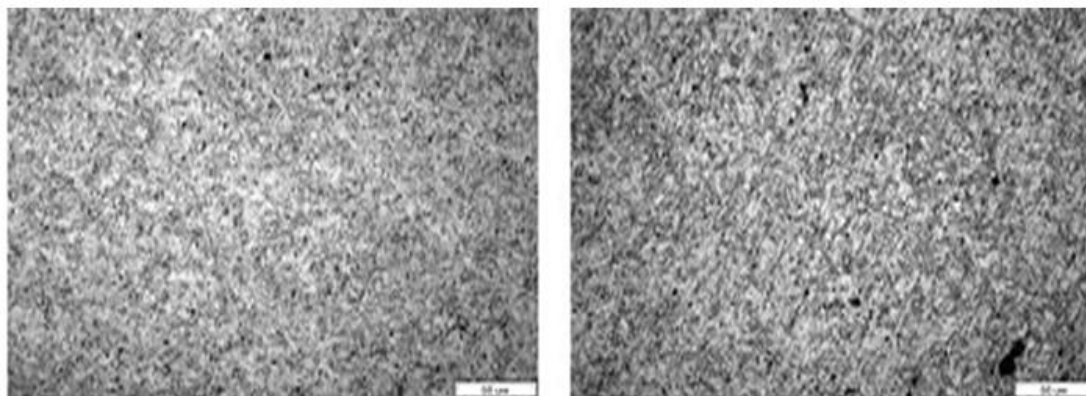


Рис.1. Структура сплава 3 после закалки 60 и 400 мин соответственно при температуре 950°C

Исследование распределения зерен аустенита по размерам, показало, что для всех образцов установлено наличие одного максимума на кривой распределения. С увеличением времени выдержки при температуре нагрева под закалку этот максимум сдвигается в сторону зёрен большего размера (рис.2 а, б).

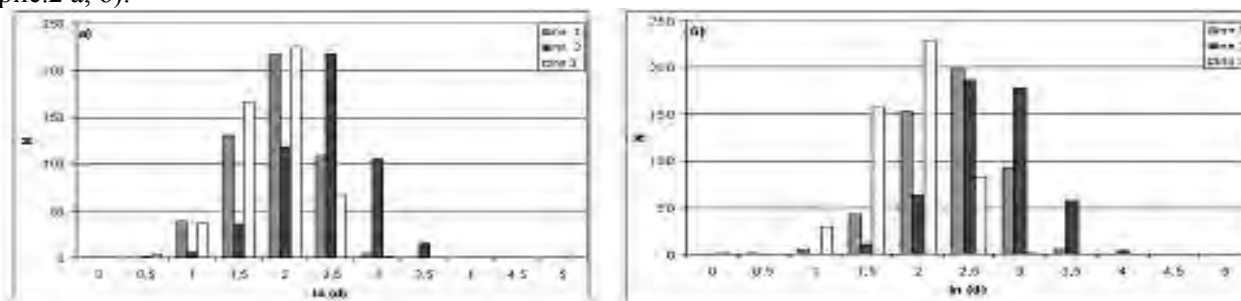


Рис.2. Распределение размеров зёрен при закалке от 950 °C после выдержки 60 мин (а) и 400 мин (б), где N-количество зёрен, d-размер зерна, мкм.

Наиболее значительно этот сдвиг наблюдается у металла плавки 1, в то же время максимум распределения для металла плавки 3 практически не изменяется. В металле плавки 2 наблюдается уменьшение количества зерен, соответствующего максимуму на кривой распределения.

Максимальный, минимальный и средний размер зерна металла плавки 2 растет быстрее, чем у металла других изученных плавов, а размер зерен металла плавки 3 практически не увеличивается с ростом продолжительности выдержки при температуре нагрева под закалку (рис 3 а, б, в), что вероятно связано с наличием ниобия в составе металла плавки 3. Нитриды ниобия не растворяющиеся при температуре нагрева под закалку. В отличие от нитридов ванадия в металле плавки 2 тормозят рост зерна аустенита. Отсутствие молибдена нитридообразующих элементов кроме хрома и в металле плавки 1 по-видимому, позволило получить в результатековки более дисперсную зёрненную структуру металла, чем у плавки 2. Это привело к тому, что зерно, образовавшееся в процессе рекристаллизации, оказалось более мелким у металла плавки 1, чем плавки 2.

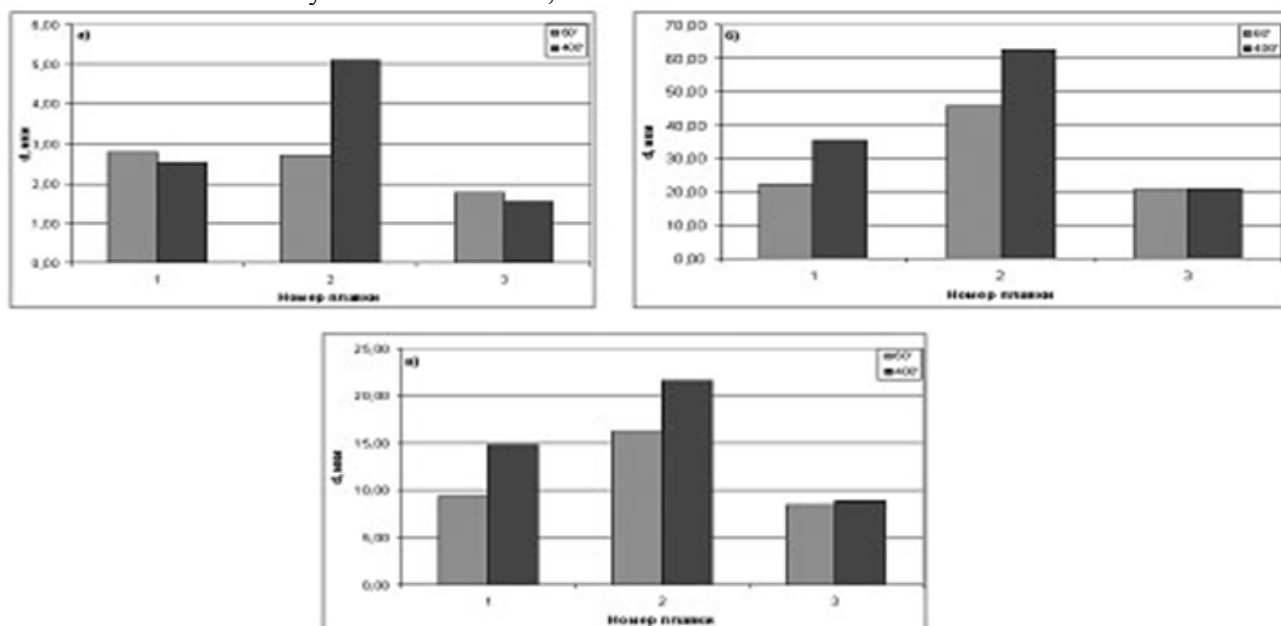


Рис.3. Минимальный (а), максимальный (б) и средний размер зерна (в) для сплавов 1,2,3 соответственно, где d-размер зерна, мкм.

#### Выводы:

1. Ввод в состав стали добавки ниобия позволяет стабилизировать рост зерна, полученного после закалке от 950°С с увеличением выдержки при этой температуре от 60 до 400 мин.

2. Отсутствие в составе стали молибдена и элементов, образующих нитриды, более тугоплавкие, чем нитриды хрома, вероятно, позволяет получить дисперсную структуру металла при горячей деформации, что приводит к образованию мелкого зерна при последующей рекристаллизации металла при температуре нагрева под закалку.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю и.о.в.н.с., к.т.н. Банных И.О. (ИМЕТРАН).

## ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Быков П.А.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, pavel\_imet@mail.ru.*

Практическому использованию КМ в узлах трения предшествует работа по оценке триботехнических и прочностных свойств композиций различного состава с переменным составом матриц, объёмным содержанием, видом и размером армирующих фаз при различных условиях трения.

Исследование триботехнических и прочностных свойств КМ выполнены на образцах, полученных методом порошковой металлургии с матрицей из порошков алюминия и литейным методом замешивания наполнителя в расплав сплава АЛ25 (АК12М2МгН). В качестве армирующих наполнителей использовали частицы SiC размерами 40 мкм, 17 нм, 40 нм, а также Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20 мкм, TiH<sub>2</sub> – 10 мкм, BN – 15 мкм; в качестве сухой смазки – порошки MoS<sub>2</sub>, CuS<sub>2</sub> и С. Для формирования в матрице интерметаллидных in-situ фаз в расплав вводили порошки Ti размером ≤300 мкм.



Наноразмерные добавки SiC вводили на носителе из Al-гранул. Смешивание компонентов и механохимический синтез проводили в планетарной мельнице Retsch PM400. Из порошковых смесей готовили брикеты, которые вводили в расплав Al<sub>25</sub> при температуре 750 °С и выдерживали 10 мин. для формирования блочных интерметаллидов Al<sub>3</sub>Ti. В случае порошковой матрицы осуществляли прессование композиционной смеси при температуре 400°С.

Трибологические испытания образцов КМ проводили в условиях сухого трения скольжения на установке CETR UMT Multi-Specimen Test System по схеме осевого нагружения: палец (КМ) против диска (контртело) из стали 45 (HRC≥63). Диаметр пальца - 6,3мм. Радиус установки пальца - 17 мм, скорость скольжения 0,37 м/с. Испытания проводили в непрерывном режиме при нагрузках 7, 11, 15, 19, 23Н. Время испытаний при каждой нагрузке составляло 10 мин. Потерю массы образцов фиксировали после полного цикла испытания взвешиванием образцов на аналитических весах. На рисю 1 приведена типичная диаграмма полного цикла испытания одного из образцов КМ.

Измерение твердости и модуля Юнга поверхности исходных образцов и поверхности трения проводили на той же установке CETR UMT индентированием по методу Викерса при нагрузке 100 гр. При этом механические свойства КМ могут быть определены непосредственно из данных о нагрузке и перемещениях при индентировании без необходимости визуализировать отпечаток.

Металлографическое исследование показало, что образцы, полученные методом порошковой металлургии, состоят из гранул матрицы, окруженных армирующими частицами или частично внедренных в гранулы при обработке в атриторе. Поры, несплошности по границам зерен не обнаружены. Литые образцы КМ на базе сплава Al<sub>25</sub> имеют структуру, характерную для неравновесных условий затвердевания: дендриты α-Al, окруженные эвтектическими прослойками, содержащими кристаллы Si, армирующие керамические частицы и интерметаллиды. Введение в состав КМ частиц TiN<sub>2</sub> заметно диспергирует структуру и увеличивает площадь на поверхности шлифов, занятую эвтектиками. Предварительная механическая активация порошков практически не сказывается на дисперсности литой структуры.

Результаты трибологических испытаний показали, что в выбранном диапазоне нагружения коэффициент трения образцов весьма мало меняется с ростом осевой нагрузки, что говорит о преимущественном характере механизма изнашивания – окислительном. У образцов с алюминиевой матрицей явно выражено время приработки, достигающее 300-800 с, в то время как у образцов на основе сплава Al<sub>25</sub> длительность приработки заметно меньше. В процессе испытаний оценивали стабильность процесса трения. Максимальный разброс значений коэффициента трения наблюдали у образцов на основе алюминиевой матрицы, что свидетельствует о развитии явления stick-slip в процессе трения и негативно сказывается на интенсивности изнашивания материала. Введение сухих смазок уменьшает разброс значений коэффициента трения. Результаты измерения твердости и модуля упругости показали, что упрочнение КМ определяется в основном уровнем прочности матричного сплава и объемным содержанием высокопрочного наполнителя. Такие добавки, как графит, MoS<sub>2</sub> и CuS<sub>2</sub> не увеличивают твердости КМ. Значения модуля Юнга, как в исходном состоянии, так и на дорожке трения с увеличением содержания модифицирующих частиц значительно увеличивается. Возрастание модуля Юнга на дорожке трения изменяется в зависимости от состава КМ в пределах 10-40%.

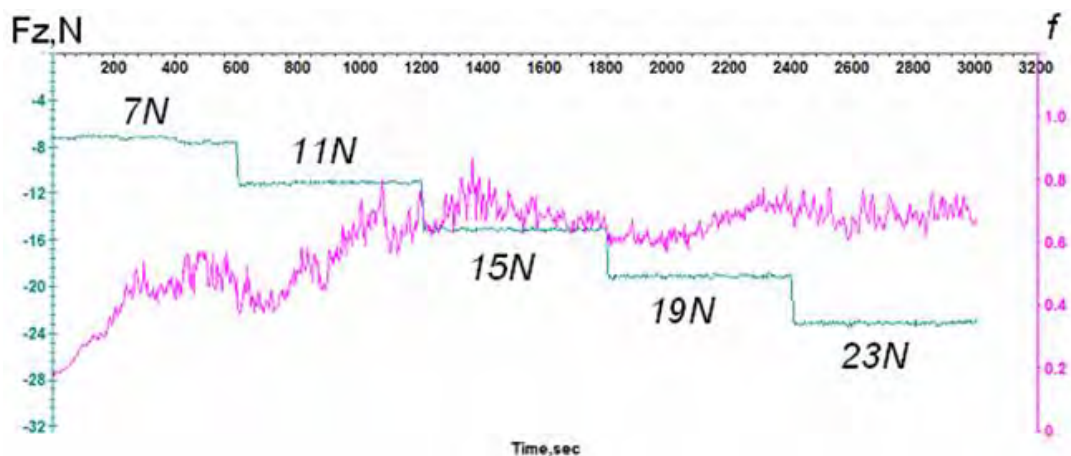


Рис. 1. Диаграмма изменения коэффициента трения  $f$  и осевой нагрузки  $F_z$ , Н образца КМ Al+10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в течение полного цикла испытания.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф. д.т.н. Т.А. Чернышовой.



# СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЕРДЫХ Fe-Cr-Co СПЛАВОВ С 7-13% КОБАЛЬТА

Вомпе Т.А.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: tvompe@gmail.com*

Магнитотвёрдые сплавы системы Fe-Cr-Co (ГОСТ 24897-81) имеют широкую область применения, обладают хорошим сочетанием высоких магнитных гистерезисных ( $H_{св} = (40-80)$  кА/м,  $B_r = (1,1-1,6)$  Т,  $(BH)_{max} = (32-72)$  кДж/м<sup>3</sup>) и механических свойств (прочностных и пластических) ( $\sigma = (800-1000)$  МПа), относятся к деформируемым сплавам, как в горячем, так и в холодном состоянии.

На сплавах с пониженным содержанием кобальта Fe-Cr-10%Co [1] можно получать свойства не ниже:  $H_{св} = (34-44)$  кА/м,  $B_r = (1,20-1,47)$  Тл, и  $(BH)_{max} = (30-42)$  кДж/м<sup>3</sup> [1].

Цель данной работы изучить структуру и магнитные свойства магнитотвёрдых сплавов системы Fe-Cr-Co с 7 - 13 % кобальта.

В качестве исходных материалов изготавливали порошковые образцы Fe-Cr-(7-13 %)Co с различным содержанием хрома и легирующих элементов, таких как Мо (до 3 вес. %), 0,5 % Si.

Для приготовления порошковых образцов использовались порошки железа (марки ВС), хрома (ПХС-1), кобальта (ПК-1У, ГОСТ 9721-79), молибдена и кремния. Смешивание проводили в турбулентном смесителе С2.0, одностороннее прессование - на ручном прессе в разъёмной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм при давлении 600 МПа. Сырые прессовки имели относительную плотность 77,3-77,8 %. Спекание проводили в вакуумной шахтной печи СШВ-1,25/24-И1 в вакууме  $10^{-2}$  Па при температуре 1420 °С 2,5 часа. Относительная плотность готовых образцов составляла 97,9-99,1 %.

Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезисографах «Permagraph L» и УИ.ФИ-400\5-003. Измерение твёрдости проводили методом Виккерса на универсальном твердомере фирмы Instron Wolpert Instruments марки DIGI-TESTOR 930.

Травление шлифов для выявления микроструктуры проводили в реактиве, состоящем из соляной кислоты HCl, серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, сернокислой меди и воды. Для выявления  $\gamma$ -фазы использовали реактив из перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и соляной кислоты HCl.

Термообработку спечённых образцов проводили по режиму: закалка от 1150 - 1300 °С в воде, нагрев до температуры  $T_1$ , выдержка при этой температуре в течение нескольких минут, охлаждение в магнитном поле с скоростью  $v_1$  с температуры  $T_2$  до  $T_3$ , последующее охлаждение без поля до температуры  $T_4$  со скоростью  $v_2$ . Всю термообработку, включая термомагнитную, проводили в лабораторной печи с панцирным электромагнитом, обеспечивавшем напряжённость магнитного поля  $H = 320$  кА/м.

В результате проведённой работы было показано, что в исследуемых сплавах с уменьшением содержания кобальта увеличивается продолжительность термомагнитной обработки. Изучение структуры исходного состояния после спекания и закалки показало, что в изученных сплавах однородное состояние достигается, как правило, при закалке от 1150 - 1300 °С, тем не менее лучшие магнитные свойства получены на образцах, которые после спекания не подвергали. Методом оптической микроскопии структура высококоэрцитивного состояния сплавов не выявляется. Для её обнаружения требуется изучение методами электронной микроскопии, так как материал в высококоэрцитивном состоянии является наноструктурированными.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы сотрудникам ИМЕТ РАН чл.-корр. РАН Алымову М.И., д.т.н. Миляеву И.М., д.т.н. Юсупову В.С., н.с. Анкудинову А.Б., м.н.с. Пруцкову М.Е., а также н.с. центра композиционных материалов МИСиС Свиридовой Т.А.

## Литература

1. Chin T.S. «Magnetic properties and microstructures of Fe-Cr-10 wt.% Co-M (M=Si/Ti/Ni/Mo/Ge/Ta) permanent magnet alloys» / T.S. Chin, T.H. Chen, C.Y. Chen // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1985. v.50. P. 214-222.

## ПРОЦЕССЫ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-P-Si-Mn-V В РАСТВОРЕ 0,1 МОЛЬ/Л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Гаврилов Д.А.

Россия, ИМЕТ РАН, gavrilovda@mail.ru

Наноструктурируемые аморфные сплавы типа Finemet являются общепризнанными магнитно-мягкими материалами, применяемыми в электронной и электротехнической промышленности в качестве альтернативы трансформаторным сталям. Однако широкому использованию данных материалов препятствует их высокая себестоимость (легированы дефицитными элементами) и низкая коррозионная стойкость.

Ранее проведенные исследования показали, что аморфные сплавы могут быть получены из феррофосфора, природнолегированного V, Si, Mn и С. Полученные аморфные сплавы были склонны к нанокристаллизации с улучшением магнитных свойств и прочностных характеристик. В тоже время известно, что негативное влияние коррозионных сред в процессе эксплуатации нанокристаллизованных сплавов приводит к снижению их магнитного насыщения, поэтому для практического применения следовало оценить коррозионное поведение сплавов в условиях промышленных атмосфер.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы являлось – исследование процессов нанокристаллизации и электрохимического поведения низких по себестоимости аморфных сплавов системы Fe-P-Si-Mn-V в растворе, моделирующем влажную атмосферу, загрязненную SO<sub>2</sub>.

На рисунке 1 приведены результаты мессбауэровских исследований сплавов двух систем: Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C, содержащих все элементы природнолегированного феррофосфора, после нанокристаллизации отжигом при T=643 К. Анализ этих данных показывает, что сплавы Fe<sub>77</sub>P<sub>14,7</sub>Si<sub>3,6</sub>Mn<sub>3,7</sub>V<sub>1</sub> (3) и Fe<sub>75,8</sub>P<sub>17,8</sub>Si<sub>1,8</sub>Mn<sub>3,6</sub>V<sub>1</sub> (5) обладают наилучшими магнитно-мягкими свойствами, содержащими 0 или 1 об. % парамагнитных фаз (область спектров в интервале 0-50 кЭ). Поэтому эти два сплава были выбраны нами для проведения дальнейших исследований.

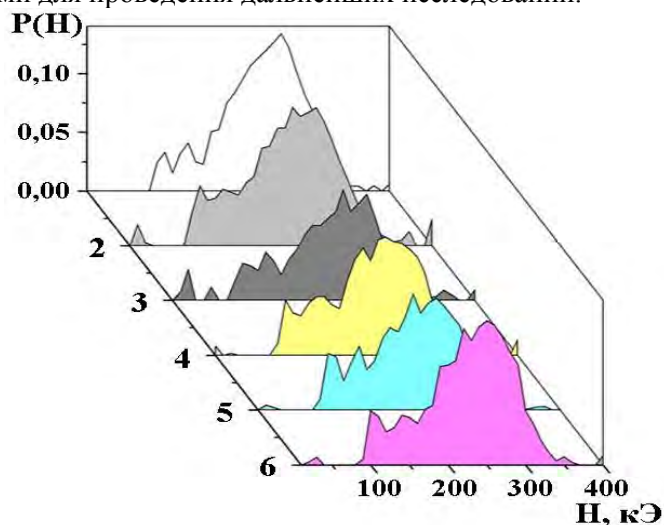


Рисунок 1 – Распределение сверхтонких магнитных полей сплавов систем Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C после отжига при 643 К в течение 10 минут: Fe<sub>75,6</sub>P<sub>13,6</sub>Si<sub>4,8</sub>Mn<sub>2,4</sub>V<sub>0,2</sub>C<sub>2,5</sub> (1), Fe<sub>75,6</sub>P<sub>14,5</sub>Si<sub>5,3</sub>Mn<sub>3,6</sub>V<sub>1</sub> (2), Fe<sub>77</sub>P<sub>14,7</sub>Si<sub>3,6</sub>Mn<sub>3,7</sub>V<sub>1</sub> (3), Fe<sub>75,6</sub>P<sub>16,2</sub>Si<sub>3,6</sub>Mn<sub>3,6</sub>V<sub>1</sub> (4), Fe<sub>75,8</sub>P<sub>17,8</sub>Si<sub>1,8</sub>Mn<sub>3,6</sub>V<sub>1</sub> (5), Fe<sub>79</sub>P<sub>14</sub>Si<sub>3,6</sub>Mn<sub>1,4</sub>V<sub>0,1</sub>C<sub>1,9</sub> (6).

Для двух выбранных составов сплавов был определен размер выделяющихся кристаллитов, которые оценивали с помощью мегавольтного электронного микроскопа JEM-1000 (фирмы JEOL, Япония). При исследовании на просвет образцы утоняли струйной электролитической полировкой с двух сторон. Как видно из рисунка 2, размер выделяющихся нанокристаллов после отжига образцов сплава Fe<sub>75,8</sub>P<sub>17,8</sub>Si<sub>1,8</sub>Mn<sub>3,6</sub>V<sub>1</sub> при 643 и 723 К составил, как и для сплавов типа Finemet, порядка 10 нм. Нанокристаллиты присутствуют в остаточной аморфной матрице, то есть сплавы представляют собой наноккомпозиты.

Исследование электрохимических характеристик сплавов проводили методами хронопотенциометрии и потенциодинамической вольтамперометрии на потенциостате IPC-2000 с использованием трехэлектродной ячейки в растворе 0,1 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

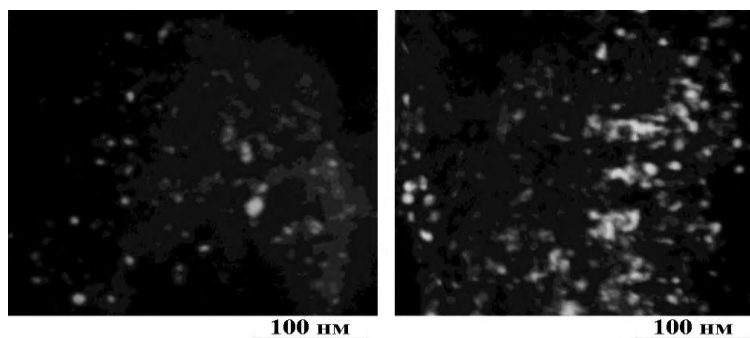


Рисунок 2 - Темнопольные изображения сплава  $\text{Fe}_{75,8}\text{P}_{17,8}\text{Si}_{1,8}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$  после отжига при 643 К (левый рисунок) и при 723 К (правый рисунок) в течение 10 минут.

На рисунке 3 представлены хронопотенциограммы исходных аморфных (а) и предварительно отожженных (б) при 573 К в течение 10 минут образцов сплавов  $\text{Fe}_{77}\text{P}_{14,7}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{3,7}\text{V}_1$  и  $\text{Fe}_{75,8}\text{P}_{17,8}\text{Si}_{1,8}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$  (5) в сопоставлении со сплавом типа Finemet  $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_7\text{Nb}_{2,1}\text{Cu}_{0,9}$ . Согласно рисунку 3, увеличение содержания кремния в составе сплава FePSiMnV с 1,8 до 3,6 ат % ухудшает его коррозионную стойкость: уменьшение стационарных потенциалов сплавов ( $E_{\text{ст}}$ ) как в исходном состоянии на 120 мВ (а), так и после нанокристаллизации на 140 мВ (б).

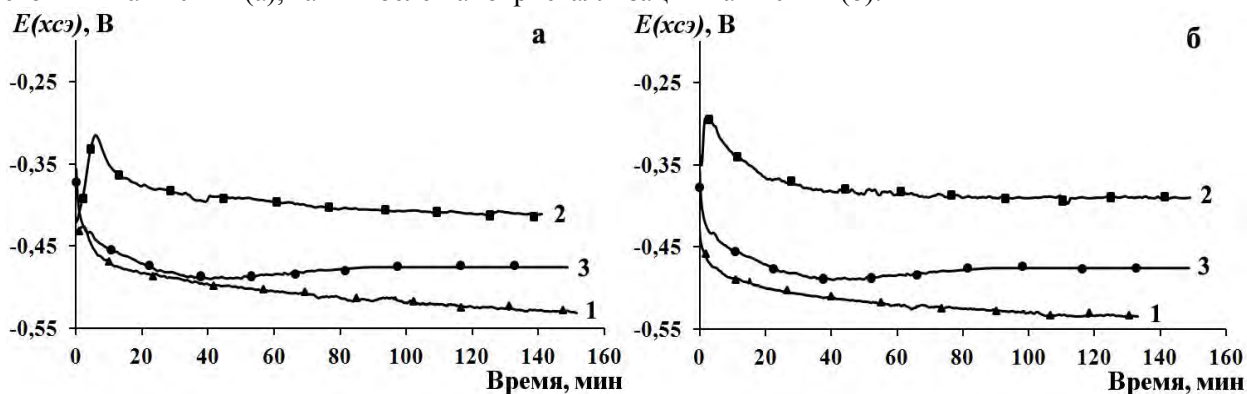


Рисунок 3 - Хронопотенциостатические кривые образцов сплавов в 0,1 моль/л растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в исходном состоянии (а) и после отжига при 573 К в течение 10 минут (б) в сравнении со сплавом типа Finemet  $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_7\text{Nb}_2\text{Cu}_1$  (кривая 3): 1 – сплав  $\text{Fe}_{77,1}\text{P}_{14,7}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$ ; 2 – сплав  $\text{Fe}_{75,8}\text{P}_{17,8}\text{Si}_{1,8}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$ .

Согласно проведенному анализу дифрактограмм, сплав  $\text{Fe}_{75,8}\text{P}_{17,8}\text{Si}_{1,8}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$  после отжига при 723 К кристаллизовался с выделением большого количества фазы на основе  $\text{Fe}_3\text{P}$  в присутствии фаз  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{FeVSi}$ . Известно, что обогащение поверхности сплава  $\text{Fe}_3\text{P}$ , обладающего прочными ковалентными связями, вызывает увеличение поверхностной энергии, что облегчает адсорбцию кислорода коррозионной среды и приводит к облегчению процесса пассивации. По-видимому, с увеличением содержания ат % Р в сплаве  $\text{Fe}_{75,8}\text{P}_{17,8}\text{Si}_{1,8}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$  возрастает и доля  $\text{Fe}_3\text{P}$  в области поверхности (смещение  $E_{\text{ст}}$  в область более положительных значений).

Однако, как видно из рисунка, ход кривых и установившееся в процессе экспозиции образцов для всех трех сплавов значение  $E_{\text{ст}}$  находится в отрицательной области, что указывает на активное их растворение.

Полученные данные были подтверждены потенциодинамическими поляризационными диаграммами, сравнительный анализ которых показал, что наихудшим электрохимическим поведением обладает сплав  $\text{Fe}_{77}\text{P}_{14,7}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{3,7}\text{V}_1$ . Коррозионные свойства нанокристаллизованных образцов сплавов  $\text{Fe}_{75,8}\text{P}_{17,8}\text{Si}_{1,8}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$  и Finemet сопоставимы. При этом следует обратить внимание, что сплавы из отходов феррофосфорного производства более чем в 10 раз дешевле, не требуют легирования, а могут быть получены из исходной шихты путем восстановления ее до состава, склонного к аморфизации (при закалке из жидкости со скоростью охлаждения  $10^5 - 10^6$  К/с) и к нанокристаллизации после отжига, как и дорогие сплавы типа Finemet.

На данный момент достигнута договоренность с ОАО “Ашинским металлургическим заводом” о производстве и испытании сплавов из феррофосфора. При сопоставимых данных по коррозионной стойкости со сплавами системы Fe-Si-B-Nb-Cu они могут быть рекомендованы для практического использования.

Автор выражает благодарность за помощь в работе д.х.н. В.В. Вавиловой, д.ф.-м.н. В.Т. Заболотному и к.ф.-м.н. Ю.В. Балдохину.

## ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ НИТИНОЛА СОСТАВА 51,8% Ni

Гришина Н.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, [naqr@mail.ru](mailto:naqr@mail.ru)

**Введение** Сплавы с памятью формы благодаря особому комплексу свойств, рассматриваются как функциональные материалы для нестандартного решения важных технических задач.

В данной работе проводились исследования по влиянию циклической нагрузки на структуру и фазовый предел текучести проволоки из TiNi.

**Материалы и методики** Объектом исследования была проволока TiNi диаметром 760 мкм химическим составом: 51,8 ат.% Ni – 48,2 ат.% Ti. Рентгеновская съемка образцов производилась на дифрактометре Дрон-3М (Cu K $\alpha$  – излучения) с графитовым монохроматором. Исследуемые образцы испытывали на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин.

**Результаты и их обсуждение** Фазовый состав определяли рентгеновским методом и дополняли его металлографическими исследованиями. Было обнаружено наличие в структуре двух фаз: B2 фаза – 84,75, B19 – 15,25.

Проволочные образцы из нитинола диаметром 760 мкм в исходном состоянии испытывали на циклическое деформирование, образцы нагружали на всю площадку фазового предела текучести (ФПТ) и затем разгружали (рисунок 1) вплоть до её исчезновения. На рисунке 1,а наблюдаем эффект памяти формы. С каждым последующим циклом (нагрузка - разгрузка) критическое напряжение (напряжение, при котором начинается мартенситное превращение) для образующегося мартенсита уменьшается с ростом числа циклов нагружения, гистерезис становится меньше. Остаточная деформация увеличивается, о чем свидетельствует отклонение начальной точки кривых напряжение – деформация от исходной точки. На 5 цикле площадка ФПТ пропадает. Значит, полностью произошло фазовое превращение, аустенит мартенсит деформации.

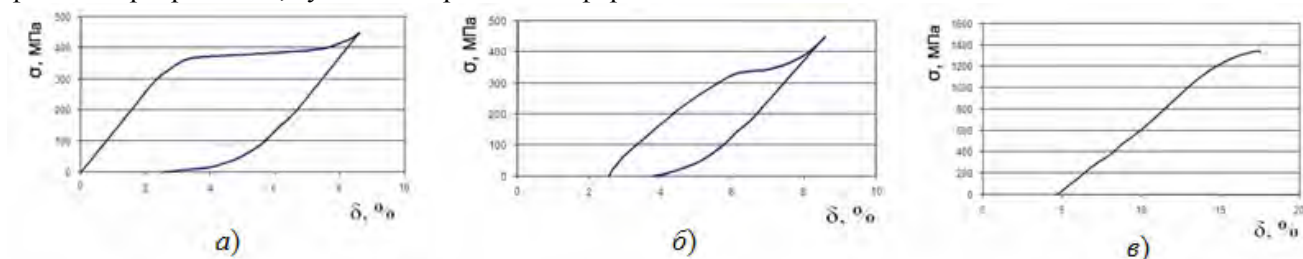


Рисунок 1. Циклическое деформирование: а) 1 цикл; б) 2 цикл; в) кривая растяжения после 5 цикла циклического деформирования.

Таким образом, причиной остаточного удлинения, вероятно, является появление деформации скольжения во время предыдущих циклов нагружения. Внутреннее напряжение, образующееся за счет этой деформации скольжения, может содействовать образованию кристаллов мартенсита, вызванных напряжением. Таким образом, прикладываемое критическое напряжение уменьшается. Так как деформация, вызванная напряжением, происходит как деформация Людерса-Чернова, напряжение для возбужденных мартенситов сохраняется постоянным для первого цикла. Однако так как область внутреннего напряжения имеет градиент в своей прочности, прикладываемое напряжение для образующихся мартенситов будет увеличиваться с увеличением растяжения даже после однократного циклического нагружения. Как следствие, гистерезис становится меньше из-за циклической деформации. Остаточная деформация и критическое напряжение для образующихся мартенситов увеличиваются с увеличением напряжения цикла, в то время как ширина гистерезиса наоборот уменьшается. Этот факт можно объяснить деформационным упрочнением из-за образования дислокаций во время каждого цикла.

**Выводы** Основные особенности влияния циклического напряжения следующие: остаточная деформация увеличивается; критическое напряжение для образующегося мартенсита уменьшается; гистерезис становится меньше.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-5 и программы ОХНМ РАН ОХ-2.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. А.Г. Колмакову.

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И НАПРЯЖЕНИЙ**

**Давыдов Д.И.**

*Российская Федерация, Институт физики металлов УрО РАН, davidov@imp.uran.ru*

Проведено сравнительное исследование структуры, химического состава и магнитных свойств различных зон лопатки из сплава ЧС-70ВИ первой ступени газовой турбины ГТЭ после эксплуатации по экспериментальному режиму. Обнаружено значительное увеличение магнитной восприимчивости в зоне пера лопатки. Показано влияние изменения химического состава лопатки на магнитные характеристики. Наблюдается корреляция между изменением магнитной восприимчивости и изменением плотности дефектов в сплаве.

Целью данной работы является установление связи между появлением ферромагнитных свойств и локальными изменениями концентрации легирующих элементов в лопатках из жаропрочного никелевого сплава после эксплуатации при повышенных температурах.

Жаропрочные никелевые сплавы применяются для изготовления турбинных лопаток стационарных газотурбинных установок, длительно работающих в широких интервалах температур и напряжений. Основными фазами таких сплавов являются твердый раствор на основе никеля и упрочняющая фаза на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  со сверхструктурой типа  $L1_2$  ( $\gamma'$ -фаза). Кроме интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы также присутствуют карбиды ( $MeC$  и  $Me_{23}C_6$ ), которые выделяются на границах и внутри зерен в виде включений [1].

Лопатки из никелевых жаропрочных сплавов находятся в парамагнитном состоянии. До эксплуатации значение магнитной восприимчивости составляет порядка  $10^{-4}$ . Все фазы сплава как при комнатной температуре, так и в интервале рабочих температур при эксплуатации по стандартному режиму (например,  $800^\circ C$  для сплава ЧС-70ВИ) находятся в парамагнитном состоянии. Однако длительная эксплуатация при повышенных температурах, способствующих высоким скоростям диффузии, при действии вибрационных напряжений и центробежных сил может привести к появлению ферромагнитных свойств. Изменение магнитного состояния в литературе связывают с образованием ферромагнитных окислов на поверхности лопатки или в районе микротрещин [2].

При исследовании лопатки, работавшей по экспериментальному режиму, наблюдается значительное увеличение магнитной восприимчивости (в 20 раз) на внешней стороне лопатки. На поперечном сечении пера лопатки обнаружено, что величина магнитной восприимчивости увеличена в 10 раз и снижается при приближении к центру. В средней части лопатки магнитная восприимчивость практически совпадает с исходной.

Структура исследованной лопатки из сплава ЧС-70ВИ за время эксплуатации по экспериментальному режиму подверглась ряду необратимых изменений. В замке лопатки под действием температуры происходит коагуляция частиц  $\gamma'$ -фазы, каких-либо дефектов внутри частиц не наблюдается. В спинке лопатки (выпуклая часть пера), где напряжения максимальны, видны как полосы скольжения, так и сверхструктурные дефекты упаковки.

Поверхность лопаток из жаропрочных никелевых сплавов при взаимодействии с агрессивной средой окисляется. При этом происходит диффузия легирующих элементов из объема сплава к поверхности: хрома, титана, кобальта, никеля и др. с образованием различных сложных оксидов и встречной диффузии в материал лопатки серы и кислорода из среды продуктов сгорания топлива. В результате поверхностный слой сплава становится малопрочным [2].

Среди всех возможных оксидов, которые могут сформироваться на поверхности жаропрочного никелевого сплава, только с несколькими можно связать увеличение магнитной восприимчивости. Это сложные оксиды, имеющие структуру типа шпинели  $AB_2O_4$ , к которым относятся простые и сложные оксиды железа  $Fe_3O_4$  или  $Fe_2TiO_4$  и кобальта  $Co_3O_4$  или  $CoFe_2O_4$ . Магнитным является и другой оксид железа:  $\gamma-Fe_2O_3$ . Диоксид хрома  $CrO_2$ , имеющий структуру рутила, также является ферромагнетиком.

Сильное обогащение поверхности в изучаемом сплаве кислородом, железом, кобальтом и титаном позволяет предположить, что здесь сформировались оксиды именно этих элементов.

Во внутренней части пера лопатки не обнаружено образования оксидов или боридов, с которыми можно было бы также связать изменение магнитных свойств изучаемого в данной работе материала даже при тщательном электронно-микроскопическом исследовании. В структуре сплава наблюдается лишь различие в плотности, а также различие в геометрии дефектов в разных частях поперечного среза пера. Подробно структура дефектов в сплаве ЧС-70ВИ после высокотемпературного нагружения исследована в работе [3] с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. Максимальное количество дефектов обнаружено в районе карбидных выделений.

Проведено исследование изменения химического состава по поперечному срезу пера лопатки. В центральной зоне концентрация элементов практически совпадает с исходной. При отходе от центра наблюдаются колебания в процентном содержании никеля (основы) и легирующих элементов: кобальта, титана и хрома, а также изменяется концентрация железа, присутствующего в составе сплава в виде примеси. Наибольшее изменение в химическом составе наблюдается на внешней поверхности спинки пера лопатки. Здесь можно отметить очень высокое содержание кислорода, железа, кобальта и титана, при этом концентрация легирующих элементов, таких как вольфрам и молибден, снижена, содержание никеля (основы) также снижено более чем в два раза.

Перераспределение химических элементов внутри твердого раствора жаропрочного сплава всегда имеет место при его эксплуатации. При стандартных режимах большинство дефектов кристаллического строения сосредоточено в областях твердого раствора, в то время как внутри частиц интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) устойчивых комплексов дефектов не образуется. Именно это обстоятельство обеспечивает выполнение  $\gamma'$ -фазой роли упрочняющей фазы. В таком структурном состоянии после длительной наработки материал во внутренних областях лопатки остается парамагнитным.

Отличие структурного состояния материала лопатки после ее эксплуатации по экспериментальному режиму состоит в том, что внутри частиц интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы наблюдается большое количество сверхструктурных дефектов упаковки. Возможно, что за образование таких дефектов отвечает локальное изменение концентрации. При этом множественные сверхструктурные дефекты упаковки взаимодействуют между собой. В местах их пересечения образуются трехмерные V-дефекты. Такие микрообъемы внутри интерметаллида с искаженной кристаллической решеткой могут быть обогащены атомами никеля, кобальта или железа и выступать в роли ферромагнитных кластеров, что проявляется как повышение магнитной восприимчивости жаропрочного сплава после длительного высокотемпературного нагружения.

Таким образом, появление восходящей диффузии атомов в неоднородном поле механического напряжения приводит к обогащению поверхностного слоя материала лопатки атомами с большим ионным радиусом. В поверхностном слое увеличивается концентрация железа, кобальта и титана, при этом концентрация вольфрама и молибдена снижена, также существенно снижено содержание никеля. Повышение магнитной восприимчивости на поверхности лопатки связано с образованием ферромагнитных оксидов железа и хрома.

Повышение магнитной восприимчивости во внутренней части лопатки, при отсутствии формирования новых фаз, по-видимому, связано с локальным изменением химического состава и формированием в местах пересечения дефектов упаковки микрообъемов с искаженной кристаллической решеткой, которые могут выступать в роли магнитных кластеров.

Автор выражает благодарность Степановой Н.Н., Казанцевой Н.В., Виноградовой Н.И., Ригманту М.Б.

Работа выполнена по бюджетной теме ИФМ УрО РАН «Структура» с частичной финансовой поддержкой гранта РФФИ № 11-02-12189 и проекта Уральского отделения РАН № 12-У-2-1017.

Литература:

1. Векслер Ю.Г., Копылов А.А., Богаевский В.В. Структурная стабильность дисперсионно-твердеющих сплавов. Жаропрочные и жаростойкие металлические материалы. Физико-химические принципы создания. М: Наука, 1987. 173 с.

2. Канайкин В., Матвиенко А. Повреждение и разрушение лопаток газоперекачивающих агрегатов. Екатеринбург: Банк культурной информации, 2000. 179 с.

3. Степанова Н.Н., Давыдов Д.И., Ничипурук А.П., Ригмант М.Б., Казанцева Н.В., Виноградова Н.И., Пирогов А.Н., Романов Е.П. Структура и магнитные свойства никелевого жаропрочного сплава после высокотемпературной деформации // ФММ. 2011. Т. 111. Вып. 3. С. 328-336.



# ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ КРЕМНИЙ ПРИ ОБРАБОТКИ ПЕРЕМЕННЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ

Демидов А.А.

Российская Федерация, ТулГУ, antondevidov@gmail.com

Колебания молекул - один из основных видов внутримолекулярного движения, при котором происходит периодическое изменение относительного расположения ядер атомов, составляющих молекулу [1(с.405.406)]. Следовательно, атомы можно рассматривать как микроосцилляторы. Такой метод используют при расчете теплоемкости кристаллической решетки [2]. Согласно Планку, энергия  $E$  может принимать только значения

$$E = nh\nu, \quad (1)$$

где:  $n$  - положительное число 1, 2, 3... $n$ ;

$h$  - постоянная Планка;

$\nu$  - частота колебаний.

Энергия самого низкого уровня называется энергией нулевых колебаний.

С другой стороны энергия единичного осциллятора по классической механике равна:

$$E = 2M\pi^2\nu^2X_0^2, \quad \text{где} \quad (2)$$

$M$  - масса осциллятора;

$X_0$  - величина амплитуды колебаний. Приравняв (1) и (2), получаем:

$$nh\nu = 2M\pi^2\nu^2X_0^2 \quad \text{откуда}$$

$$\nu = \frac{nh}{2M\pi^2X_0^2}. \quad (3)$$

Приняв  $n = 1$ , и  $X = d$ , где  $d$  расстояние между атомами в кристаллической решетке, получим одну из мод, по отношению к которой минимальная частота колебаний атома данного элемента является кратной:

$$\nu = \frac{h}{2M\pi^2X_0^2} = \frac{\hbar}{M\pi d^2} \quad (4)$$

Из формул (3) и (4) следует, что при воздействии на кристаллическую решетку переменным электромагнитным полем имеющем частоту, по отношению к которой частота, рассчитанная по формуле (4) является кратной, то этой частоте кратна и собственная частота колебаний атомов, взаимодействующих осцилляторов. В результате происходит резонанс на гармониках [3 с. 309]. Этот расчет выполнен для кристаллической решетки, но он справедлив и для жидкого состояния [4 с. 556], так как в жидкости сохраняется ближний порядок [5]. Рассмотрим атом А одного химического элемента и атом В, другого химического элемента, находящиеся друг от друга на близком расстоянии, при котором уже наступает взаимодействие между осцилляторами. Атомы А и В совершают колебания относительно друг друга с одинаковой амплитудой  $X_0$ . Атом А имеет минимальную частоту колебаний  $\nu_A$ , а атом В –  $\nu_B$ . Соотношение минимальных частот атомов:

$$\nu_A/\nu_B = \frac{h}{2M_A\pi^2X_0^2} / \frac{h}{2M_B\pi^2X_0^2}, \quad (5)$$

$$\text{и после сокращения получаем: } \nu_A/\nu_B = M_B/M_A. \quad (6)$$

Иными словами отношение собственных частот колебаний атомов обратно пропорционально их массам.

Справедливость формулы (4) проверена на силумине (сплаве АК12). По формуле (4) определены частоты, по отношению к которым собственная частота колебаний атомов является кратной. Для Al  $4,57 \cdot 10^{-11}$ , а для Si  $2,44 \cdot 10^{-11}$  Гц [6].

Воздействие на кристаллическую решетку переменным электро-магнитным полем осуществляли с использованием нестандартного генератора с задаваемой частотой возбуждения искры в пределах 0,1 – 25 КГц, выходным напряжением до 5 КВ и входной мощностью 15 Ватт.

Искра создает высокочастотные гармоники, кратные частоте возбуждения искры. Осциллографом зафиксированы гармоники частотой до 11 МГц.

Эксперименты проводили на сплаве алюминий – кремний эвтектического состава АК12. Залитый в форму жидкий сплав в процессе кристаллизации обрабатывали через искровик полем от генератора.

На рисунке 1 приведены микроструктуры трех образцов:

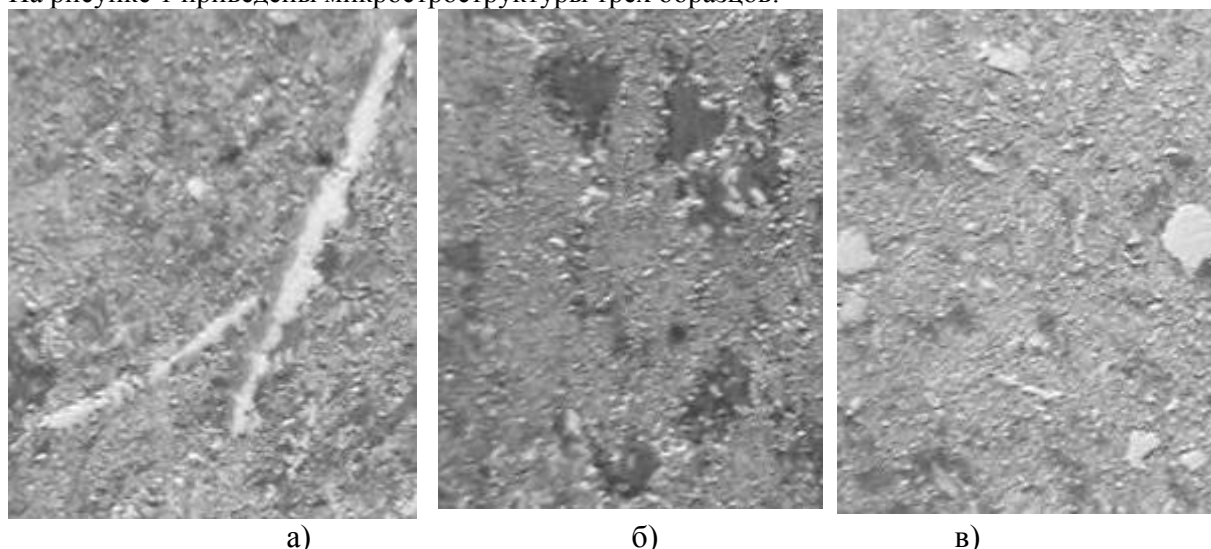


Рис.1. Сплав АК12. Увеличение  $\times 500$ .

а) исходного; б) обработанного частотой 457 Гц кратной по Al;  
в) обработанного частотой 244 Гц кратной по Si.

Как можно видеть из фотографий приведенных выше, частота воздействия переменных электромагнитных полей оказала сильное влияние на структуру исследованного материала. При воздействии на материал частотами по отношению к которым собственная частота колебаний атомов алюминия являются кратными, можно наблюдать формирование крупных включений чистого алюминия (Рисунок 2б). При воздействии частотами по отношению к которым собственная частота колебаний атомов кремния является кратной наблюдается формирование включений кремнию в более компактные группы (Рисунок 2в).

Автор выражает благодарность к.т.н. И.М. Кавицкому, к.э.н. Б.А. Рушанику и д.т.н., проф. А.Е. Гвоздеву за помощь в работе.

#### Список использованных источников

1. Физическая энциклопедия т. 2 М.: «Советская энциклопедия», 1990, с. 704.
2. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. М.: Наука, 1965 г., с. 368.
3. Физическая энциклопедия, т. 4, М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1994, с. 704.
4. Физическая энциклопедия т. 1, М.: «Советская энциклопедия», 1988, с. 704.
5. Коттрелл А.Х. Строение металлов и сплавов. М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии, 1959 г., с. 288.
6. Кавицкий И.М., Рушаник Б.А., Демидов А.А. Механизм воздействия модификаторов при структурообразовании высокопрочного чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом //Литейщик России – 2008 - № 10 – С 25-29.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВ СИЛУМИНОВ

**Демкин К.В.**

*Российская Федерация, ТулГУ, bogdarya@bk.ru*

Большое количество заготовок и изделий из металлических сплавов изготавливают различными способами литья: в песчаные формы, в кокиль, по выплавляемым моделям, литьем под давлением, центробежным литьем. Литейные сплавы должны обладать определенным комплексом литейных свойств [1].

Лучшими литейными свойствами обладают сплавы алюминия с кремнием - силумины. Высокая жидкотекучесть, малая усадка, низкая склонность к образованию горячих трещин, и хорошая герметичность силуминов объясняются наличием большого количества эвтектики. В двойных сплавах алюминия с кремнием эвтектика состоит из твердого раствора и кристаллов практически чистого



кремния. В легированных силуминах (АЛ4 и др.) помимо двойной имеются тройные и более сложные эвтектики.

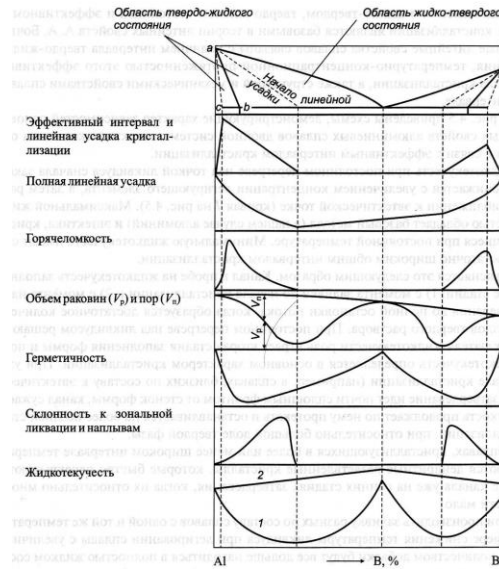


Рис. 1. схемы зависимости литейных свойств от состава сплавов в системе эвтектического типа (*ab* - равновесный солидус ; *ac* - неравновесный солидус): 1 - жидкотекучесть при постоянном перегреве над ликвидусом; 2 - жидкотекучесть при постоянной температуре заливки

На рис. 1 приведены схемы, демонстрирующие характер зависимостей основных литейных свойств алюминиевых сплавов двойной системы эвтектического типа от их состава в связи с эффективным интервалом кристаллизации.

Жидкотекучесть при постоянном перегреве над точкой ликвидуса сначала закономерно снижается с увеличением концентрации легирующего элемента, а затем растет при приближении к эвтектической точке (кривая 1 на рис.1). Максимальной жидкотекучестью обладает базовый металл (в нашем случае алюминий) и эвтектика, кристаллизующиеся при постоянной температуре.

Линейная усадка, в отличие от объемной, в алюминиевых сплавах проявляется только в твердо-жидком состоянии. Выше температуры ее начала термическое сжатие отливки не приводит к сокращению линейных размеров отливки — ведь в жидко-твердом состоянии сплав ведет себя как жидкость, имеет высокую текучесть, и зазор между стенками формы и отливкой не может образоваться. Поэтому линейная усадка начинается с момента образования кристаллического каркаса. В эвтектических системах по мере легирования алюминия температура начала линейной усадки плавно снижается вплоть до достижения эвтектической температуры.

Немаловажным свойством для литых алюминиевых сплавов является так же макроликвация.

Макроликвация в литых алюминиевых сплавах проявляется в основном в двух формах - как зональная и местная. Зональная ликвация характеризуется закономерным изменением химического состава по сечению слитка или отливки, в то время как местная ликвация проявляется в форме случайных неоднородностей состава. Зональная ликвация типична для слитков полунепрерывного литья, в фасонных отливках она выявляется редко. В последних чаще обнаруживается местная ликвация, которая обычно связана с попаданием обогащенного легирующими элементами расплава в различные несплошности (усадочные пустоты и трещины).

Силумины, прежде всего, легированные, применяют для изготовления средних и крупных деталей ответственного назначения: корпусов компрессоров, картеров, головок цилиндров, блоков цилиндров и др.

[1] Золотаревский В. С., Белов Н. А. *Металловедение литейных алюминиевых сплавов.* – М.: МИСиС, 2005. – 376 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К МКК ПАРТИИ ОБРАЗЦОВ ЛИСТОВОГО ПРОКАТА КОРРОЗИОННО-СТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ

Дребкова Ю.В

*РФ, Федеральное государственное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), ulia89\_89@mail.ru*

За последние десять лет резко возросло производство нержавеющей сталей, легированных азотом. Как важнейшее преимущество азота перед другими легирующими элементами следует отметить, что азот доступен в практически неограниченных количествах. Применение азота позволяет уменьшить в нержавеющей сталях содержание никеля и марганца в полтора-два раза. В связи с этим, при полноценном использовании азота, добыча руд этих металлов может быть существенно сокращена. Легированные азотом нержавеющей стали значительно (в 2 - 3 раза) превосходят по прочности и вязкости традиционные нержавеющей стали и при одной и той же потребности появляется возможность сократить объём производства высоколегированных сталей, по крайней мере, на 30 - 40 %. Легирование азотом позволяет создавать стали, обладающие сочетаниями физико-химических свойств, которые не удавалось получать ранее.

Межкристаллитная коррозия (МКК) — один из наиболее опасных видов коррозии хромоникелевых нержавеющей сталей и сплавов. Их восприимчивость к МКК в зависимости от влияния температуры и продолжительности термической обработки характеризуется т.н. температурно-кинетическими кривыми Роллансона. Их вид зависит от состава сталей [1]. В рамках работы по построению кривых Роллансона для новой азотосодержащей стали аустенитного класса 05X22AG15N8M2Ф с ~0,45% N. В данной работе исследовали стойкость к МКК партии образцов листового проката этой стали после выдержек 10 и 100 ч при 300-800°C после закалки от 1100, 1150 и 1200°C (30 мин, вода). Прокатанный металл был получен из экспериментального заводского слитка.

Испытания образцов проводили по методу АМУ (ГОСТ 6032-2003), выдерживая их в течение 8 ч в кипящем растворе серной кислоты и серноокисной меди в присутствии стружки металлической меди. По окончании испытания для обнаружения характерных для МКК трещин проводили загиб образцов на угол 90°. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытания на стойкость к МКК стали 05X22AG15N8M2Ф в различных структурных состояниях (И, К – испытанные и контрольные образцы, соответственно; Д.т. - деформационные трещины; «-» отсутствие МКК или Д.т., «+» наличие МКК; ).

Температура нагрева под закалку, °С	Температура старения, °С	10 ч старение		100 ч старение	
		И (наличие МКК, вид поверхности)	К	И (наличие МКК, вид поверхности)	К
1100	300			-	-
	550			-	-
	600	-	-	+, осадки меди	-
	650			+, осадки меди	-
	700	+, осадки меди	-	-	-
	750	+, осадки меди	-	-	Д.т.
	800	-	-	-	Д.т.
1150	300			-	-
	550	-	-	-	-
	600	-	-	+, осадки меди	-
	650	+, осадки меди	-	+, осадки меди	-
	700	+, осадки меди	-	-	-
	750	+, осадки меди	-	-	-
1200	600	+, осадки меди	-	-	-
	650	+, осадки меди	-	+, осадки меди	-
	700	+, осадки меди	-	-	-
	750	+, осадки меди	-	-	Д.т.

Из таблицы видно, что с повышением температуры нагрева под закалку расширялся температурный интервал 10-ч старения, после которого образцы были подвержены МКК. Для старения в течение 100 ч характерно смещение интервала старения в область более низких температур, по сравнению со старением в течение 10 ч и сужение этого интервала для образцов, предварительно закаленных от 1150 и 1200°C. Примечательно, что во всех случаях МКК на отдельных участках поверхности испытанных образцов были обнаружены мелкие очаги язвенного поражения, сопровождавшегося осадками меди, что свидетельствует либо о дефиците хрома в этих участках, либо

об интенсивном растворении металла, с протеканием процессов обмена ионами между металлом образца и коррозионным раствором.

Ряд контрольных замеров количества феррита (с использованием ферритометра МВП-2М) на восьми образцах после различных температур закалки и старения, а также различного времени старения, показал что для них характерно наличие ферритной фазы, в количестве от 8 до 17%. Это может свидетельствовать и о значительной степени прерывистого распада аустенитного твердого раствора при старении, с образованием феррито-нитридных колоний, и о наличии в структуре наследственной неоднородности химического состава литого металла, которая не была устранена при гомогенизации слитка перед прокаткой.

В последнем случае возможно речь идет о наличии в стали промежуточного феррита, образовавшегося из сигма-фазы, которая может образовываться при кристаллизации как междендритный металл. Ранее для литой стали 05X22AG15H8M2Ф с 0,47% N было показано [2], что при нагревах свыше 900°C, например при 1100-1200°C сигма-фаза в такой стали превращается в феррит. Превращение происходит по сдвиговому механизму. Затем, с увеличением продолжительности нагрева под закалку, промежуточный феррит диффузионным путем превращается в аустенит.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о склонности исследованной партии листового металла к МКК, тем более высокой, чем выше температура нагрева под закалку, после старения в течение 10 ч. Меньшую склонность к МКК после 100 ч старения можно объяснить, по-видимому, коагуляцией частиц второй фазы. Также на основании полученных данных можно сделать предположение о структурной и химической неоднородности исследованной стали, которое предстоит проверить исследованиями микроструктуры, в т.ч. с применением микрорентгеноспектрального анализа.

1. В.П. Погодин, В.Л. Богоявленский, В.П. Сентюров. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющей сталей в водных средах. 1970 г.

2. М.В. Костина, С.О. Мурадян, М.С. Хадыев, А.А. Корнеев. Исследование влияния термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали // М., Металлы, №5, 2011, с. 33-48

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Костиной М.В.(ИМЕТ РАН) и зав. лабораторией коррозионных испытаний ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» к.т.н. И.Л. Хариной.

## **СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕНИЙ И РУТЕНИЙ**

**Елютин Е.С.**

*Россия, ФГУП «ВИАМ», urchin13@mail.ru*

Важную роль в решении задачи улучшения эксплуатационных характеристик газотурбинных двигателей (ГТД) выполняют монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС), из которых изготавливаются наиболее ответственные детали ГТД – турбинные лопатки. Поиск оптимального состава ЖНС для монокристалльного литья турбинных лопаток идет в направлении легирования дефицитными элементами рением и рутением при стремлении обеспечить фазовую стабильность за счет достижения сбалансированного суммарного содержания тугоплавких металлов.

При разработке нового монокристаллического ЖНС пятого поколения ВЖМ6 выбор композиции осуществлялся с помощью метода компьютерного конструирования [1]. Метод включает в себя как традиционные методы оценки фазовой стабильности (средний энергетический уровень d-орбиталей легирующих элементов  $\gamma$ -матрицы Md, индекс растворимости легирующих элементов в  $\gamma'$ -фазе SI, разность средних концентраций валентных электронов легирующих элементов сплава  $\Delta E$ ), так и расчет основных характеристик сплава с помощью регрессионных уравнений типа «состав-свойство», полученных путем анализа многочисленных данных.

Микроструктура монокристалла сплава в литом состоянии имеет дендритно-ячеистое строение (Рисунок 1). Она состоит из никелевого  $\gamma$ -твердого раствора, выделений  $\gamma'$ -фазы. В межосных участках частицы  $\gamma'$ -фазы в 3-5 раз крупнее, чем в осях дендритов. Также в межосных областях залегают выделения неравновесной эвтектики  $\gamma+\gamma'$ . Размерная и морфологическая неоднородность частиц  $\gamma'$ -фазы является прямым следствием дендритной ликвации легирующих элементов в процессе направленной кристаллизации. Особенно сильно развита дендритная ликвация в отношении

тугоплавких металлов – тантала, рения и вольфрама (График 1). Формирование окончательной микроструктуры ЖНС, обеспечивающей требуемый уровень механических свойств, происходит на стадии термической обработки.

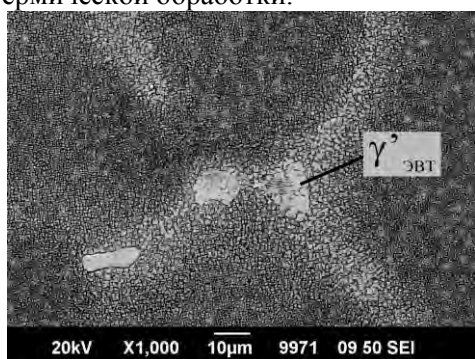


Рисунок 1. Микроструктура литого монокристалла сплава ВЖМ6, эвтектическая  $\gamma'$ -фаза в междендритном участке.

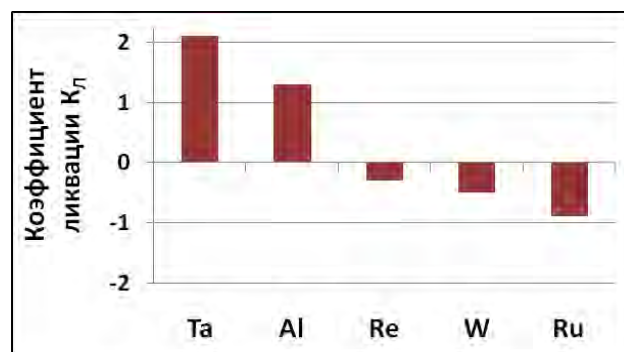


График 1. Коэффициенты ликвации легирующих элементов сплава ВЖМ6.

С помощью дифференциального термического анализа определены температуры полного растворения  $\gamma'$ -фазы в  $\gamma$ -твердом растворе  $T_{П.Р.}$ , солидуса  $T_S$  и ликвидуса  $T_L$ , с помощью которых разработан режим термообработки монокристаллического сплава ВЖМ6, включающий высокотемпературный гомогенизирующий отжиг, охлаждение с температуры гомогенизации с высокой скоростью и двухступенчатое старение. При гомогенизации произошло растворение неравновесных сегрегационных образований эвтектической  $\gamma'$ -фазы ( $\gamma'_{эвт}$ ) и устранение ликвационной неоднородности  $\gamma$ -твердого раствора дендритов и междендритных участков. Процессы двухступенчатого старения обеспечили формирование однородных и оптимальных по размеру (0,4-0,5 мкм) частиц упрочняющей  $\gamma'$ -фазы кубовидной формы и упорядоченное расположение их в матрице  $\gamma$ -твердого раствора (Рисунок 2).



График 2. Длительная прочность монокристаллических ЖНС при температуре испытаний 1100 °С: 1 – ВЖМ6; 2 – ВЖМ4; 3 – ЕРМ-102.

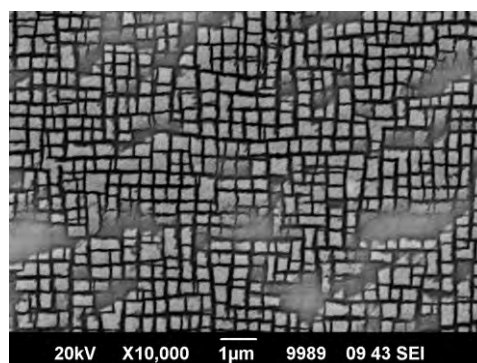


Рисунок 2. Микроструктура монокристалла сплава ВЖМ6 после термической обработки.

Результаты испытаний на длительную прочность свидетельствуют о преимуществе разработанного рений-рутениевого содержащего сплава ВЖМ6 при температуре 1100 °С перед известными сплавами четвертого поколения (ЕРМ-102, ВЖМ4), также легированным рением и рутением (График 2).

Указанное обстоятельство объясняется более высокой фазовой стабильностью сплава ВЖМ6 и подтверждается результатами микроскопических исследований структуры и фазового состава образцов сплавов, разрушенных в результате длительных высокотемпературных испытаний.

Автор выражает благодарность д.т.н. Н.В. Петрушину.

#### Литература

1. Каблов Н.В., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // В сб. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. - с.56 – 78.

## СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 45 ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ

Ионина А.В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, ani-vo@ya.ru

Электровзрывное легирование (ЭВЛ) осуществляется с целью модификации структурно-фазовых состояний и функциональных свойств поверхностных слоев металлов и сплавов. Инструментом воздействия на поверхность при ЭВЛ являются импульсные многофазные плазменные струи, формируемые из продуктов электрического взрыва проводников. Обработка поверхности проводится с ее оплавлением. Электронно-пучковая обработка (ЭПО) поверхности электровзрывного легирования металлов и сплавов позволяет усилить свойства поверхностных слоев. Целью настоящей работы явилось изучение поверхностных слоев стали 45 после электровзрывного боромеднения, бороалитирования и дополнительной ЭПО.

В качестве материала подложки использовали образцы стали в виде шайб толщиной 3 и диаметром 20 мм. Исходная структура стали была представлена зернами перлита пластинчатой морфологии и зернами структурно-свободного феррита.

ЭВЛ осуществляли на электровзрывной установке ЭВУ 60/10, имеющей энергозапас емкостного накопителя энергии до 60 кДж и частоту разрядного тока 10 кГц. Остаточное давление в технологической камере составляло 100 Па. Для формирования струи использовали алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм и массой 120 мг. На фольге размещали навеску порошка аморфного бора массой 60 мг. Выбранный режим обработки обеспечивал на облучаемой поверхности поглощаемую плотность мощности  $q = 4,7$  ГВт/м<sup>2</sup> и давление в ударно-сжатом слое вблизи поверхности  $p = 11,2$  МПа. Электровзрывное боромеднение стали 45 проводили в режиме, который обеспечивал поглощаемую плотность мощности  $q_p = 8,6$  ГВт/м<sup>2</sup>, достаточную для оплавления и легирования поверхности без выплеска расплава. Взрываема медная фольга имела толщину 20 мкм и массу 35 мг. В области взрыва размещали навеску порошка аморфного бора массой 20 мг.

ЭПО поверхности легирования осуществляли на лабораторной установке СОЛО Института сильноточной электроники СО РАН. В настоящей работе на основании предварительных исследований были выбраны два режима ЭПО стали 45 после электровзрывного бороалитирования:  $E_S = 20$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau = 50$  мкс,  $N = 10$ ,  $E_S = 25$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс,  $N = 10$ . ЭПО поверхности электровзрывного боромеднения стали 45 осуществляли на установке «СОЛО» при следующих основных параметрах облучения: поглощаемая плотность мощности пучка электронов  $q_e = 2,0, 2,5$  и  $3,0$  ГВт/м<sup>2</sup>; длительность импульсов  $\tau = 100$  и  $200$  мкс; частота их следования  $f = 0,3$  Гц; число импульсов  $N = 5$  и  $10$ . Обработку осуществляли при давлении рабочего газа аргона в вакуумной камере 0,02 Па.

Исследования структуры и фазового состава поверхностных слоев стали после обработки проводили методами сканирующей, дифракционной электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Сканирующая электронная микроскопия показала, что электровзрывное бороалитирование и боромеднение сопровождается формированием на поверхности несплошного покрытия с высокоразвитым рельефом. Покрытие образовано конденсированными частицами, располагающимися в тылу струи и оседающими на поверхности уже после ее кристаллизации. Видны деформированные капли, образовавшиеся при разрушении фольги, и шарообразные частицы с размерами от 1 до 10 мкм, которые могли образоваться в результате взаимодействия продуктов взрыва фольги с частицами порошковой навески бора. Размер деформированных капель достигает нескольких десятков микрометров. Хорошо различима сетка микротрещин, пронизывающая как частицы покрытия, так и поверхность зоны легирования. Последующая ЭПО приводит к выглаживанию поверхности образцов. Вместе с тем сохраняются отдельно расположенные островки с высокоразвитым рельефом, сформированным при ЭВЛ, по-видимому, частицами бора. Их количество и размеры меньше после обработки по режиму 2. Релаксация термических напряжений, возникающих в поверхностном слое стали в результате высоких скоростей нагрева и охлаждения при ЭПО, приводит к сохранению сетки микротрещин.

Детальный анализ структуры поверхности электровзрывного бороалитирования и ЭПО выявил элементы тонкой структуры, формирующейся в результате ЭПО. А именно: декорирование границ зерен частицами вторых фаз (рис. 1, а). Размеры данных частиц изменяются в пределах от 250 до 500 нм. Включения второй фазы обнаруживаются и в объеме зерен (рис. 1, б). В этом случае размеры частиц изменяются в пределах 150-170 нм.

Электровзрывное боромеднение и последующая ЭПО приводит к формированию на поверхности структуры дендритной и ячеистой кристаллизации (рис. 2). При  $q_e = 2,0$  и  $2,5$  ГВт/м<sup>2</sup> и  $\tau = 100$  и  $200$



мкс количество зерен с дендритной кристаллизацией заметно больше, чем с ячеистой, а при  $q_e = 3,0$  ГВт/м<sup>2</sup> формируется только структура дендритной кристаллизации.

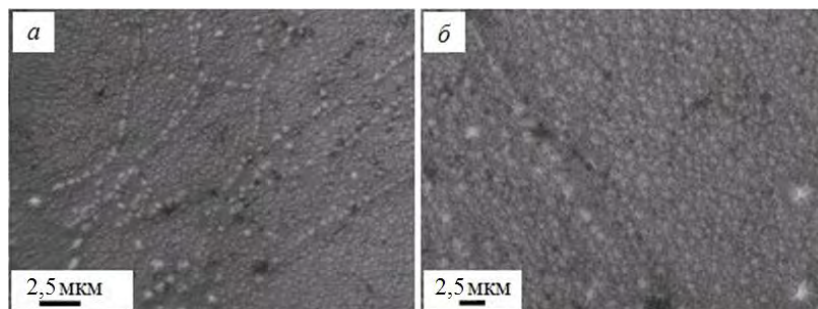
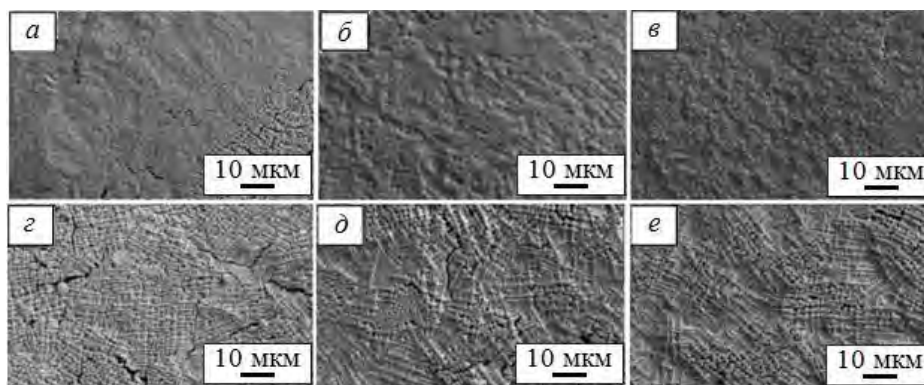


Рисунок 1 – Сканирующая электронная микроскопия поверхности образца стали 45 после электровзрывного бороалитирования и последующей электронно-пучковой обработки

С ростом  $q_e$  и  $\tau$  среднее расстояние  $\lambda_l$  между ячейками и осями первого порядка дендритов и средний диаметр зерен  $D$  увеличиваются в 1,5–2,0 раза. При  $q_e = 2,0, 2,5$  и  $3,0$  ГВт/м<sup>2</sup> и  $\tau = 100$  мкс значения  $\lambda_l$  составляют 0,51, 0,66 и 1,00 мкм, а  $D$  – 5,8, 9,0 и 10,7 мкм соответственно. При тех же  $q_e$  и  $\tau = 200$  мкс значения  $\lambda_l$  увеличиваются до 0,84, 1,18 и 1,50 мкм, а  $D$  – до 10,5, 12,8 и 13,5 мкм соответственно. С учетом ошибок измерений можно говорить о линейном характере этих зависимостей. Особенностью дендритов является то, что они имеют только слабо выраженные оси второго порядка, которые соприкасаются друг с другом.

Таким образом, ЭПО приводит к выравниванию рельефа поверхности стали 45 после электровзрывного боромеднения и бороалитирования. При увеличении длительности импульса и поглощаемой мощности ЭПО среднее расстояние  $\lambda_l$  между ячейками и осями первого порядка дендритов и средний диаметр зерен  $D$  увеличиваются в 1,5–2,0 раза. Детальный анализ структуры поверхности электровзрывного бороалитирования и ЭПО выявил декорирование границ зерен частицами вторых фаз.



$a - q_e = 2,0$  ГВт/м<sup>2</sup>, 100 мкс;  $b - 2,5$  ГВт/м<sup>2</sup>, 100 мкс;  $в - 3$  ГВт/м<sup>2</sup>, 100 мкс;  
 $г - q_e = 2,0$  ГВт/м<sup>2</sup>, 100 мкс;  $д - 2,5$  ГВт/м<sup>2</sup>, 100 мкс;  $е - 3$  ГВт/м<sup>2</sup>, 100 мкс  
 Рисунок 2 – Структура поверхности после электронно-пучковой обработки.  
 Сканирующая электронная микроскопия

Автор благодарит Будовских Евгения Александровича и Громова Виктора Евгеньевича за обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (гос. контракт № 14.740.11.0813) и грантами РФФИ (проекты № 11-02-91150-ГФЕН-а, № 11-02-12091-офи-м-2011 и № 11-08-98020-р\_сибирь\_а).

# ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ TiNi

Князев М.И.

Россия, ФГБОУ ВПО МАТИ им.К.Э. Циолковского, kniazevmk@bk.ru

Сплавы на основе TiNi (нитинол) относятся к классу функциональных материалов, чей комплекс физико-механических свойств является строго зависимым от химического и фазового состава. Исследования показали, что для соединения сплавов на основе TiNi перспективным является способ диффузионной сварки, позволяющий получать соединения с высоким уровнем механических свойств и характеристик эффекта запоминания формы и сверхупругости и структурой в зоне соединения аналогичной основному материалу. Влияние высокотемпературного воздействия на структуру и характеристики ЭЗФ и СУ сплавов на основе никелида титана практически не изучено.

В данной работе стояла задача изучить влияние высокотемпературной обработки в вакууме (в интервале температур от 700 до 1100 °С) на микроструктуру и функциональные свойства сплавов на основе TiNi. Исследования проводили на проволочных образцах (диаметром 1,8 – 2 мм) из сплавов на основе TiNi различного состава и полученных различными способами плавки.

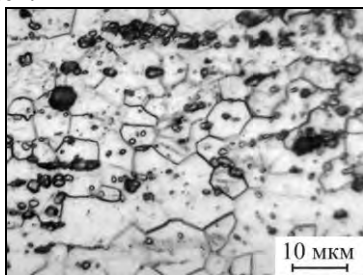
Исследования показывают, что причиной образования в структуре сплава интерметаллидной фазы Ti<sub>2</sub>Ni является кислород, который способствует образованию соединения Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O. По этой причине в сплавах с большим содержанием кислорода формируется и большая объемная доля частиц Ti<sub>2</sub>Ni (Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O). Увеличение объемной доли Ti<sub>2</sub>Ni приводит к обогащению матрицы сплава никелем и понижению температур мартенситного превращения.

На содержание кислорода в сплаве большое влияние оказывает метод получения слитка. Так сплав №1, полученный методом гарнисажной плавки с последующим вакуумно-дуговым переплавом, содержит кислорода 0,16 масс. %, что более чем в 10 раз превышает содержание кислорода в сплаве №2, полученного методом индукционной плавки. Поэтому объемная доля Ti<sub>2</sub>Ni в сплаве №1 изменяется в пределах от 10,5 до 15,5 %. Сплав №2 содержит от 3,5 до 5,5 % объемной доли Ti<sub>2</sub>Ni. (Рис.1)

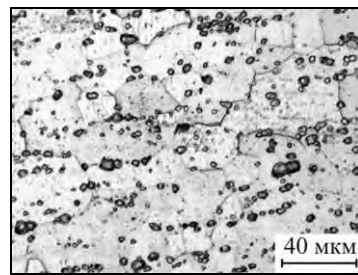
Отжиг образцов из сплавов на основе TiNi в течение одного часа в интервале температур от 700 до 1100 °С приводит к изменению параметров их структуры, в частности, размера зерна B2-фазы и объемной доли Ti<sub>2</sub>Ni. По характеру изменения размера зерна B2-фазы в результате термической обработки можно выделить две температурные области: низкотемпературную (ниже 900 °С) и высокотемпературную (выше 900 °С), в которых скорость роста зерна сильно различается.

На процессы преобразования структуры значительное влияние оказывает технология получения слитков. У образцов из сплава №1 при нагреве до 900 °С наблюдается небольшой рост зерна от 11 до 20 мкм, а в высокотемпературной области нагрева размер зерна увеличивается приблизительно в 4 раза по сравнению с исходным состоянием. Относительно небольшое изменение размера зерна при отжиге обусловлено высокой объемной долей частиц Ti<sub>2</sub>Ni, которые являются эффективным препятствием для перемещения межзеренных границ.

У образцов из сплава №2 в низкотемпературной области наблюдается более сильное изменение размера зерна (от 8 мкм до 40 мкм), а при нагреве выше 900 °С происходит скачкообразный рост зерна до 140 мкм. Существенное различие в характере роста зерен в сплаве №2 по сравнению с сплавом №1 связано с меньшей объемной долей частиц Ti<sub>2</sub>Ni и соответственно меньшим их влиянием на блокировку роста зерен. Влияние объемной доли частиц Ti<sub>2</sub>Ni на кинетику роста зерна B2-фазы может быть одним из факторов влияющих на процесс твердофазного соединения сплавов на основе TiNi, что требует дальнейшего подробного изучения. Установлено, что в сплавах, подвергнутых термической обработке при температурах выше и ниже температуры предполагаемой перитектической реакции (L+TiNi↔TiNi+Ti<sub>2</sub>Ni), объемная доля и размер частиц Ti<sub>2</sub>Ni в интервале от 900 до 1100 °С существенно не изменилась.



а



б



Рис. 1. Структура сплавов на основе TiNi после отжига 700 °С, 1 час (а, б) и 1100 °С, 1 час (в, г): а, б – сплав №1; в, г – сплав №2.

Изменение параметров структуры исследуемых сплавов, особенно объемной доли частиц  $Ti_2Ni$ , должно оказывать влияние на их функциональные свойства. Поскольку для управления характеристиками эффекта запоминания формы сплавы на основе TiNi подвергают старению, то часть образцов после отжига при 700 и 1100 °С были подвергнуты старению при температуре 500 °С в течении 1 часа.

Большее количество фазы  $Ti_2Ni$  в сплаве №1 приводит к тому, что после отжига при 700 °С и последующего старения температуры начала и конца восстановления формы образцов составили +14 и +17 °С, а для сплава №2 – +24 и +28 °С, соответственно. После отжига при 1100 °С у состаренных образцов из сплава №1 интервал температур восстановления формы практически не изменился и составил +15 ÷ +17 °С, а у образцов сплава №2 немного повысился до +26 ÷ +32 °С.

Как показали результаты испытаний на изгиб, в состаренном состоянии образцы из сплава №1 при нормальной температуре проявляют высокий комплекс сверхупругих свойств, а образцы из сплава №2 находятся в мартенситном состоянии и отличаются высокими характеристиками эффекта запоминания формы. У всех образцов, деформированных изгибом на 6 – 8 %, степень восстановления формы (равная отношению восстановленной деформации к наведенной) составляет 96 – 100 %.

Из вышесказанного можно сделать следующие заключения. Микроструктурные исследования показали, что при высокотемпературной обработке до 1100 °С, в сплавах на основе TiNi происходит уменьшение объемной доли и размера частиц фазы  $Ti_2Ni$  и увеличение размера зерна В2-фазы. При этом в зависимости от исходного содержания объемной доли  $Ti_2Ni$  эти процессы могут происходить с различной интенсивностью. Установлено, что функциональные свойства образцов из сплавов на основе TiNi подвергнутых высокотемпературной обработке до 1100 °С не ухудшаются и сплавы обладают высоким комплексом характеристик СУ и ЭЗФ. Установлена возможность применения технологий обработки полуфабрикатов из сплавов на основе TiNi основанных на высокотемпературном воздействии, таких как диффузионная сварка.

Автор выражает особую благодарность своим научным руководителям д.т.н. Шляпину С.Д. и к.т.н. Сенкевичу К.С.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ СМАЧИВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Когтенкова О.А.

Россия, г. Черноголовка, Институт физики твердого тела РАН, e-mail: koololga@issp.ac.ru

Получение материалов с ультрамелкозернистой структурой является одним из новых и перспективных путей улучшения их свойств. Большинство металлов и сплавов, применяемых в технике, имеют поликристаллическую структуру. Свойства поликристаллических материалов зависят от поведения и параметров внутренних границ раздела (границ зерен (ГЗ) и межфазных границ). Поэтому изучение процессов, происходящих на границах раздела в поликристаллах, является важной областью физики твердого тела. Но, несмотря на это, подробное исследование фазовых переходов на границах зерен было начато сравнительно недавно. К таким переходам можно отнести фазовый переход смачивания. Он может наблюдаться в двух- и многокомпонентных системах. В результате такого фазового перехода граница зерен заменяется прослойкой зернограничной фазы. Условием реализации фазового перехода смачивания жидкой фазой является то, что при повышении температуры энергия границы зерен  $\Sigma_{GB}$  оказывается выше энергии двух границ раздела твердой и



жидкой фаз. В этом случае граница зерен в равновесном контакте с жидкой фазой становится неустойчивой и заменяется на слой жидкой фазы, который проникает между зернами, разделяя их. Такие фазовые переходы смачивания наблюдали в системах Al–Sn, Zn–Sn, Cu–In, Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg [1–4]. Необходимо отметить, что образование зернограничных прослоек может происходить и в случае двух твердых фаз. При этом переход от неполного смачивания твердой фазой к полному может происходить как с повышением, так и с понижением температуры [5].

Формирование тонких прослоек другой фазы на границах зерен и в тройных стыках в мелкокристаллических и нанокристаллических материалах может привести к кардинальным изменениям свойств сплавов, поскольку свойства наноструктурных материалов критически зависят от поведения и параметров внутренних границ раздела, объемная доля которых существенно возрастает по сравнению с крупнокристаллическими поликристаллами. Поэтому объектами наших исследований были выбраны крупнокристаллические и мелкокристаллические сплавы, полученные одним из методов интенсивной пластической деформации – кручением под высоким давлением (КВД).

При низких температурах в области линии объемного сольвуса в системе Al–Zn были изучены зернограничные фазовые переходы твердофазного смачивания в крупно- и мелкокристаллических поликристаллах с различным содержанием второго компонента с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Переход от неполного смачивания твердой фазой к полному в системе Al–Zn происходит при понижении температуры, в отличие от жидкофазного смачивания, которое происходит с повышением температуры [3]. Были определены минимальная и максимальная температуры зернограничного фазового перехода твердофазного смачивания и построены коноды на фазовой диаграмме Al–Zn. Первая конода соответствует  $T_{wsAl\ 0\%} = 205 \pm 5\ ^\circ\text{C}$ . Выше этой линии ГЗ (Al)/(Al) лишь частично смочены твердой фазой (Zn). Т.е. на границах можно наблюдать прерывистые выделения фазы (Zn). Ниже этой линии появляются первые, полностью смоченные твердой фазой (Zn) ГЗ (Al)/(Al). Вторая конода соответствует  $T_{wsAl\ 100\%} = 125 \pm 10\ ^\circ\text{C}$ . Ниже этой коноды  $T_{wsAl\ 100\%} = 125 \pm 10\ ^\circ\text{C}$  все ГЗ (Al)/(Al) были полностью смочены твердой фазой (Zn). Однако коноды зернограничного смачивания не заканчиваются в точке пересечения с линией объемного сольвуса, они имеют продолжение в однофазной области фазовой диаграммы в виде линии зернограничного сольвуса. В этом случае между линиями объемного и зернограничного сольвусов на границах зерен могут присутствовать тонкие прослойки другой фазы, устойчивой на границе, но неустойчивой в объеме (рис. 1). Полученные данные по дифференциальной сканирующей калориметрии позволили построить линию зернограничного сольвуса на объемной фазовой диаграмме Al–Zn (рис. 2).

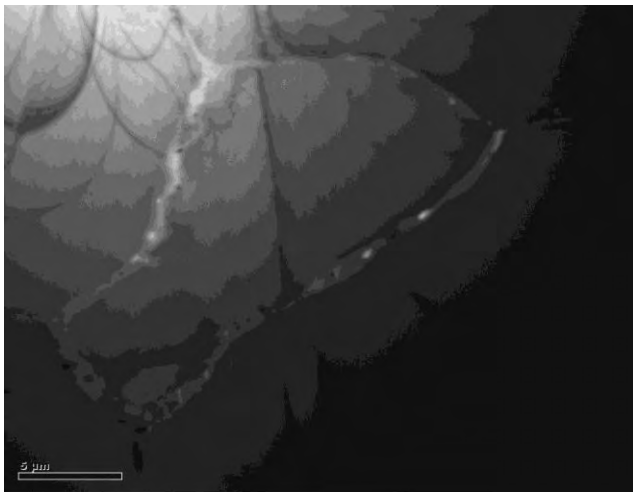


Рис. 1. Микроструктура сплава Al–20 масс.% Zn при  $T = 300\ ^\circ\text{C}$ , деформированного кручением под высоким давлением.

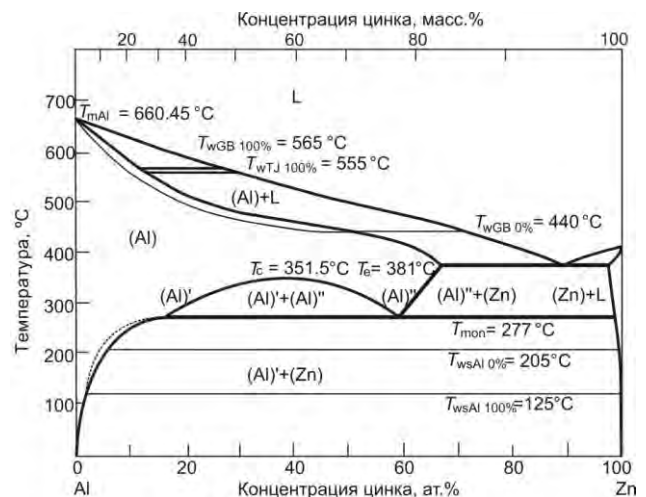


Рис. 2. Фазовая диаграмма Al–Zn с конодами фазовых переходов смачивания.

Автор выражает благодарность научному руководителю Страумалу Б.Б. и научному консультанту Протасовой С.Г.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-3748.2011.8)

1. Straumal, O. Kogtenkova, P. Zieba. Acta. Mater. 56 (2008) 925–933
2. B. Straumal, R. Valiev, O. Kogtenkova, P. Zieba, T. Czeppe, E. Bielanska, M. Faryna. Acta Mater. 56 (2008) 6123–6131

3. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, S.G. Protasova, B. Baretzky. Phil. Mag. Lett. 87 (2007) 423–430
4. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. – М.: Наука. (2003) 170, 181.
5. A. Basu, J.D. Majumdar, S.M. Shariff, G.Sundararajan, J, Chakraborty, I. Manna, Scripta Mater. 56 (2007) 887–890.

## ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-Nb-Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Конопацкий А. С.

Россия, НИТУ МИСиС Москва, [ankonopatsky@gmail.com](mailto:ankonopatsky@gmail.com)

В настоящее время является актуальной проблема получения материала для создания медицинских костных имплантов. Большой интерес в этой области представляют сверхупругие сплавы на основе системы Ti-Nb-Zr, обладающие низким модулем Юнга.

Большое влияние на функциональные свойства сплава оказывают состав и равномерность распределения элементов в исходной заготовке, на что в свою очередь влияет способ получения сплава. Таким образом, целью данной работы является анализ влияния используемой технологии получения сплава Ti-Nb-Zr на его состав и равномерность распределения элементов.

Сплав номинального состава Ti-22Nb-6Zr (ат.%) был получен методом вакуумно-дугового переплава с расходным электродом (Ti+Nb+Zr), после чего он был подвергнут горячей ковке и переплавлен вторично.

Проведен микрорентгеноспектральный анализ нижнего и верхнего сечений слитка. Установлено, что слиток в целом однороден, как показано на рис. 1, а отклонение от номинального состава наблюдается только для ниобия и не превышает 2 ат.%.

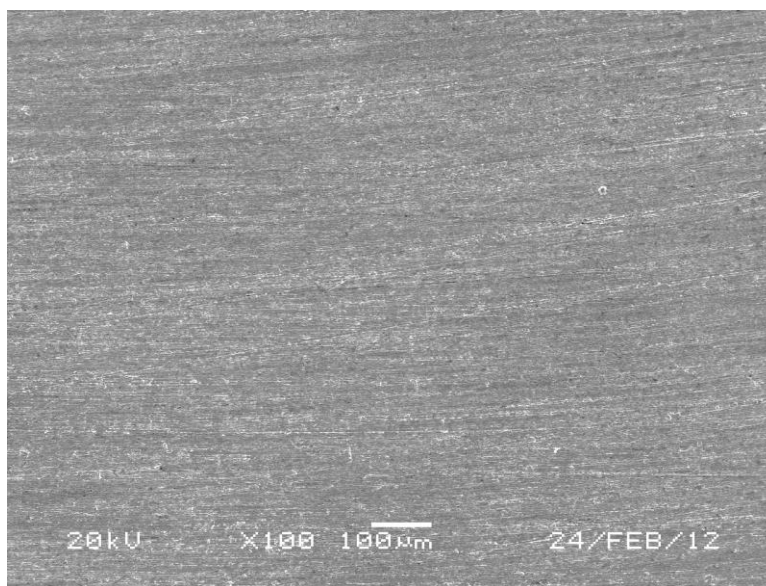


Рисунок 1 - Результаты микрорентгеноспектрального анализа нижнего сечения слитка

Таким образом, выбранная технология обеспечивает получение однородного сплава заданного состава.

Работа выполнена в рамках госконтракта № 16.740.11.0014 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, под руководством профессора, д.т.н. Филонова М.Р.

Автор выражает благодарность научному руководителю – профессору, д.т.н. М.Р. Филонову и консультанту – аспиранту Ю.С. Жуковой.

## ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ ТРИП – СТАЛИ

Кораблева С.А.

Россия. ИМЕТ РАН, korabsa@gmail.com

Низколегированные многофазные трип – стали с легирующими элементами Fe – Si – Mn – Al, наряду с двухфазными сталями, используются в конструкциях кузова автомобилей для смягчения последствий прямых столкновений, так как поглощают большую энергию удара за счет трип – эффекта. Некоторые литературные данные по механическим и усталостным характеристикам этих сталей приведены в [1]. В настоящей работе исследовали механические свойства при статическом растяжении и циклическом деформировании (повторное растяжение) образцов из тонколистового проката стали TRIP 700. Химический состав исследованной стали представлен в таблице 1. Структура стали TRIP 700 состоит из феррита, бейнита и остаточного аустенита. Механические свойства при статическом растяжении и в условиях циклического деформирования определяли на одних и тех же плоских образцах с размером рабочей части 20x7x1,2 мм. Испытания на статическое растяжение проводились на механической 10 тонной машине Инстрон 3380, а испытания на усталость на 10 тонной сервогидравлической машине Инстрон 8801 с частотой 40 Гц в условиях повторного растяжения при асимметрии цикла  $R = 0,1$ . Были получены следующие механические свойства:  $\sigma_{0,2} = 465$  МПа,  $\sigma_b = 789$  МПа,  $\delta = 36,2\%$ . Кривая усталости трип – стали TRIP 700 представлена на рис. 1.

Таблица 1

Химический состав трип – стали TRIP 700

сталь	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	N
TRIP700	0,177	0,32	1,54	0,075	0,007	0,02	0,03	0,02	-	1,35	н.д.



Рис. 1. Кривая усталости стали TRIP 700

Предел выносливости  $\sigma_R$  на базе  $10^7$  циклов составляет 530 МПа, а отношение  $\sigma_R / \sigma_b = 0,67$ , что является высоким значением для конструкционных сталей.

На рис. 2 представлены фрактографические картины усталостного разрушения трип – стали. Общий вид поверхности разрушения трип – стали с указанием основных зон распространения усталостной трещины представлен на рис. 2, а. На стадии зарождения и стабильного роста трещины наблюдается вязкий волокнистый излом с направлением роста трещины вдоль небольших гребней (рис. 2, б, в). На стадии ускоренного роста трещины на фоне вязкого разрушения наблюдаются мелкие вторичные трещины, расположенные поперек направления распространения основной трещины (рис. 2, г, д). Статический долом носит вязкий ямочный характер (рис. 2, е).

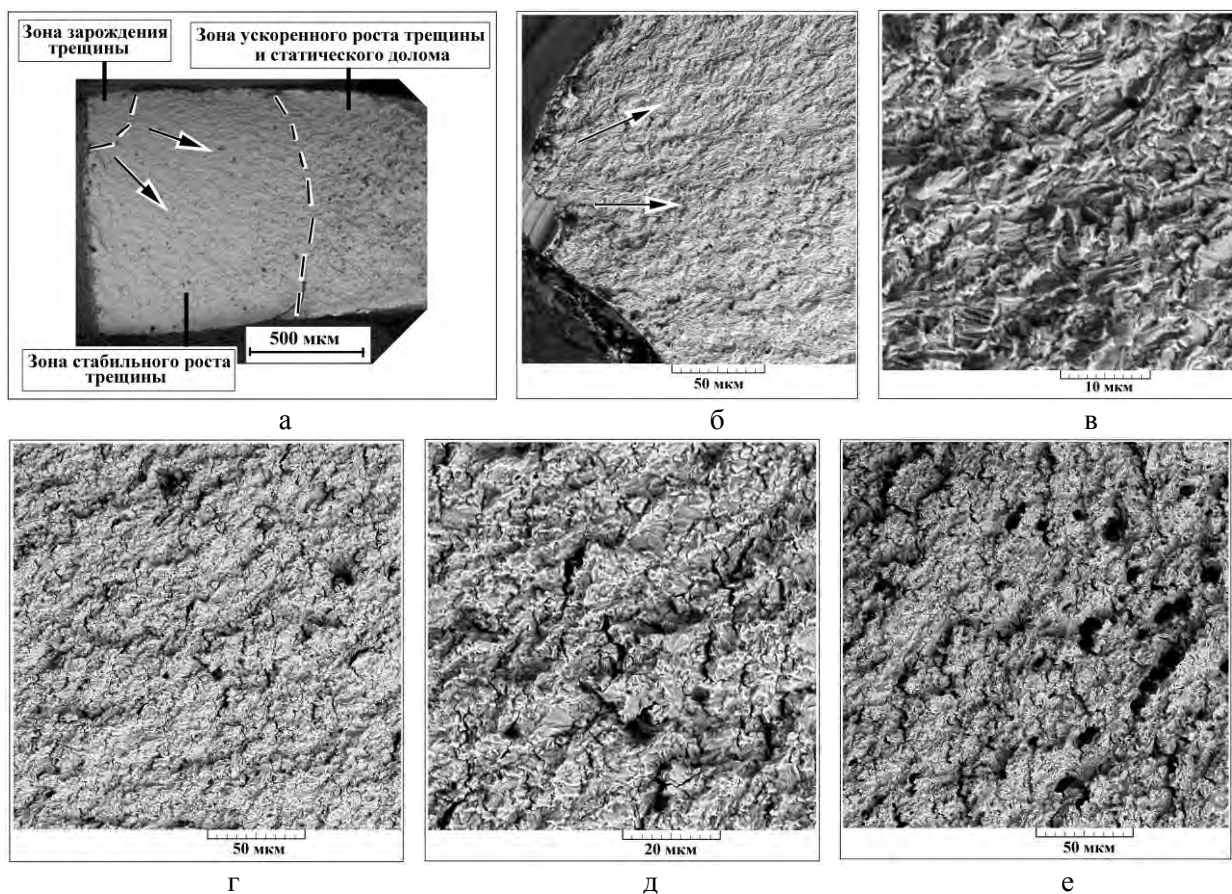


Рис. 2. Фрактография усталостного разрушения образца из трип – стали при  $\sigma = 540$  МПа.

Литература. 1. В.Ф. Терентьев, С.А. Кораблева. Сопротивление усталости высокопластичных TRIP – и TWIP – сталей (обзор) // Деформация и разрушение материалов, 2012, № 2, с. 2 – 8.

Работа выполнена под руководством д.т.н., профессора В.Ф. Терентьева, которому автор выражает благодарность. Автор также благодарит С.В. Ящука за предоставленный материал для исследования и Н.В. Петракову за помощь в проведении фрактографических исследований.

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СЛОИСТЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-ИНТЕРМЕТАЛЛИД, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ПЕЧНОГО СИНТЕЗА

Краснов Е.И.

*Россия, Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»), jen\_nov@mail.ru*

В настоящее время разработчикам авиационной, космической и других видов техники требуются защитные материалы, обладающие низкой плотностью и высокими ударостойкими характеристиками с повышенным сопротивлением тыльным сколам.

Одним из эффективных путей создания подобного класса материалов является разработка многослойных слоистых металлических композиционных материалов (МКМ), сочетающих в себе высокопрочные слои интерметаллида и ударновязкие слои металла, которые реализуются непосредственно в процессе взаимодействия слоев реагирующих компонентов. Слои металла образуют ударновязкие преграды, обеспечивающие сопротивление тыльным сколам интерметаллидных слоев и перераспределение распространения трещин в материале. Одним из таких материалов является многослойный слоистый МКМ с чередующимися ударновязкими слоями Ti и высокопрочными слоями интерметаллида  $TiAl_3$ , обладающим низкой плотностью и высоким модулем упругости.

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» ведутся исследования по разработке технологии изготовления слоистого МКМ системы «Ti-TiAl<sub>3</sub>» методом печного синтеза, использующий управляемую экзотермическую реакцию.

Выражение благодарность: Научному руководителю диссертационной работы Берлину А.А., консультанту по научной работе Штейнбергу А.С., руководителю работы Шавневу А.А.

## ВЛИЯНИЕ ТОПОГРАФИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НА СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПРОВОЛОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ НИТИНОЛА СОСТАВА 50,8 %

Леонова Ю.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, [stakpr@mail.ru](mailto:stakpr@mail.ru)

**Введение** Сплавы с эффектом памяти формы представляют типичный пример нового материала. Использование некоторых анизотропных свойств этих сплавов позволяет создать компактные и автоматизированные машины, имеющие недостижимые ранее характеристики. Можно ожидать, что сплавы с эффектом памяти формы как наиболее перспективные материалы в будущем найдут широкое применение на практике.

В данной работе проведены исследования влияния топографической структуры поверхности на статические свойства TiNi.

**Материалы и методики** Объектом исследования была проволока диаметром 290 мкм. Исследуемые образцы с длиной рабочей части 29 мм испытывали на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов.

Фрактографические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO-430i.

**Результаты и их обсуждение** В исходном состоянии на поверхности проволоки имеется бороздчатый рельеф, направленный по оси волочения, присутствуют вмятины плоской формы и дефекты в виде ямок. Ямки, образовавшиеся очевидно в результате вдавливания в поверхность проволоки при волочении твердых частиц, являются наиболее глубокими дефектами. Для проволоки с обработанной наждачной бумагой поверхностью кроме бороздок от абразива в направлении обработки также присутствуют дефекты в виде ямок. Ямки имеют несколько большую ширину и глубину чем бороздки, но разница в размерах меньше чем после волочения. Их появление видимо вызвано вдавливанием в металл наиболее крупных абразивных частиц. С уменьшением зернистости наждачной бумаги крупные дефекты ямочного типа пропадают. Так как бороздки, имеющиеся на поверхности проволоки после волочения и наждачной бумаги, направлены вдоль оси проволоки, то в поперечном сечении образцов они будут иметь тот же вид, что и дефекты ямочного типа. Таким образом, для всех рассматриваемых состояний поверхности проволоки в качестве характеристических дефектов можно принять дефекты ямочного типа. Для количественного описания величины поверхностных микродефектов удобно использовать безразмерную величину  $R/d$ , где  $R$ - максимальный размер характеристических поверхностных микродефектов, а  $d$ - диаметр образца.

Статические свойства нитинола после механической обработки наждачными бумагами различной зернистости представлены в таблице 1

Таблица 1

R/d	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{фт}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	Фаз.пл, %	$\psi$ , %
0,004	584±5	591±6	1683±5	12,2±0,2	5,2±0,2	52±1
0,009	571±3	584±3	1675±6	11,8±0,2	5,1±0,1	51±1
0,017	563±2	572±4	1647±7	10,9±0,2	4,9±0,2	47±1
0,024	558±4	564±6	1635±5	10,5±0,2	4,9±0,2	45±1

С улучшением качества поверхности прочностные характеристики улучшаются ( $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_{фт}$ ,  $\sigma_B$ ) на 5; 5 и 3 % соответственно, а характеристика пластичности  $\psi$  увеличивается на 16 %. Критическая величина относительной глубины максимальных поверхностных микродефектов  $R/d$ , после которой дальнейшее уменьшение величины дефектов уже не вызывает заметного улучшения механических свойств составляет около 0,007.

На рисунке 1 представлены данные, полученные после фрактографических исследований образца после механической обработки  $R/d=0,009$  из никелида титана после их испытаний на растяжение.

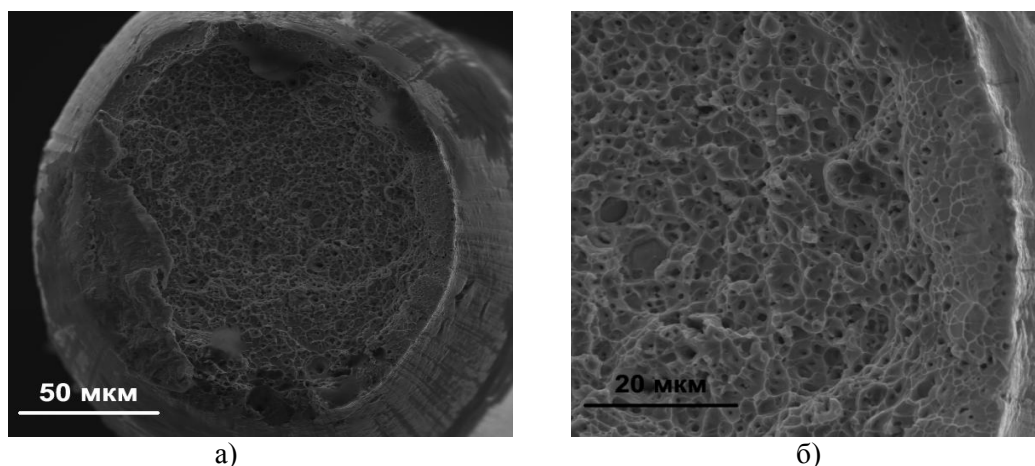


Рисунок 1. Общий вид

Зарождение трещины в проволочных образцах при растяжении происходит в глубинных внутренних слоях проволоки, а затем распространяется к поверхности образцов.

Исследуемые образцы разрушались с образованием шейки. Поверхность разрушения была ориентирована практически перпендикулярно оси растяжения, и она представляет собой совокупность разновеликих самоподобных пор («чашек») вязкого излома. Механическая обработка практически не оказывает влияние на характер разрушения. В то же время, картина поверхности разрушения приповерхностных слоев отличается от таковой для внутренних слоев визуально более сложным и направленным характером рельефа, а так же тем, что число «чашек» больше, а их размеры заметно меньше. Разброс размеров чашек для излома внутренних слоев примерно в 2 раза больше, чем для излома приповерхностных слоев. Различия в изломах внутренних и приповерхностных слоев образцов свидетельствуют о том, что процессы структурной самоорганизации на этапе распространения магистральной поперечной трещины протекали в них по-разному.

**Выводы** Критическая величина относительной глубины максимальных поверхностных микродефектов  $R/d$ , после которой дальнейшее уменьшение величины дефектов уже не вызывает заметного улучшения механических свойств составляет около  $0,005...0,007$ . Величина может быть принята в качестве оценочного значения глубины зоны эффективного протекания приповерхностных процессов в материалах никелида титана. С практической точки зрения существование данного критического значения  $R/d$  означает, что улучшать качество поверхности при обработке целесообразно только до достижения этого значения, а дальнейшие затраты на финишную обработку могут быть неоптимальны.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. А.Г. Колмакову.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-5 и программы ОХНМ РАН ОХ-2.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ КОВАННОЙ ЗАЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ 150ХНМ

Лукина Ю.А.

Россия, ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» E-mail: [termist@eztm.ru](mailto:termist@eztm.ru), [Juliet\\_L@list.ru](mailto:Juliet_L@list.ru)

На ОАО «ЭЗТМ» разработана и освоена технология производства кованных крупногабаритных (массой до 5 тн.) валков и бандажей из заэвтектоидной стали 150ХНМ, предназначенных для эксплуатации в качестве инструмента сортовых, рельсобалочных и универсально-балочных станков.

Комплекс высоких механических свойств (твердость, прочность, износостойкость) стали 150ХНМ во многом определяется ее структурой, которая формируется в результате термической обработки. На сегодняшний день на заводе принят следующий режим основной термической обработки: нормализации от температур нагрева  $1050^{\circ}\text{C}$ ,  $950^{\circ}\text{C}$  и высокий отпуск в интервале температур  $450-680^{\circ}\text{C}$ , в зависимости от необходимого уровня прочности и твердости. Результаты

механических свойств, после основной термической обработки, представлены на рисунке 1, соответствуют требованиям ТУ.

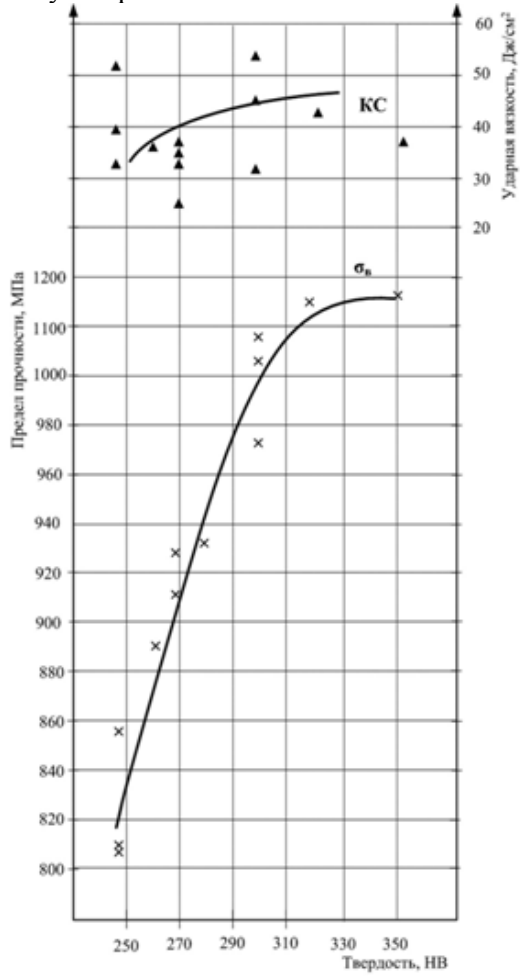


Рисунок 1

Механические свойства валкового инструмента из стали 150XHM после термической обработки – нормализация (1050<sup>0</sup>С) + нормализация (950<sup>0</sup>С) + отпуск в интервале температур 450-680<sup>0</sup>С

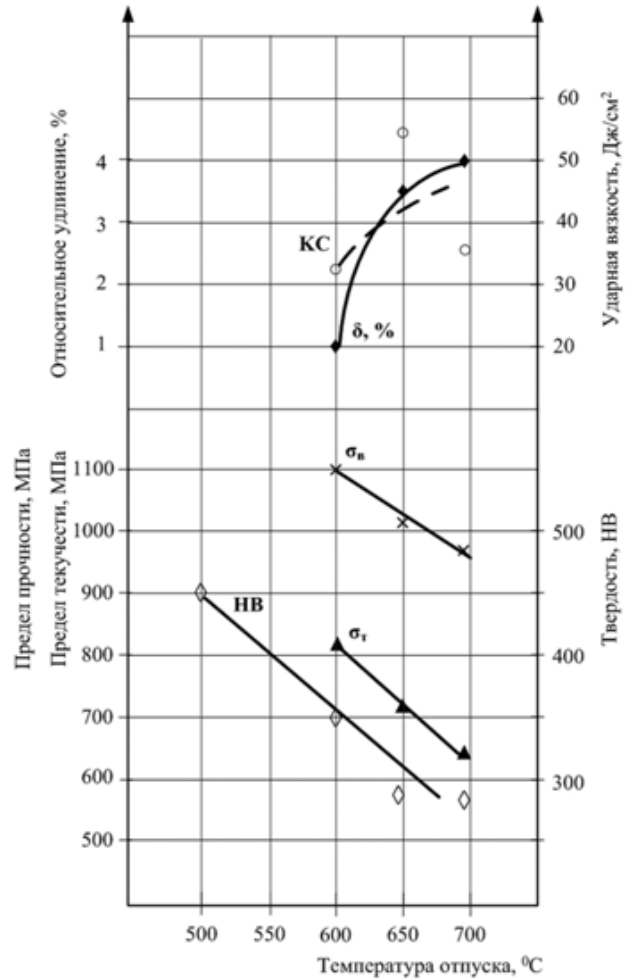


Рисунок 3

Механические свойства валкового инструмента из стали 150XHM после термической обработки – нормализация (1050<sup>0</sup>С) + закалка (900-1000<sup>0</sup>С) + отпуск в интервале температур 500-680<sup>0</sup>С

Микроструктура рабочего слоя валкового инструмента, на глубину 50 мм, из стали 150XHM

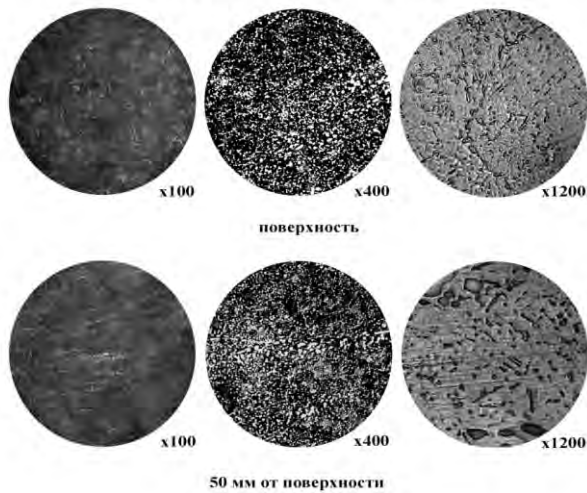


Рисунок 2

Микроструктура металла - сорбитообразный перлит + карбиды, расположенные по границам и в теле зерен имея глобулярную форму, карбидная сетка разорвана. Анализ выделения карбидной фазы рабочего слоя инструмента на глубину ~ 50 мм показал, что металл характеризуется относительно равномерным распределением карбидов – рисунок 2.

Партии валкового инструмента из стали 150ХНМ прошли испытания в промышленных условиях на заводах России, отмечена целесообразность его применения, характеризующегося более высокой стойкостью - превышающей среднюю межремонтную стойкость до 3,6-30,0%.

С целью повышения уровня механических свойств стали 150ХНМ, проведены серии режимов термических обработок в лабораторных и производственных условиях завода. Результаты исследований позволили разработать новый режим основной термической обработки, состоящий из нормализации от температуры 1050<sup>0</sup>С, закалки от температуры в интервале 900-1000<sup>0</sup>С с охлаждением в масле и отпуска в интервале температур 500-680<sup>0</sup>С с охлаждением на воздухе.

Применение нового режима термообработки весьма эффективно, т.к. повышается уровень механических свойств - твердости, прочности, вязкости (рисунок 3), значительно повышается теплостойкость стали, обеспечивающие повышенную работоспособность и износостойкость валкового инструмента.

Повышение механических свойств стали обеспечивается, вероятнее всего, благодаря выделению вторичных карбидов в виде мелкодисперсных частиц в теле зерен тем самым упрочняя твердый раствор в результате применения закалки.

#### **Вывод:**

Применение различных вариантов термической обработки позволяет получать высокий уровень механических свойств, повысить теплостойкость стали, обеспечивающие получение высокопроизводительного кованого валкового инструмента из стали 150ХНМ.

Выражается особая благодарность за помощь в проведении исследовательских работ, испытании валкового инструмента и подготовке данной статьи, научным руководителям – Степанову Андрею Васильевичу (к.т.н., технический директор ОАО «ЭЗТМ»), Боброву Евгению Николаевичу (зам. технического директора ОАО «ЭЗТМ») и Доронину Игорю Владимировичу (профессор кафедры металлургии ЭПИ «МИСиС»)!

## **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКА СТАРЕНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Y-Gd-Sm**

**Лукьянова Е.А.**

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

**Введение** Работа является продолжением начатого исследования, в котором ранее рассматривалось влияние самария, который может присутствовать в качестве примеси в промышленном магниевом сплаве ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr, на растворимость иттрия и гадолиния в твердом магнии [1]. Целью настоящего исследования было изучение фазовых равновесия системы Mg-Y-Gd-Sm с участием совместно жидкой фазы и магниевого твердого раствора, и определение состава твердых фаз, находящихся в равновесии с магниевым твердым раствором. Кроме того в данной системе исследован распад пересыщенного магниевое твердого раствора в процессе.

**Материалы и методы исследования** Для определения фазовых равновесий были выплавлены сплавы с различным содержанием иттрия (до 5%), гадолиния (до 5%) и самария (до 8%) (% масс.). Образцы подвергались последовательно изотермическим отжигам при 500, 400 и 300<sup>0</sup>С в течение 24, 50 и 100 ч соответственно. Идентификации фаз проводилась методами микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе LEO-430i с системой энергодисперсионного локального рентгеновского анализатора LINK-ISIS-300 и рентгенофазового анализа на установке ULTIMA IV фирмы Rigaku в Cu-K $\alpha$  излучении. Также использовался дифференциальный термический анализ.

Для изучения кинетики старения было выбрано четыре сплава по следующему принципу: 1 – сплав с содержанием иттрия и гадолиния, соответствующим содержанию иттрия и гадолиния в сплаве ИМВ7-1; 2 – сплав с содержанием иттрия и гадолиния, соответствующим содержанию иттрия и гадолиния в сплаве ИМВ7-1 с 2% добавкой самария; 3,4 – сплавы с содержанием иттрия, гадолиния и самария, не превышающим суммарное содержание РЗМ в сплаве ИМВ7-1(до 10%). Составы сплавов выбирались с учетом ранее определенной совместной растворимости иттрия, гадолиния и самария в твердом магнии. Процесс распада пересыщенного твердого раствора редкоземельных металлов в магнии контролировался путем измерения твердости и удельного электросопротивления. Температура старения была 200<sup>0</sup>С продолжительностью до 128 ч.



**Результаты экспериментов и их обсуждение** На основании наблюдения микроструктуры было установлено, что в структуре помимо магниевого твердого раствора могут присутствовать фазы  $Mg_{24}(Y,Gd)_5$ , которую можно рассматривать как твердый раствор гадолиния в соединении  $Mg_{24}Y_5$  двойной системы Mg-Y[2], и  $Mg_{41}Sm_5$  соответствующей двойной системы Mg-Sm[3].

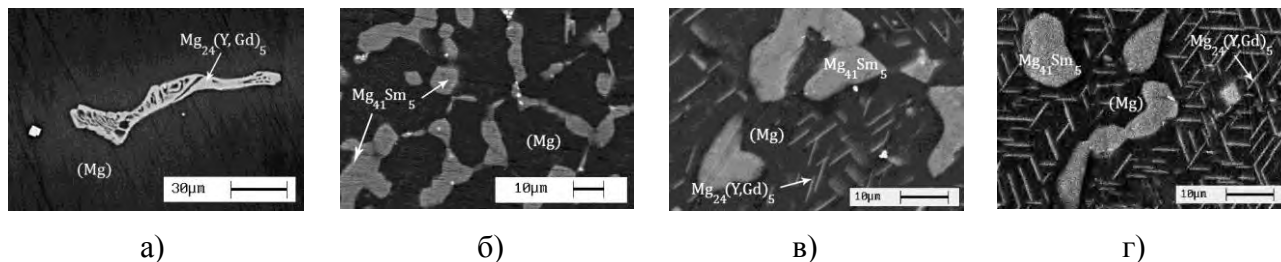


Рис.1. Микрофотографии сплавов системы Mg-Y-Gd-Sm, полученные во вторичных электронах: а – Mg-4,48%Y-5,37%Gd-8,06%Sm (медленная кристаллизация); б – Mg-4,84%Y-3,87%Gd-7,38%Sm (отжиг 500°C, 24 ч); в – Mg-4,55%Y-5,35%Gd-4,81%Sm (отжиг 400°C, 50 ч); г – Mg-4,62%Y-5,63%Gd-5,77%Sm (отжиг 300°C, 100 ч).

Структуры с этими фазами показаны на рис. 1а,б. Отжики при 400°C, затем при 300°C, после отжига при 500°C, приводят к распаду магниевого твердого раствора с выделением пластинчатых кристаллов богатых редкоземельными металлами фаз с симметрией третьего порядка (рис. 1 в,г). Такого рода распад магниевого твердого раствора характерен для сплавов магния с редкоземельными металлами иттриевой подгруппы, к которым принадлежат иттрий и гадолиний. В медленно охлажденных сплавах, так же как и в отожженных, сплавах установлена значительная растворимость иттрия и гадолиния в соединении  $Mg_{41}Sm_5$  и значительная растворимость самария в  $Mg_{24}(Y,Gd)_5$ .

Локальный спектральный анализ сплавов, содержащих наряду с магниевым твердым раствором одновременно фазы  $Mg_{41}Sm_5$  и  $Mg_{24}(Y,Gd)_5$ , позволил определить составы всех трех фаз, находящихся в равновесии при исследованных температурах. Однако состав фазы  $Mg_{24}(Y,Gd)_5$ , присутствующей в структуре сплавов в виде пластинчатых выделений в результате распада магниевого твердого раствора, определить не удалось из-за ее малых геометрических размеров.

Рентгенофазовый анализ показал, что помимо магниевого твердого раствора на дифрактограммах присутствуют рефлексы от обеих  $Mg_{24}(Y,Gd)_5$  и  $Mg_{41}Sm_5$  фаз.

Наличие в равновесии трех твердых фаз: (Mg),  $Mg_{24}(Y,Gd)_5$  и  $Mg_{41}Sm_5$  указывает на протекание в системе инвариантного четырехфазного превращения с их участием совместно с жидкой фазой. Температура превращения в изученной области концентраций установлена равной 536°C, и в соответствии с полученными результатами можно считать, что это превращение относится к переходному типу:  $Ж + Mg_{24}(Y,Gd)_5 = (Mg) + Mg_{41}Sm_5$ . Присутствие фазы  $Mg_{24}(Y,Gd)_5$  в сплавах после термического анализа, отмеченное выше, очевидно, обусловлено незавершенностью указанного инвариантного превращения.

При исследовании кинетики старения было установлено, что при старении происходит распад пересыщенного твердого раствора на основе магния, сопровождающийся упрочнением. С увеличением продолжительности выдержек удельное электросопротивление сплавов уменьшалось, свидетельствуя об обеднении магниевого твердого раствора редкоземельными металлами. Все кривые твердости имеют латентный период, в течение которого значение твердости меняется незначительно, что характерно для магниевых сплавов с элементами иттриевой подгруппы, при этом максимум твердости для всех сплавов соответствует выдержке около 64 ч.

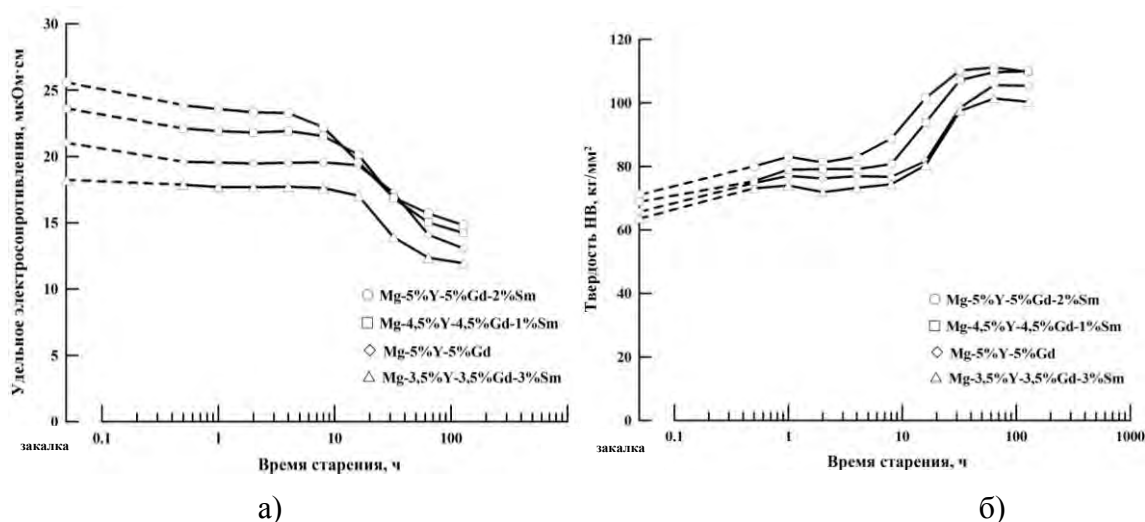


Рис.2. Изменение удельного электросопротивления (а) и твердости (б) сплавов системы Mg-Y-Gd-Sm в процессе старения при температуре 200°C.

Из представленных кривых видно, что добавка самария не изменяет характер кинетики распада пересыщенного магниевого твердого раствора.

#### Выводы

1. В изученной области концентраций в равновесии с магниевым твердым раствором в системе Mg-Y-Gd-Sm из твердых фаз находятся только фазы  $Mg_{41}Sm_5$  и  $Mg_{24}(Y,Gd)_5$  соответствующих двойной Mg-Sm и тройной Mg-Y-Gd систем сплавов. Установлена значительная растворимость иттрия и гадолиния в фазе  $Mg_{41}Sm_5$  и самария в фазе  $Mg_{24}(Y,Gd)_5$ .

2. Присутствие самария не изменяет характер кинетики распада магниевого твердого раствора в сплавах системы Mg-Y-Gd.

#### Список литературы

1. Е.А. Лукьянова. Влияние добавки самария на растворимость иттрия и гадолиния в твердом магнии// Сборник тезисов VIII российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, 15-18 ноября, С.457-458.

2. Gadolinium-Magnesium-Yttrium. Schmidt-Fetzer, R., Bochvar, N., Stroug, R. /Ternary Alloys. Eds. G. Effenberg, F. Aldinger and P. Rogl. Vol. 17. P.612-620.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1999. Т.3: в 2 кн. Кн. 1. С.322-324.

**Выражение благодарности** Автор выражает благодарность лаборатории № 18, Рохлину Л.Л., Добаткиной Т.В.

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ MoIr, MoRuIr, MoW

Манаков А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИИМЕТ РАН), m3ka@mail.ru

Цель работы – создание эмиттера для приборов обнаружения и идентификации азотистых оснований методом поверхностной ионизации.

При выборе материалов основное внимание было уделено тугоплавким металлам. Они обладают наибольшей работой выхода электрона, что обуславливает хорошие поверхностно-ионизационные свойства. В частности молибдену легированному иридием, рутением и вольфрамом.

Еще более эффективными в сравнении с чистыми металлами и сплавами являются их оксиды, обладающие большей работой выхода электрона.

Образцы сплавов были получены методом электро - дуговой плавки в вакууме. Исследована их структура, проведен химический анализ состава.

Окисление образцов проводилось в разряженной воздушной среде путем их косвенного нагрева в установке для термогравиметрического анализа ТАГ-24, производства фирмы СЕТАРАМ (Франция), в интервале температур от 20 до 1000° С/мин.

Предложены схемы окисления полученных сплавов в указанном диапазоне температур.

Окисление сплавов в разряженной атмосфере воздуха обеспечивает равномерный рост оксидной пленки смешанного состава, что позволяет разработать технологические приемы для обработки поверхности.

Изучение процесса окисления сплавов дает обнадеживающие результаты в отношении разработок технологических приемов подготовки поверхности эмиттеров для приборов обнаружения, работающих на принципе поверхностной ионизации.

Хочу выразить благодарность в поставке и проведении работы заведующему лабораторией №12 член.- корреспонденту Бурханову Геннадию Сергеевичу, в.н.с. к.т.н. Кореновскому Николаю Леонидовичу, с. н. с. Дементьеву Владимиру Аркадевичу.

## ЗАВИСИМОСТЬ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ СТАЛИ 10X10K3B2MФБР ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА

Мишнев Р.В.

Россия, ФГАОВ ВПО НИУ «БелГУ», [mishnev91@mail.ru](mailto:mishnev91@mail.ru)

В настоящее время жаропрочные мартенситные стали с 9-12% Сг являются перспективными материалами при производстве лопаток паровых турбин энергоблоков. Переход на сверхкритические параметры пара (повышение температуры пара до 650°C и давления до 30 МПа) требует разработки новых жаропрочных сталей, обладающих более высоким долговременным сопротивлением ползучести при температурах 600-650°C, при этом сохраняющих в пределах допустимой нормы другие механические свойства, таких как твердость, трещиностойкость, ударная вязкость и другие.

В данной работе проводилось детальное изучение влияния температуры отпуска на ударную вязкость стали 10X10K3B2MФБР. Модифицированный химический состав стали был разработан на основе широко используемой стали P92 путем добавления 3% кобальта и повышения содержания бора до 0,008%.

Сталь подвергалась закалке от  $T=1060^{\circ}\text{C}$  и отпуску при температурах 300-800°C, 3 ч. Были проведены механические испытания при комнатной температуре для определения зависимости ударной вязкости от температуры отпуска стали. Ударная вязкость KCV определялась на стандартных образцах с V –образный вырезом 2 мм, сечением 10×10 мм и длиной 55 мм.

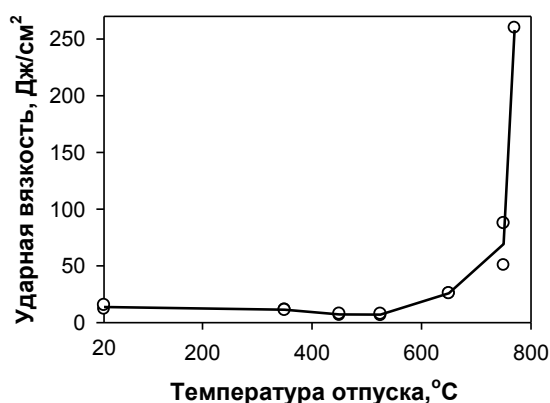


Рисунок 1 - График зависимости ударной вязкости стали 10X10K3B2MФБР от температуры отпуска

Из графика на рисунке 1 видно, что отпуск при температурах в интервале 350-525°C не даёт повышения ударной вязкости, а даже, наоборот, при температуре 525°C наблюдается ее уменьшение. Начиная с температуры отпуска 650°C, отмечается рост ударной вязкости до 30 Дж/см<sup>2</sup>. С температуры 750°C до температуры 770°C наблюдается скачок с 80 до 260 Дж/см<sup>2</sup>.

При исследовании границ ИАЗ после отпуска при температурах 750°C и 770°C было выявлено, что доля границы, занятая частицами при 750°C, составляет 87%, и частицы имеют вытянутую форму, а при 770°C этот параметр составляет около 55%, наблюдаемые частицы имеют более сферическую форму.

При анализе с помощью программы Thermo-Calc, которая позволяет рассчитывать фазовый состав заданного сплава при разных температурах, включая массовые и объемные доли фаз, а также концентрации в них элементов, было выявлено, что частицы вторых фаз  $M_{23}C_6$ , выделяющиеся по границам ИАЗ и мартенситных реек, имеют две различные модификации, с различным химическим составом. Увеличение доли карбидов  $M_{23}C_6(2)$  с повышенным содержанием бора при температуре  $770^\circ\text{C}$ , которые имеют сферическую форму, по сравнению с  $M_{23}C_6(1)$  обуславливает увеличение ударной вязкости с 80 до  $260 \text{ Дж/см}^2$ .

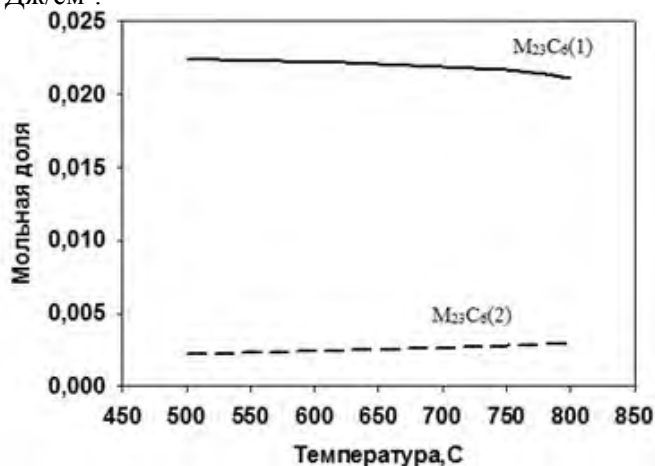


Рисунок 2 - График зависимости содержания карбидов  $M_{23}C_6$  различной модификации (с разным содержанием бора) от температуры отпуска

Таблица 1 - Химический состав для частиц  $M_{23}C_6$  различной модификации

Температура $M_{23}C_6(1)$	Кол-во моль	Cr	Fe	C	W	Co	Mo	B	V
750	2.0566 E-02	5.37292 E-01	1.74061 E-01	4.84915 E-02	1.35547 E-01	8.50135E -04	8.25066 E-02	7.42286 E-06	2.12445 E-02
770	2.0395 E-02	5.20087 E-01	1.87555 E-01	4.80793 E-02	1.51821 E-01	9.52339E -04	7.06581 E-02	1.03881 E-05	2.08371 E-02
Температура $M_{23}C_6(2)$	Кол-во моль	Cr	Fe	C	W	Co	Mo	B	V
750	2.7226 E-03	4.42217 E-01	5.05641 E-01	1.52244 E-02	1.75119 E-06	8.84319E -04	2.5151 3E-07	3.58686 E-02	1.62599 E-04
770	2.7664 E-03	4.30888 E-01	5.16761 E-01	1.60756 E-02	3.17731 E-06	1.01687E -03	4.2663 4E-07	3.50578 E-02	1.96749 E-04

Из графика на рисунке 2 и таблицы 1 видно, что с увеличением температуры отпуска увеличивается мольная доля карбидов  $M_{23}C_6$  с повышенным содержанием бора. При этом увеличение температуры отпуска приводит к уменьшению доли границ ИАЗ, занятых частицами. Можно предположить, что дополнительное легирование бором сдерживает трансформацию пленочного карбида в глобулярный. Это влияет на выбор температуры отпуска. Повышение температуры отпуска до  $770^\circ\text{C}$  приводит к повышению ударной вязкости до  $260 \text{ Дж/см}^2$ , что на 200 единиц превышает минимально допустимый предел ударной вязкости для данного класса сталей.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Дудовой Н.Р.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (г/к № П1188).

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОХРУПЧИВАНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В АМОРФНОМ МАГНИТНО-МЯГКОМ СПЛАВЕ 30КСР.**

**Могильников П.С.**

*Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет («МИСЦ»), pavel\_mog@mail.ru*

Оптимальные магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа, легированные кобальтом, получают после отжига, необходимых для гомогенизации аморфной фазы. Однако в результате отжига выше некоторой критической температуры  $T_f$  происходит вязко-хрупкий переход. Охрупчивание аморфных сплавов снижает возможности их использования после оптимальных (с точки зрения магнитных свойств) термообработок.

В данной работе изучались процессы охрупчивания и релаксации напряжений в сплаве на основе железа марки 30КСР ( $Fe_{49}Co_{31}Si_8B_{12}$ ) с целью выявления таких обработок, которые могли бы обеспечить достаточно высокий уровень магнитных свойств в изученном сплаве, не переводя его в хрупкое состояние. Кроме того, представляет не только познавательный, но и практический интерес выяснить, как температура вязко-хрупкого перехода зависит от времени выдержки при отжиге, что способствовало бы решению основной задачи – выявлению оптимального с точки зрения магнитных свойств режима термической обработки без перевода сплава в хрупкое состояние.

В результате проведенной работы были получены результаты, показывающие, как температура вязко-хрупкого перехода зависит от времени выдержки. Как и следовало ожидать, с увеличением времени выдержки температура  $T_f$  уменьшается. Температура  $T_{\sigma}$ , выше которой начинает проявляться релаксация внутренних напряжений, как и температура  $T_f$ , также уменьшается, однако первая из них изменяется заметно сильнее, чем вторая критическая температура.

На основе этих данных было проведено изучение влияния термических обработок на комплекс гистерезисных магнитных свойств изучаемого сплава. Выявлены режимы термообработок, которые обеспечивают весьма приемлимые значения этих свойств без перевода сплава в хрупкое состояние.

Автор выражает благодарность профессору Кекало И.Б. и доценту Шуваевой Е.А. за творческую помощь в выполнении работы.

## **ТЕКСТУРА И АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Y-Gd-Zr**

**Монина А.Н.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, anastasia\_mnn@mail.ru*

Методами количественного текстурного анализа исследована функция распределения ориентировок (ФРО) и ее влияние на анизотропию механических свойств горячепрессованного сплава ИМВ7-1 состава Mg-4,7%Y-4,6%Gd-0,3%Zr, отличающегося среди магниевых сплавов высокой прочностью при близких к комнатной и повышенных температурах. Исследование механических свойств сплава показало, что в горячепрессованном состоянии он обладает слабой анизотропией предела текучести и прочности в отличие от горячепрессованных магниевых сплавов большинства других систем. Кроме того, в горячепрессованном состоянии данного сплава, в отличие от магниевых сплавов, не содержащих редкоземельные металлы иттриевой подгруппы, предел текучести на сжатие оказался близким к пределу текучести на растяжение. В горячепрессованном сплаве ИМВ7-1 формируется рассеянная двухкомпонентная базисная + призматическая текстура, приводящая к малой анизотропии предела текучести. Выявленный тип текстуры в исследуемом сплаве объясняется особенностями протекания динамической рекристаллизации в процессе горячего прессования, в ходе которой образуются в большом количестве беспорядочно ориентированные рекристаллизованные зерна.

Автор выражает благодарность научному руководителю и.о. в.н.с. лаборатории кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН к.ф.-м.н. Серебряному В.Н. за постоянное внимание к результатам работы и полезные замечания.

# ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ОБЪЕМНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ

Мордовской П.Г.

Россия, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск, mordov@yandex.ru

Low-carbon steel 09G2S was subjected to equal channel angular pressing (ECAP) and subsequent annealing at 350 and 450°C. Ultrafinegrained and nanostructure was obtained without changes in cross-section after ECAP. Complex physico-mechanical properties of steel were investigated. The results show that it is possible to control the level of hardening by means of electromagnetic characteristics.

В последнее десятилетие большое внимание специалистов, занимающихся созданием и исследованием новых материалов, вызвали ультрамелкозернистые (УМЗ) и наноструктурные (НС) материалы, полученные интенсивной пластической деформацией (ИПД) равноканальным угловым прессованием (РКУП) [1]. Главное преимущество РКУП – это возможность накапливать большие и однородные деформации без изменения поперечного сечения заготовки при приложении достаточно малых энергозатрат. При РКУП происходят не только структурные изменения (фрагментирование и измельчение зерен, рост плотности дислокаций, образование большеугловых границ зерен и т.д.), но и значительные изменения физико-механических свойств.

**Цель исследования.** Исследование комплекса физико-механических свойств сталей в УМЗ и НС состояниях после РКУП и возможности контроля уровня их упрочнения по электромагнитным характеристикам.

**Материал и методика экспериментов.** В качестве материала для исследования была выбрана низкоуглеродистая сталь 09Г2С после холодного РКУП при 20°C; угол пересечения каналов 90°, число циклов прессования 2, маршрут Вс, т.е. после каждого цикла осуществляли поворот заготовки вокруг оси на 90°. Далее проводили низкотемпературный отжиг в течение 1 часа при 350 и 450°C. Химический состав стали 09Г2С определен на спектрометре «Foundry-master UVR WAS AG»(табл.1).

Таблица 1 Химический состав стали 09Г2С

Массовая доля, %											
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	V	Nb	Ti
0,09	0,64	1,26	0,007	<0,003	0,08	0,1	0,02	0,14	<0,002	0,01	0,013

Для испытаний на растяжение были изготовлены образцы типа I ГОСТ 1497-84, которые растягивали на машине UTS 20K при скорости деформирования 1 мм/мин и величине предельной нагрузки 10кН. Микротвердость и модуль Юнга определены на измерительной системе Fisherscope H100C Хур при нагрузке 1960 мН.

Коэрцитивную силу измеряли на коэрцитиметре КИФМ-1. Основные магнитные характеристики определяли на магнитоизмерительном комплексе REMAGRAPH. Удельное электросопротивление образцов определяли на стенде с четырехпроводной схемой.

**Результаты.** После РКУП была получена УМЗ и НС в виде субмикроструктурной ферритной матрицы, упрочненной ультрадисперсными (как минимум – первые десятки нанометров) частицами карбида [2]. При низкотемпературном отжиге при 350 и 450°C стали после РКУП наблюдался процесс дальнейшего измельчения структурных элементов: уменьшается рост ферритных площадок, продолжается диспергирование карбидов, что обусловлено гетерофазностью деформированной стали 09Г2С и различными температурами рекристаллизации структурно-свободного феррита, феррита перлитных колоний и карбидной фазы.

В табл. 2 представлены физико-механические свойства стали 09Г2С обработанной РКУП и низкотемпературным отжигом. После РКУП увеличиваются пределы текучести( $\sigma_T$ ) и прочности( $\sigma_B$ ) в три раза, ударная вязкость(KCV) в 2-3 раз, микротвердость по Виккерсу(HV) на 50%, модуль Юнга (E) в 1,5-2 раза, снижается пластичность( $\delta$ ) в пять и более раз. Максимальные значения прочностных характеристик имеет сталь после РКУП и низкотемпературного отжига при 350°C.

Структурные изменения при наноструктурировании вызывают изменения физических свойств материала. В качестве параметров оценки дефектов кристаллического строения и плотности дислокаций используют коэрцитивную силу и удельное электросопротивление, внутренние напряжения и наличие неоднородностей определяют эффектом Баркгаузена, количеством и значением магнитных шумов Баркгаузена (МШБ). Также данные физические величины можно использовать при неразрушающем контроле качества заготовок обработанных РКУП. Как видно из рис.1, существует

практически линейная корреляция между значениями данных величин и пределом текучести образцов. Более выраженная линейная зависимость проявляется при использовании коэрцитивной силы и количества скачков Баркгаузена в качестве параметра для оценки прочностных свойств стали после объемного наноструктурирования.

Таблица 2 Физико-механические свойства стали 09Г2С после РКУП и отжига

Образец	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$KCV$ , МДж·м <sup>-2</sup>	Микротвердость, НВ	Модуль Юнга, Е·10 <sup>-3</sup> МН/м <sup>2</sup>	Коэрцитивная сила $H_c$ , А/см	Среднеквадратичное значение МШБ, мВ	Количество МШБ, шт.	Уд. электросопр., $\rho$ , Ом·мм <sup>2</sup> /м
Исходное состояние	325	470	21	0,22	222	105	17	605	20200	0,14
РКУП	930	1300	4	0,63	334	136	39	818	65000	0,184
РКУП, отжиг при 350°С	985	1400	3	0,45	350	213	40	660	61200	0,177
РКУП, отжиг при 450°С	850	1195	4	0,58	321	206	41	684	58300	0,217

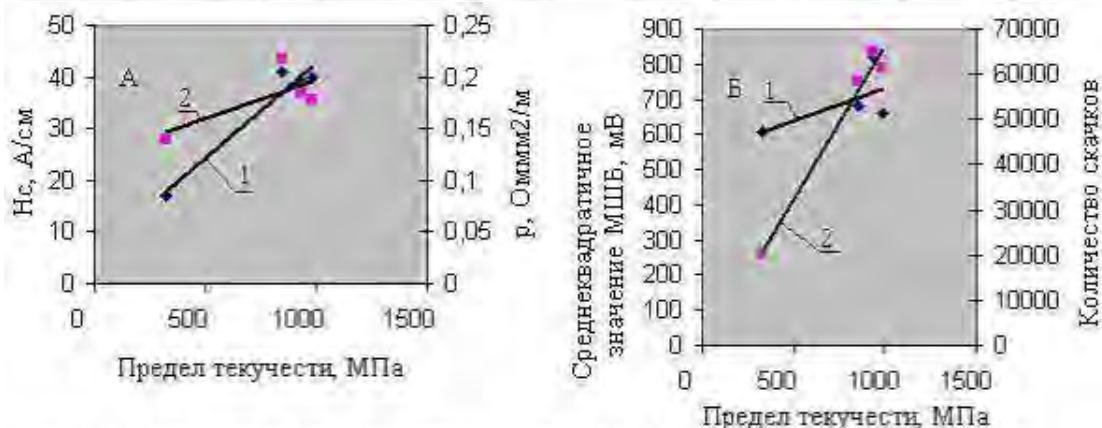


Рис. 1. Взаимосвязь предела текучести стали 09Г2С в различных структурных состояниях с ее физическими характеристиками: А – с коэрцитивной силой (1) и удельным электросопротивлением (2), Б – со среднеквадратичным значением МШБ (1) и их количеством (2)

Выводы:

1. Равноканальное угловое прессование приводит к повышению предела текучести и прочности, ударной вязкости, микротвердости и модуля Юнга стали 09Г2С.
2. Однозначность взаимосвязей физических и прочностных характеристик стали 09Г2С, упрочненной методом РКУП и термической обработкой по различным режимам, но при неизменном количестве циклов прессования, является обоснованием перспективности магнитной диагностики значений  $\sigma_B$  и  $\sigma_T$  обработанного материала.

Выражение благодарности: д.т.н., проф. Яковлевой С.П., к.т.н. Махаровой С.Н., д.т.н. Макарову А.В., к.ф.-м.н. Задворкину С.М.

1. Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский А.С., Копылов В.И. Пластическая обработка металлов простым сдвигом// Металлы. 1981. №1. С.115-123.

2. Яковлева С.П., Махарова С.Н. Механические свойства стали 09Г2С при низкотемпературном отжиге после холодного равноканального углового прессования // Изв. Самарского научного центра РАН. 2010. Т. 12. № 1. С. 589-591.



# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГОРЯЧЕЙ ТВЕРДОСТИ ЛИТЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ RuAl, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Морозов А.Е.

Россия, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, e-mail: ae\_morozov@list.ru

Измерение горячей твердости дает возможность провести экспрессное сравнение характеристик жаропрочности данных ИМ и сплавов на их основе на единой базе без проведения дорогостоящих испытаний на растяжение. Твердость, измеренная по отпечатку индентора, характеризует величину сопротивления материалов высокой степени деформирования. Для однотипных материалов между твердостью и пределом текучести при растяжении или сжатии существует прямая зависимость, что дает основание использовать измерение твердости как наиболее просто осуществляемое измерение для первоначальной оценки прочности при повышенных температурах. Метод измерения горячей твердости был предварительно опробован на сплавах на основе TiAl и Ni<sub>3</sub>Al типа ВКНА на основе Ni<sub>3</sub>Al, получаемых методом направленной кристаллизации (НК), для которых были детально изучены структура и свойства в широком интервале температур. Сделанные независимо, на основе экспрессных и полномасштабных испытаний механических свойств сплавов типа ВКНА, выводы, относительно оптимальных режимов термической обработки сплавов полностью совпали, что позволило нам использовать указанный метод в настоящей работе для предварительной сравнительной оценки правильности выбора состава и структуры более жаропрочных сплавов на основе ИМ  $\beta$ -NiAl и  $\beta$ -RuAl.

Измерение горячей твердости сплавов на основе RuAl и NiAl проводили на образцах диаметром 14мм и высотой 4 мм, вырезанных из слитков весом 25-30 г, полученных по стандартной технологии многократным дуговым вакуумным переплавом вольфрамовым нерасходуемым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере осушенного аргона. Горячую твердость сплава ВКНА-1В на основе Ni<sub>3</sub>Al (в качестве эталонного материала) изучали на образцах, полученных методом НК. Микроструктуру всех сплавов изучали методами сканирующей электронной микроскопии, состав структурно-фазовых составляющих сплавов определяли на приборе LEO-430. Определение твердости проводили на установке УВТ-2 конструкции ИМЕТ вдавливанием под нагрузкой в 19,6 Н индентора из синтетического сапфира (лейкосапфира) при температурах до 1100°C в атмосфере аргона, напускавшегося в камеру после откачки рабочей камеры до вакуума (3-1,5)×10<sup>-2</sup> мм рт. ст. Твердость (HV) определяли по измерению диагонали отпечатка после охлаждения образца до комнатной температуры. При «кратковременных» испытаниях время выдержки индентора под нагрузкой составляло ~5 с, а при «длительных» достигало 1 ч.

Сравнение твердости сплавов на основе RuAl, и NiAl (рис. 1а) показало, что в интервале средних температур (773-973К) значения твердости близки. Исключение составляют сплавы ат. %: 51%Ru-49%Al и 55%Ni-43%Al-2%Cr, которые имеют максимальные и минимальные значения твердости соответственно. С повышением температуры твердость сплавов на основе NiAl резко падает в отличие от сплавов на основе RuAl и сплава ВКНА-1В, у которых снижение твердости с повышением температуры не так резко выражено. Такой ход температурных зависимостей твердости вызван нормальным разупрочнением NiAl и RuAl (B2 ОЦК упорядоченная структура) с повышением температуры. При 1273-1373К сплавы на основе RuAl демонстрируют твердость в 2-5 раза большую, чем у всех остальных сплавов. Указанные температуры составляют (0,58-0,6)T<sub>пл</sub> К для RuAl, (0,69-0,7)T<sub>пл</sub> К для NiAl и (0,8-0,84)T<sub>пл</sub> К для Ni<sub>3</sub>Al. При этих температурах доминирующую роль начинают играть диффузионные процессы. Известно, что они развиваются более интенсивно в ОЦК сплавах, чем в ГЦК сплавах, в связи, с чем следовало бы ожидать интенсивное разупрочнение как NiAl так и RuAl. Однако в случае RuAl этого не происходит, поскольку он является наиболее тугоплавким ИМ, а образование тугоплавкой эвтектики L $\leftrightarrow$  $\beta$ -RuAl+ $\epsilon$ -(Ru) (T<sub>эвт</sub>=2193К) при превышении содержания рутения свыше предельной растворимости в RuAl слабо влияет на температуру солидус, тогда как легирование NiAl элементами, замещающими Al, сопровождающееся появлением вторых фаз, по видимому, приводит к снижению T<sub>пл</sub>, в связи с чем гомологические температуры испытания оказываются выше рассчитанных с учетом T<sub>пл</sub> NiAl.

Характерные зависимости горячей твердости при 1273К литых сплавов на основе RuAl от времени выдержки индентора под нагрузкой приведены на рис. 1б. Там же для сравнения приведены данные для особо жаропрочного сплава на основе Ni<sub>3</sub>Al в литом состоянии и сплава NiAl легированного Cr. Твердость всех сплавов понижается при увеличении времени выдержки под нагрузкой до 1-5 мин. после чего твердость всех сплавов RuAl (за исключением сплава с Ti) с увеличением времени выдержки практически не меняется. Следует отметить, что кратковременная и длительная твердость сплава близкого к стехиометрическому составу 51Ru-49Al выше, чем для всех



остальных сплавов. Незначительно ниже, твердость  $\beta+\epsilon$  сплава 55,14Ru-39,4Al-5,46Hf, упрочненного гафнием.

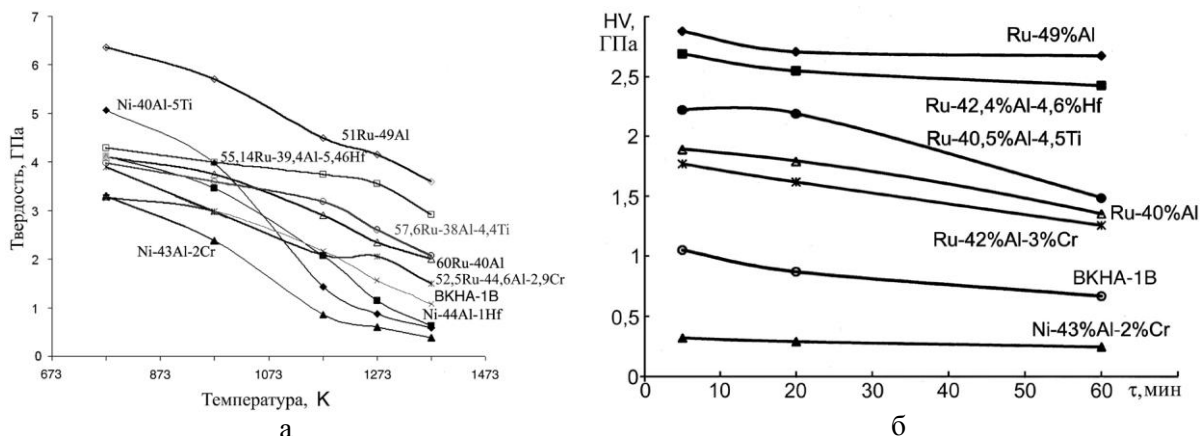


Рис. 1. Характерные зависимости «кратковременной» - а и «длительной» - б горячей твердости сплавов на основе интерметаллидов.

Из рассмотренного выше следует, что характеристики твердости RuAl- сплавов зависят как от соотношения в них RuAl и (Ru), так и от легирования. В двухфазной области RuAl+(Ru) твердость понижается с увеличением содержания Ru и, следовательно, объемной доли вырожденной эвтектики или твердого раствора на основе Ru, твердость которого ниже, чем ИМ с упорядоченной кристаллической структурой. Титан практически не влияет на характер изменения твердости, Hf не влияет на кратковременную твердость, но повышает значения длительной твердости, так как при длительных испытаниях возрастает вклад от развития диффузионных процессов, которые, наиболее тугоплавкий из ЛЭ гафний, тормозит. Хром понижает характеристики твердости как сплавов RuAl, так и NiAl, однако природа этого явления не ясна. Для сплавов на основе NiAl легирование способствует повышению «кратковременной» твердости только при средних температурах и не влияет при более высоких, за исключением сплава с Hf, легирование которым «замедляет» снижение твердости.

#### Выводы

1. Проведено экспрессное сравнительное определение жаропрочности методом горячей твердости при температурах до 1373K литых сплавов на основе RuAl, NiAl и Ni<sub>3</sub>Al, являющихся основой для разработки жаропрочных сплавов и матриц жаропрочных композитов, предназначенных для работы при температурах, превышающих рабочие температуры современных никелевых суперсплавов.

2. Показано, что более тугоплавкий RuAl превосходит остальные ИМ по характеристикам жаропрочности во всем исследованном интервале температур, причем при температурах  $\geq 1173$ K твердость RuAl выше, чем у всех исследованных сплавов в 2-5 раза. Более медленное развитие диффузионных процессов в сплавах RuAl при 1373K, составляющей  $\leq 0,6 T_{пл}$ , предопределило высокую стабильность значений горячей твердости сплавов, которые при увеличении времени выдержки под нагрузкой с 20 мин до 1 ч. практически не меняются.

3. Максимальную горячую твердость имеет однофазный сплав Ru<sub>51</sub>Al<sub>49</sub>. Появление и увеличение объемной доли твердого раствора на основе Ru, являющегося более мягкой вязкой составляющей, ведет к понижению твердости RuAl+(Ru)-сплавов.

4. Наиболее тугоплавкий ЛЭ Hf, имеющий большой атомный радиус и замещающий Al в B2-решетке NiAl и RuAl, повышает твердость гетерофазных сплавов; Ti практически не влияет на горячую твердость, а Cr несколько разупрочняет сплавы. Легирование NiAl позволяет повысить твердость только при средних температурах и не оказывает существенного влияния при 1373K.

Автор выражает благодарность за всестороннюю помощь в работе д.т.н. профессору Поваровой К.Б.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ЛИТЕЙНОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ

Мурадян С.О.

*РФ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, muradianso@gmail.com*

Интерметаллидные, с широкой областью гомогенности, жесткие, хрупкие и немагнитные,  $\sigma$ -фазы часто присутствуют в коррозионностойких высокохромистых Fe-Ni-Cr и Fe-Mn-Cr сталях.  $\sigma$ -фаза выделяется из  $\delta$ -феррита или аустенита при длительных выдержках стали при 500-900 °С. Это является причиной сильного охрупчивания сталей, уменьшения их пластичности и жаропрочности.

Исследованы структура, фазовый состав и механические свойства коррозионностойкой азотсодержащей (~0,5% N) стали аустенитного класса 05X22AG15H8MФЛ в литом состоянии и после гомогенизирующих отжигов с последующей закалкой. Установлено, что основными структурными составляющими литой стали являются крупнокристаллический аустенит и твердая высокохромистая  $\sigma$ -фаза (в количестве ~12%, содержащая ~28,5 %Cr, ~2,4 %Mo, ~12% Mn, ~3,5% Ni), образовавшаяся как междендритный металл при кристаллизации.  $\delta$ -феррит и выделения карбидов хрома типа  $Me_{23}C_6$  в структуре не обнаружены. Присутствие  $\sigma$ -фазы охрупчивает литую сталь, её KCU = 0,105 МДж/м<sup>2</sup> и, при величине  $\sigma_{0,2}$  ~390 МПа она имеет предел прочности ~450 МПа.

Гомогенизирующие отжиги при 1100-1200 °С приводят к протеканию в структуре стали превращения  $\sigma \rightarrow \gamma$ , через стадию образования промежуточного  $\delta$ -феррита путем перестройки тетрагональной решетки в ОЦК кристаллическую решетку. Литая сталь, в структуре которой после кратковременных гомогенизирующих отжигов с последующей закалкой в воде присутствуют аустенит и промежуточный  $\delta$ -феррит, является пластичной и вязкой ( $\delta$  ~ 35%, KCU ~ 2 МДж/м<sup>2</sup>) и имеет более высокий предел прочности ( $\sigma_B$  ~ 700 МПа). При длительном гомогенизирующем отжиге в результате диффузионного перераспределения хрома его концентрация в феррите снижается, происходит растворение феррита в аустените. Полнота превращения  $\delta \rightarrow \gamma$  тем больше, чем выше температура и больше длительность гомогенизирующего отжига. После 100%-ной аустенитизации сталь имела предел текучести 400-430 МПа и ударную вязкость KCU = 2,5 МДж/м<sup>2</sup>.

Установленная последовательность фазовых превращений в исследованной стали полностью соответствует сведениям о механизме растворения сигма-фазы в аустените стали 10X18H10T (с 0,10%С), приведенным в [1]. Было установлено, что в стали 10X18H10T растворение  $\sigma$ -фазы в аустените начинается при 900°С. При этом на ранней стадии из  $\sigma$ -фазы образуется промежуточный метастабильный феррит путем перестройки тетрагональной решетки в решетку объёмно-центрированного куба. Затем происходит процесс превращения феррита в аустенит, который в начальной стадии сопровождается продвижением фронта феррита вглубь зерен аустенита. Диффузия хрома из феррита в аустенит приводит к обогащению аустенита на границе «аустенит / феррит» хромом до концентрации, при которой аустенит становится неравновесным и превращается в феррит.

Для стали 05X22AG15H8MФЛ был проведен аналогичный [1] эксперимент. Металл выдерживался в печи при 1200 °С от 1 мин до 1 часа с последующей закалкой в воду. Результаты представлены на рис. 1.

Следует отметить, что образец пролежавший в печи 1 минуту не прогрелся до необходимой температуры и в момент выгрузки из печи даже не светился. Последующие образцы перед выгрузкой проверялись оптическим пирометром, их температура перед выгрузкой составляла от 1170 в начале до 1195 °С в конце.

По результатам проведенного эксперимента для исследуемой стали выяснилось, что реакция превращения  $\sigma$ -фазы в  $\delta$ -феррит проходит сразу же после нагрева металла свыше 1100 °С (5 мин. на рис. 2б). Далее, количество  $\delta$ -феррита остается примерно на одном уровне, находясь в пределах 4 – 6 %, ниже приведены некоторые микроструктуры образцов закаленной стали (рис. 2 а, б).

Данные эксперимента подтверждаются и дифференциально-термическим анализом (ДТА) литой без термообработки стали со скоростью нагрева образца 20 °С/мин. По данным ДТА реакция  $\sigma + \gamma_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  начинается при 945 и заканчивается при 1083 °С рис. 2в.



Рис. 1. Количество феррита в зависимости от времени выдержки при температуре 1200 °С (охлаждение в воде) стали 05X22AG15N8MFL.

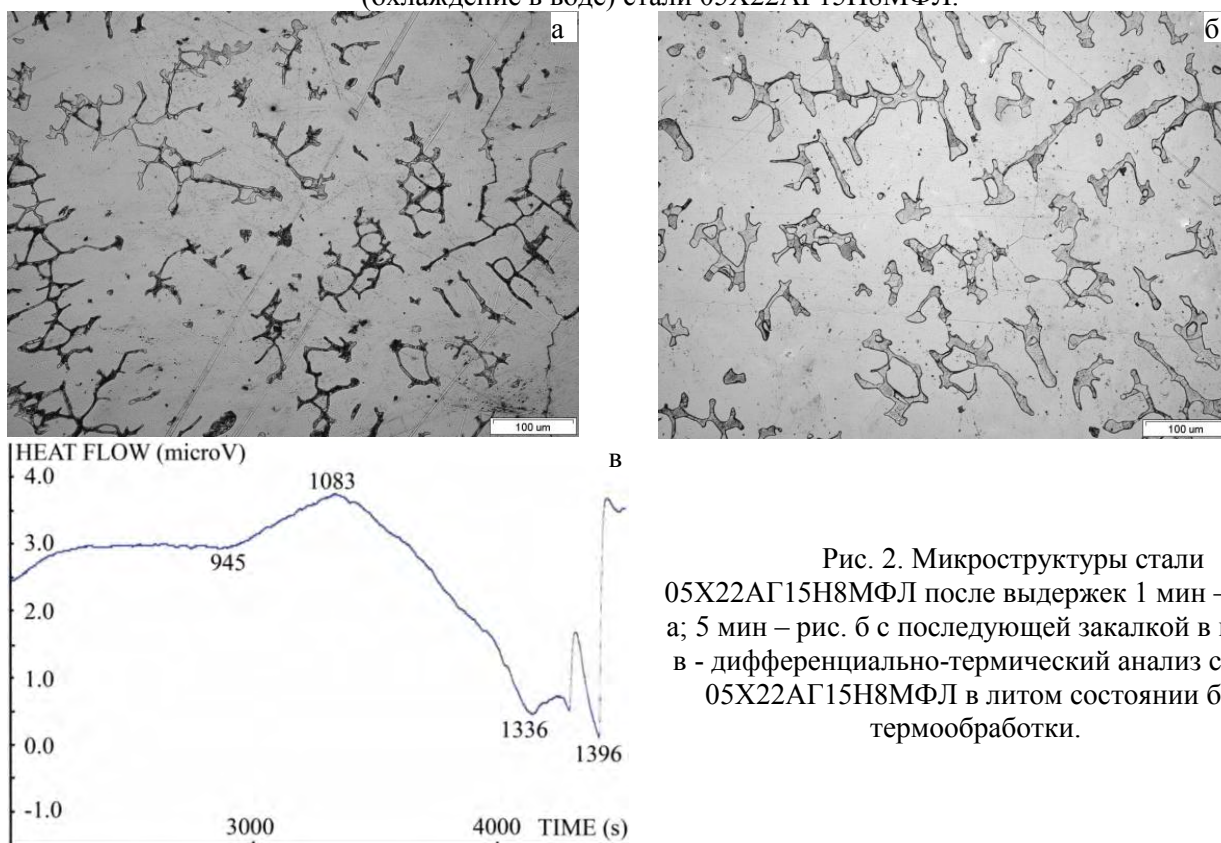


Рис. 2. Микроструктуры стали 05X22AG15N8MFL после выдержек 1 мин – рис. а; 5 мин – рис. б с последующей закалкой в воду; в - дифференциально-термический анализ стали 05X22AG15N8MFL в литом состоянии без термообработки.

### Выводы

В крупнокристаллической аустенитной структуре литой высокохромистой азотсодержащей стали 05X22AG15N8MFL присутствует около 12%  $\sigma$ -фазы, образовавшейся как междендритный металл при кристаллизации. При высокотемпературных гомогенизирующих отжигах при 1100-1200 °С в литой стали происходят процессы фазовых превращений, аналогичные описанным в [1] для стали 10X18N10T, с некоторой задержкой во времени.

Ссылки:

1. А.М. Паршин. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионностойких сталей и сплавов. Челябинск, «Металлургия», Челябинское отд., 1988, 656 с.

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

## ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТАЛИ 30ХГСН2А В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Мыльников В. В.

Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеев, [mrmylnikov@mail.ru](mailto:mrmylnikov@mail.ru)

В настоящее время механическое оборудование работает в широком диапазоне напряжений и долговечности от области малоциклового нагружения до базового числа циклов усталости. Фиксированная величина, предел выносливости не соответствует надежной оценке сопротивления усталости деталей машин и конструкций. Чтобы указанная оценка была более надежной, должны фигурировать две величины: напряжение (ограниченный предел выносливости  $\sigma$ ) и долговечность (количество циклов до разрушения  $N$ ). Тогда следует ввести показатель, выражаемый отношением приращения напряжения  $d\sigma$  к приращению долговечности  $dN$ . Таким образом, получаем тангенс угла наклона касательной к кривой усталости и соответственно к оси  $N$ . Сравнение поведения разных

металлов по тангенсу угла наклона, записанному в виде отношения  $\frac{d\sigma}{dN}$  является сложным, так как в каждый последующий момент описанная функция насыщается. Таким образом, обычные координаты  $\sigma - N$  не являются удобными. Удобными координатами являются логарифмические. Они удобны тем, что кривые усталости, в сущности, превращаются в прямые.

$$\operatorname{tg} \alpha_w = \frac{d \lg \sigma}{d \lg N}$$

представляет собой постоянную величину, что позволяет проводить обобщения широкой гаммы материалов и условий их испытания. Наклон  $\operatorname{tg} \alpha_w$  зависит от ряда различных факторов. Факторы, определяющие природу усталости, так или иначе влияют на положение кривой в координатах  $\lg \sigma - \lg N$ , поэтому наклон  $\operatorname{tg} \alpha_w$  может выступать как характеристика, отображающая физические явления, происходящие в образцах (деталях), а точнее, в их поверхностных слоях, которые имеют свойства, отличные от свойств глубинных слоев материала.

В материале этих слоев при деформации деталей происходят физические процессы повреждаемости. Проблема оценки прочности и долговечности деталей машин и конструкций по повреждению материала поверхностных слоев, в настоящее время особенно актуальна, т.к. увеличилось количество катастроф, аварий и т. п. связанных с усталостным разрушением используемых материалов.

Повреждение поверхности оценивается по изменению микроструктуры материала под действием циклических напряжений. В качестве оценочной характеристики служат полосы скольжения, возникающие на шлифе образца, изготовленного в зоне наибольших напряжений. Для исследований были изготовлены образцы небольшого диаметра (5 и 10 мм) и плоские (3x3 мм) с десятикратной длиной. Испытания образцов обрабатывались методом математической статистики с построением «спрямленных» кривых усталости по уравнению:

$$\lg \sigma = (\lg \sigma)_0 - \operatorname{tg} \alpha_w \lg N$$

при удовлетворительном коэффициенте корреляции ( $K_{\text{кор}}$ ).

Наряду с параметром сопротивления усталости  $\operatorname{tg} \alpha_w$ , речь идет и о повреждаемости поверхности, оценочным показателем которой являются полосы скольжения. Сталь марки 30ХГСН2А является одним из лучших материалов в смысле показателя сопротивления усталости и повреждаемости поверхности. Для этой стали в закаленном состоянии  $\operatorname{tg} \alpha_w = 0,08723$  при испытании плоских образцов;  $\operatorname{tg} \alpha_w = 0,1299$  и  $\operatorname{tg} \alpha_w = 0,09257$  при вращении круглых изогнутых образцов диаметром 10 мм (рис. 1). Вид испытания мало сказался на величине показателя сопротивления усталости. Отжиг тех же круглых образцов привел к небольшому ухудшению показателя  $\operatorname{tg} \alpha_w$  и к более значительному уменьшению абсолютного значения предела усталости на базе, превышающей  $10^6$  циклов (рис. 1). Увеличение абсолютных размеров образцов приводит к ухудшению показателя сопротивления усталости (рис. 2). Микроструктуры стали после испытаний представлены на рис. 3 и 4.

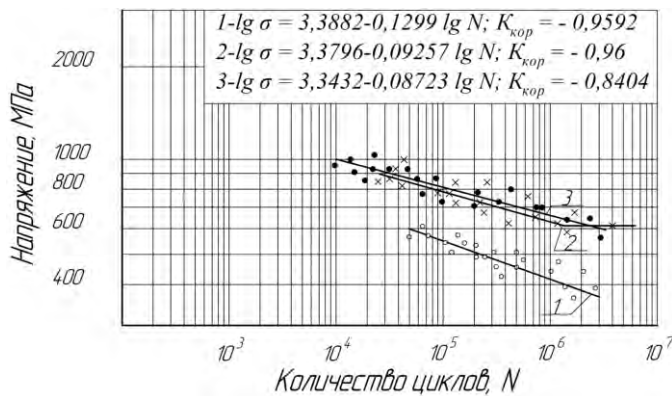


Рис. 1. Кривые усталости стали 30XГCH2A при температуре 20°C: 1, 2 – деформация изгиба вращающихся круглых образцов диаметром 10 мм,  $\omega = 50$  Гц (1 – образцы отожжены); 3 – деформация поперечного изгиба плоских образцов сечением 3x3 мм,  $\omega = 3,33$  Гц (закаленные образцы)

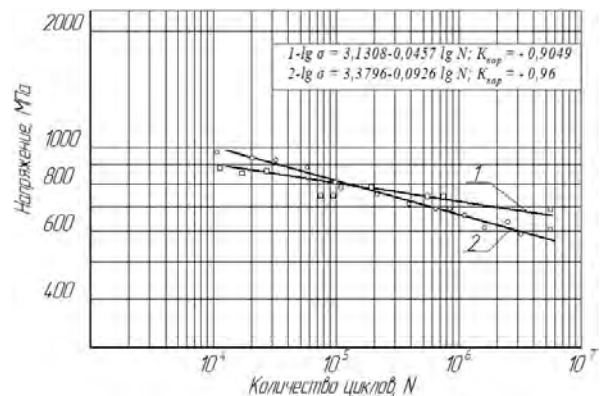


Рис. 2. Кривые усталости закаленной стали марки 30XГCH2A при температуре 20°C: 1, 2 – образцы диаметром 5 и 10 мм соответственно

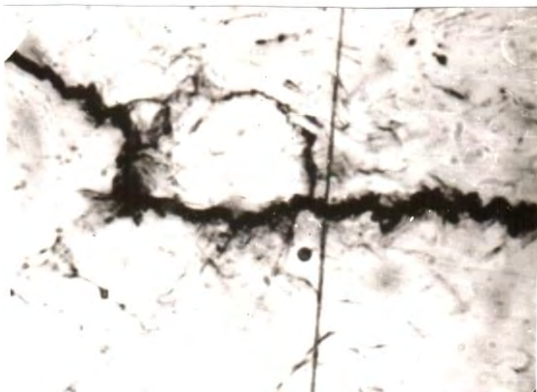


Рис. 3 Микроструктура закаленной стали 30XГCH2A после циклического плоского изгиба образца сечением 3x3 при температуре 20°C; ( $\times 416$ );  $\omega = 3,33$  Гц;  $\sigma = 930$  МПа;  $N = 1500$  циклов. Образец не разрушен

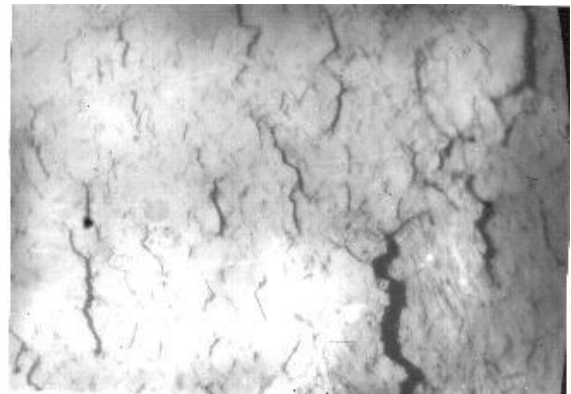


Рис. 4 Повреждение поверхности закаленной стали 30XГCH2A после плоского изгиба образца сечением 3x3 при температуре 20°C; ( $\times 340$ );  $\omega = 3,33$  Гц;  $\sigma = 980$  МПа;  $N = 1,3 \cdot 10^4$  циклов (полная наработка). Шлиф не травлен

У стали 30XГCH2A выявлена закономерность соответствия показателя сопротивления усталости и повреждаемости материала поверхностных слоев образца. Соблюдается правило: чем больше повреждаемость, тем хуже сопротивляется материал усталости (больше  $\lg b_w$ ). Зависимость  $\lg b_w = f(\Phi)$  не прямолинейная.

Выражаю благодарность своим учителям и соавторам научных работ: профессору д.т.н. Чернышову Евгению Александровичу, профессору д.т.н. Шетулову Дмитрию Ивановичу.

#### Список литературы:

1. Шетулов Д.И. К оценке сопротивления усталости материалов по повреждению поверхностных аномальных слоев // Физико-химическая механика материалов, 1984, № 6, С. 117.
2. Мильников, В. В. Влияние частоты циклического нагружения на сопротивление усталости высокопрочных конструкционных материалов /В. В. Мильников, Е. А Чернышов, Д. И. Шетулов// Заготовительные производства в машиностроении, 2009, №2, С. 33-36.
3. Мильников, В.В. Изменения показателей сопротивления усталости некоторых чистых металлов в зависимости от влияния частоты циклов нагружения / В.В. Мильников, Д.И. Шетулов, Е.А. Чернышов // Известия вузов. Цветная металлургия, 2010, №3, С. 40-45.



# УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ ЛИСТОВОЙ ДВУФАЗНОЙ СТАЛИ

Недбайло А. Б.

Россия, ИМЕТ РАН, nedbailoart@mail.ru

Высокопрочные двухфазные стали (Dual Phase steels – DP – стали) только в настоящее время начинают широко использоваться при производстве легковых автомобилей [1 - 3], хотя они были разработана и исследованы уже давно [4]. Двухфазные стали имеют ферритно – мартенситную (или ферритно – бейнитную) структуру, высокий предел текучести (360 – 600 МПа) и предел прочности до 1000 МПа (DP700/1000). В этих сталях углерод (обычно > 0,1%) обеспечивает формирование мартенситной фазы и, наряду со сбалансированными микродобавками *Mn, Cr, Mo, V и Ni*, отвечает за ее прочность. Ферритная составляющая (до 80%) придает пластические свойства DP – сталям в исходном состоянии (поставки), обеспечивает высокую скорость начального деформационного упрочнения, высокое относительное удлинение и небольшое отношение предела текучести к пределу прочности. Поскольку эти стали широко используются в автомобильной промышленности, то наряду с механическими свойствами при статическом деформировании очень важно знать характеристики циклической прочности. Некоторые сведения о характеристиках циклической прочности двухфазных сталей можно найти в обзоре [5], где они сравниваются с усталостными характеристиками низколегированных трип – сталей.

В настоящей работе исследовали механические свойства при статическом растяжении и циклическом деформировании (повторное растяжение) образцов из тонколистового проката двухфазной стали DP 600 производства ОАО «Северсталь» в состоянии поставки. Химический состав исследованной стали представлен в таблице. Структура стали DP 600 состояла из феррита и мартенсита, который располагался преимущественно по границам ферритных зерен. Механические свойства при статическом растяжении и в условиях циклического деформирования определяли на одних и тех же плоских образцах с размером рабочей части 20x7x1 мм. Испытания на статическое растяжение проводились на механической 10 тонной машине Инстрон 3380, а испытания на усталость на 10 тонной сервогидравлической машине Инстрон 8801 с частотой 40 Гц в условиях повторного растяжения при асимметрии цикла  $R = 0,1$ . Были получены следующие механические свойства исходных образцов в состоянии поставки:  $\sigma_{0,2} = 450$  МПа,  $\sigma_b = 640$  МПа,  $\delta = 31\%$ . Часть образцов подвергали предварительной пластической деформации растяжением на 2 и 10% с последующим старением при 170°C в течение 20 мин. Кривые усталости стали DP 600 представлены на рисунке.

Таблица

Химический состав двухфазной стали DP 600

Сталь	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	N
DP600	0,078	0,26	1,64	0,010	0,006	0,44	0,029	0,053	0,127	0,047	0,007

Видно, что циклическая прочность (долговечность и предел выносливости  $\sigma_R$ ) образцов из стали DP 600 после предварительной деформации на 10% и последующего старения (кривая 2 на рисунке) лучше, чем характеристики усталости исходного материала в состоянии поставки (кривая 1). Предварительная деформация на 2% и последующее старение увеличивает долговечность при больших амплитудах циклического нагружения и практически не влияет на долговечность при низких амплитудах нагружения. Предел выносливости  $\sigma_R$  на базе  $10^7$  циклов исходных образцов в состоянии поставки составляет 480 МПа, а отношение  $\sigma_R / \sigma_b = 0,75$ , что является высоким значением для конструкционных сталей.

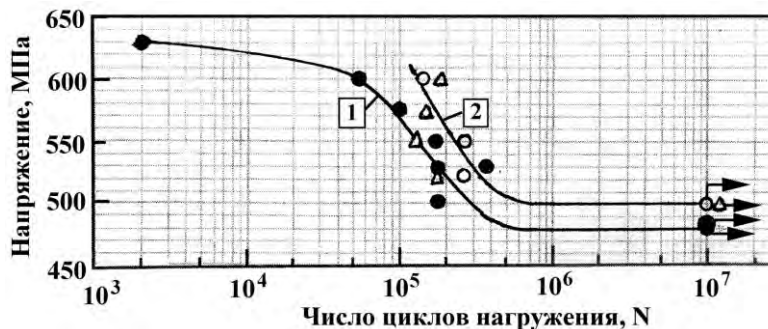


Рис. 1. Кривые усталости двухфазной стали в состоянии поставки (1) двухфазной стали после предварительной деформации и старения (2):

- – состояние поставки; ○ – предварительная деформация 10% и старение; Δ - предварительная деформация 2 % и старение;

#### Литература

1. Титов В. Стальной прокат для автомобильной промышленности за рубежом // Национальная металлургия, октябрь – ноябрь, 2004, с.84 – 87.
2. Кудрявцев С.М., Пачурин Г.В., Соловьев Д.В. и др. Основы проектирования, производства и материалы кузова современного автомобиля. – Н. Новгород, 2010. – 236 с.
3. Davies G. Materials for Automobile Bodies, Elsevier Butterworth Heinemann, 2004, 250 p.
4. Голованенко С.А., Фонштейн Н.М. Двухфазные низколегированные стали. – М.: Металлургия, 1986, 207 с.
5. Терентьев В.Ф., Кораблева С.А.. Сопротивление усталости высокопластичных TRIP – и TWIP – сталей (обзор) // Деформация и разрушение материалов, 2012, № 2, с. 2 – 8.

Работа выполнена под руководством д.т.н., профессора В.Ф. Терентьева, которому автор выражает благодарность. Автор также благодарит С.В. Ящука за предоставленный материал для исследования.

### **ТЕПЛОТВОДЯЩИЕ ОСНОВАНИЯ ДЛЯ СИЛОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ**

**Няфкин А.Н.**

*Россия, Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»), an1224@bk.ru*

В настоящее время силовая электроника широко используется в регулируемом технологическом и тяговом электроприводе, вторичных источниках питания, в металлургии, химии, машиностроении, связи и энергетике, позволяет создавать изделия с ранее недостижимыми потребительскими свойствами. Мощные полупроводниковые приборы, выделяющие при работе большое количество тепла, требуют совершенной системы теплоотвода. Силовой кремниевый кристалл припаивается на электроизоляционную плату DBC, после чего DBC паяется к теплоотводящему основанию. Затем основание присоединяется к основному теплоотводу. (Direct Bond Copper – прямая медная металлизация) – технология с применением толстой медной фольги (0,125-0,7 мм), которая плакируется на оксид или нитрид алюминия обладает низким коэффициентом температурного расширения ( $7,2 \cdot 10^{-6}$ ) несмотря на сравнительно толстые слои меди (0,3 мм). Основным фактором обеспечения максимальной производительности полупроводниковых приборов является эффективность передачи тепла от кристалла к теплоносителю. Постоянный рабочий режим включения - выключения, приводит к термоциклированию паяной конструкции в случае значительной разницы коэффициента теплового расширения элементов сборки возникают серьезные ограничения по ресурсу работы всего модуля.

Основание силовых модулей выполняет две функции: равномерного распределения температуры от локальных источников тепла, которыми являются полупроводниковые приборы, производящие в среднем около 85% генерируемого тепла, и передачу выделяемого тепла в радиатор.

Композиционный материал на основе алюминия, армированного частицами SiC с высоким объемным содержанием наполнителя (65-70%) уже находит применение в промышленности и по сравнению с традиционно используемыми материалами для теплоотводящих оснований (Al, Cu, Mo, W) позволяет избежать коробления, изгиба, отслоения элементов сборки и их разрушения, что приводит к увеличению срока службы модуля, за счет снижения термических напряжений, вызывающих усталость материалов при термоциклировании.

Выражение благодарности: Научному руководителю темы Щетанову Б.В., начальнику сектора металлических композиционных материалов на основе легких сплавов Шавнёву А.А.

**ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ  
ХРОМОМАНГАНЦЕВОЙ СТАЛИ СО «СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ» СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА ОТ  
РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ПЛАСТИЧЕСКОЙ  
ДЕФОРМАЦИИ**  
**Парменова О.Н.**

*Россия, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», victorm@crism.ru*

Разработка экономнолегированных азотсодержащих хромоманганцевых сталей аустенитного класса относится к перспективным направлениям металловедения благодаря тому, что азот позволяет получить стабильную аустенитную структуру, сильно упрочняет сталь и значительно повышает коррозионную стойкость. Замена никеля марганцем, увеличивающим растворимость азота, и применение специальных методов выплавки позволяют получать высокоазотистую сталь.

Работа посвящена исследованию структуры, механических и коррозионных свойств аустенитной стали типа 03X17AG7 со «сверхравновесным» содержанием азота (0,47%) в сравнении с традиционной нержавеющей сталью 08X18N10T после различных режимов термической обработки и пластической деформации.

Исследуемая сталь была выплавлена в вакуумно-компрессионной установке в «ЦНИИ КМ «Прометей» под давлением азота до 15 атм. Полученный слиток, массой 38 кг, был прокован и прокатан на пластины. Показано, что горячекатаная сталь типа 03X17AG7 обладает высокими прочностными характеристиками ( $\sigma_{0,2} = 880$  МПа), последующая закалка в воду от температуры нагрева  $1000^{\circ}\text{C} - 1100^{\circ}\text{C}$  приводит к снижению прочностных и повышению пластических свойств ( $\sigma_{0,2} = 530 - 590$  МПа,  $\delta = 27 - 38\%$ ) за счет процессов рекристаллизации и растворения нитридов.

По результатам дилатометрических испытаний при нагреве до  $1340^{\circ}\text{C}$  наблюдается рост зерен, но не происходит полиморфного фазового превращения аустенита. При температуре выше  $1350^{\circ}\text{C}$  образуется  $\delta$ -феррит, выявленный оптической металлографией и методом EBSD.

Холодная пластическая деформация в области отрицательных температур приводит к росту прочностных свойств и падению пластических как для стали типа 03X17AG7, так и для традиционной 08X18N10T. Методами рентгеноструктурного анализа, оптической металлографии, магнитометрическим и EBSD обнаружено, что повышение прочностных характеристик стали типа 03X17AG7 обусловлено образованием деформационных дефектов и формированием мартенсита деформации. Охлаждение дилатометрических образцов стали типа 03X17AG7 до температуры минус  $180^{\circ}\text{C}$  не приводит к образованию мартенсита охлаждения.

Сравнительная оценка микротвердости отдельных фаз в стали типа 03X17AG7 показала, что твердость возрастает в ряду  $\delta$ -феррит – аустенит – мартенсит.

При снятии анодных поляризационных кривых в 3,5% NaCl показано, что потенциал питтингообразования стали типа 03X17AG7  $E_{\text{по}} = 420$  мВ превышает значение  $E_{\text{по}} = 300$  мВ стали 08X18N10T, что соответствует показателям питтингостойкости ( $\text{PRE}_{03\text{X}17\text{AG}7} = 26$ ;  $\text{PRE}_{08\text{X}18\text{N}10\text{T}} = 18$ ).

С уменьшением концентрации хлористого натрия от 20% до 1%, увеличением температуры нагрева под закалку от  $1000^{\circ}\text{C}$  до  $1100^{\circ}\text{C}$  значения потенциалов питтингообразования и репассивации стали типа 03X17AG7 повышаются, т.е. растет коррозионная стойкость.

Выражение благодарности научному руководителю, к.т.н. Мушниковой С.Ю.

**АНАЛИЗ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ**

**Пивоварчик С.В.**

*Россия, ИМЕТ РАН, IMETRAN@yandex.ru*

Образование поверхности трения связано с большим количеством протекающих процессов и параметров, поэтому адекватное описание ее структуры целесообразно проводить с использованием системного подхода. Среди перспективных направлений применения системного подхода можно назвать мультифрактальный и вейвлет-анализ [1-4]. В данной работе возможности применения этих направлений рассмотрено на примере анализа поверхности трения литых композиционных материалов (КМ) на базе алюминиевого сплава АК12, в который введены различные наполнители - высокомодульные керамические частицы SiC (средний диаметр 30 мкм) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 мкм), а также частицы графита (<400 мкм) в качестве сухой смазки [5]. Испытания проводили по схеме осевого сухого трения втулок при постоянных нагрузках 70, 108 и 144 Н и скоростях скольжения, изменяемых



в пределах от 0,2 до 1,85 м/с (300-1500 об/мин). Контртела были изготовлены из стали 40X ( $HRC \geq 45$ ). Оценивалась нагрузка и скорость скольжения, приводящие к схватыванию и заеданию.

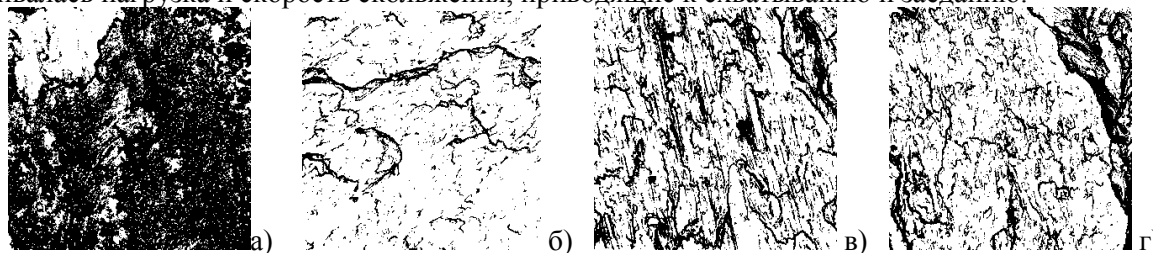


Рис.1 Характерный вид рельефа поверхности трения некоторых образцов: 2 - 5% SiC (а); 3 - 2,5% SiC + 1,25%С (б); 4 - 2,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 1.				
№ образцов	2	3	4	5
Наполнители	5%SiC	2,5%SiC+1,25%С	5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2,5%С
D200	1,665	1,953	1,637	1,479
Δ200	0,246	0,020	0,28751	0,293
f200	0,408	0,669	0,31851	0,395

Таблица 2			
Характеристики вейвлет-спектров	№ образцов		
	1 (без армирующих компонентов)	2	3
$\alpha$ wave	160,803	192,327	103,084
$\alpha$ mhat	195,728	223,608	123,074
$\beta$ wave	1,32975	2,29628	1,15961
$\beta$ mhat	1,95817	3,02989	2,11741

Для количественного описания структур поверхности трения использовали методику, основанную на информационной интерпретации мультифрактального формализма [1,2]. Анализовались квадратные участки размером 700x700 пикселей, вырезанные из РЭМ-изображения рельефа задира (рис.1). Наиболее информативными мультифрактальными характеристиками (табл. 1) являются: обобщенные размерности (энтропии) Реньи  $D_q$ , количественные характеристики однородности  $f_q$  и упорядоченности  $q$ . Высокие значения  $Dq$  соответствуют более неравновесным условиям формирования структуры. Чем выше показатель  $f_q$ , тем более равномерно распределены единичные элементы структуры в охватывающем ее евклидовом пространстве при каноническом варианте расчета. Увеличение  $q$  для исследуемых структур показывает, что их конфигурация становится более упорядоченной. Для КМ с добавками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiC можно отметить, что формирование структур поверхности трения в режиме задира протекает в примерно одинаковых термодинамических условиях. Добавление графита к КМ, армированному SiC, приводит к увеличению степени неравновесности термодинамических условий формирования изучаемой структуры, в то время как добавление графита к КМ, армированному Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводит к более равновесным условиям. В первом случае это связано с тем, что переход в заDIR происходит при больших нагрузках и скоростях скольжения. Во втором случае значения нагрузки, соответствующей переходу в заDIR, не изменяется, однако, по-видимому, графит, препятствует схватыванию и облегчает протекание процессов разрыва адгезионных связей. Наибольшая степень упорядоченности структур поверхности трения характерна для КМ с добавками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом добавление в них графита не приводит к заметным изменениям степени упорядоченности, но вызывает некоторое увеличение однородности структур. Таким образом, добавка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в наибольшей степени способствует фрагментации очагов схватывания и возрастанию частоты чередования процессов схватывания и разрыва связей, что и приводит к образованию поверхности трения с более упорядоченным рельефом. Добавление графита, должно способствовать более равномерному протеканию рассматриваемых процессов. Добавка SiC по сравнению с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в меньшей мере способствует склонности к фрагментации и повышению частоты процессов схватывания и разрыва, а сами процессы протекают более равномерно на поверхности трения. Дополнительное введение в состав КМ графита еще в большей степени усиливает это различие, что приводит к формированию у таких образцов наименее упорядоченных и наиболее однородных структур поверхности трения. В результате полиармированные образцы КМ, содержащие SiC и графит, отличаются наилучшими характеристиками задиростойкости.

Для количественного описания рельефа поверхности трения применялась также методика вейвлет-анализа [3], Для исходной информации о структурах рельефа поверхности трения использовали профилограммы с масштабом 10мм = 1мкм. Наиболее информативными

характеристиками вейвлет-анализа для конкретных спектров являются характеристики  $\alpha$  и  $\beta$  [3], которые приведены в табл.2.. Если материнский вейвлет представляет из себя выделенный пик (т.е. анализируются резкие неровности профиля), то чем выше  $\alpha$  тем больше износ, а чем выше  $\beta$  тем неравномернее износ – большие  $\beta$  отвечают резко изрезанным профилям. Для случая, когда материнский вейвлет представляет из себя площадку размера носителя с резкими обрывами по краям (т.е. анализируются ровные участки профиля), трактовка  $\alpha$  и  $\beta$  меняется:  $\alpha$  ведет себя также, а  $\beta$  теперь является показателем равномерности, чем выше  $\beta$  тем равномернее износ – большие  $\beta$  отвечают профилям с ровными участками и равномерным износом. Анализ картин линий уровня (изолиний) различных вейвлетов на малых масштабах координат показал, что результаты обоих преобразований практически совпадают, однако картина меняется для масштабов превышающих основной вклад профилограммы. Так для МНАТ преобразования в целом характерно очень четкое повторение профиля с узко выраженным максимумом основного вклада профиля, для WAVE преобразования получается картина с размытым максимумом и также более размытым сигналом. Исходя из полученных изолиний, можно сделать вывод, что при необходимости тонкого изучения профиля больше подойдет МНАТ преобразование, если напротив нужно выяснить общий характер профиля, не обращая внимания на мелкие детали, то следует использовать WAVE преобразование. Форма зависимости от применения четных или нечетных вейвлетов меняется не сильно, а в большей степени зависит от формы материнского вейвлета. При этом оказалось, что МНАТ-вейвлет более чувствителен, чем WAVE. В частности, на диаграмме для МНАТ-вейвлета четко виден «провал»  $\beta$  для 1-го образца, чего не выявляет WAVE-вейвлет.

Таким образом, формирование структур поверхности трения в режиме задира протекает в приблизительно одинаковых термодинамических условиях для  $Al_2O_3$  и SiC. Добавление SiC по сравнению с  $Al_2O_3$  в меньшей мере способствует фрагментации и повышению частоты процессов схватывания и разрыва, а процессы эти протекают на поверхности трения более равномерно. Добавление графита к КМ, армированному SiC, приводит к увеличению степени неравновесности термодинамических условий формирования структур. Дополнительное введение в состав КМ графита в еще большей степени усиливает различие между  $Al_2O_3$  и SiC, что приводит к формированию наименее упорядоченных структур поверхности трения. Комплексное применение мультифрактального и вейвлет-анализа позволяет выявить плохо различимые другими отдельными методами отличия и оценить системные характеристики структур материалов, количественно охарактеризовать процессы самоорганизации в структурах.

Работа выполнена под руководством д.т.н., Колмакова А.Г. Автор благодарит Чернышову Т.А., Кобелеву Л.И., Зверева А.А. за материал, предоставленный для исследований.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-03-01063-а, 10-08-90015-Бел\_а (БРФФИ № Т10Р-067), РФФИ, 11-08-90415-Укр\_ф\_а

## **МЕХАНИЗМ ЗАРОЖДЕНИЯ УСТАЛОСТНЫХ ТРЕЩИН НА МЕЗОМАСШТАБНОМ УРОВНЕ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ**

**Попкова Ю.Ф.**

*Россия, Томск, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН e-mail: yusik\_p@mail.ru*

В физической мезомеханике деформируемое тело рассматривается как многоуровневая система, в которой поверхностные слои и границы зерен являются важной самостоятельной подсистемой. Показано, что пластическое течение их поверхностных слоев осуществляется некристаллографическими сдвигами (потоками локальных структурных превращений) вдоль направлений максимальных касательных напряжений ( $\tau_{max}$ ). Хорошо известно, что усталостные трещины зарождаются на поверхности.

Учитывая, что проблема усталостного разрушения металлов и сплавов остается исключительно актуальной, цель настоящей работы: исследование механизма зарождения и распространения усталостных трещин на мезомасштабном уровне при циклическом нагружении поликристаллов.

В качестве материалов исследования взяли свинец, как хороший модельный материал. В нем при температурах близких к комнатной, можно наблюдать целый спектр механизмов деформации,

реализующихся в более тугоплавких металлах при довольно высоких температурах, что очень облегчает эксперимент. Сравнительно низкая сдвиговая устойчивость свинца позволяет в явном виде наблюдать области концентраторов напряжений (КН).

Для изучения в явном виде роли поверхности в пластической деформации, в качестве экспериментальных образцов, использовали двухслойные композиты, полученные наклеиванием тонкой свинцовой фольги, имитирующей поверхностный слой, на массивную прочную подложку.

Испытания на усталость осуществляли при комнатной температуре знакопеременным изгибом в режиме многоциклового усталости.

В ранних работах нашей научной группы показано, что циклическая деформация на мезомасштабном уровне осуществляется путем формирования крупноблочной мезосубструктуры (рис.1а). При этом было показано, что границами блоков являются мезополосы локализованной деформации, зарождающиеся в зоне концентраторов напряжений, на границах или стыках зерен (рис.1б, в). На рис. 2 представлена картина разрушения этого образца. Видно, что трещины имеют вид зигзагов с углами, приблизительно  $90^\circ$ .

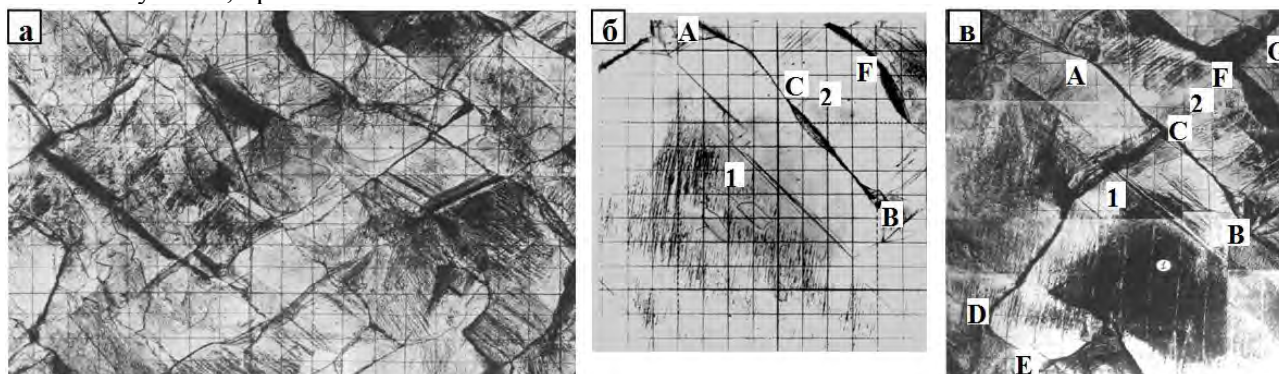


Рис.1. Рв. Блочная мезоскопическая субструктура (а),  $N=10^4$  циклов,  $\times 50$ . Развитие полос локализованной деформации CDE и FG в зернах: (б)  $N=10^2$  циклов, (в)  $N=10^5$  циклов,  $\times 70$



Рис.2. Рв. Объемная картина места усталостного разрушения,  $\times 50$

В настоящей работе проводились исследования механизма зарождения мезополос и усталостных трещин в двухслойных композитах Pb C000/Al A7. В процессе нагружения двухслойных образцов изучали изменение трёхмерного профиля деформационного рельефа, возникающего на лицевой (свободной) поверхности фольги, которая может испытывать пластическое течение в перпендикулярном к ней направлении. Обратная поверхность фольги фиксирована клеевым соединением и пластически деформироваться не может. По этой же причине не может развиваться и разрушение закрепленной фольги. Поэтому при очень большой степени циклической деформации фольгу отклеивали и изучали развитие деформационного рельефа на её обратной стороне, формирующегося под действием накопившихся в ней высоких напряжений со стороны упруго нагруженной подложки.

На лицевой (свободной) поверхности фольги деформационный рельеф формируется последовательно, начиная от первых циклов нагружения и до его конца. Картина начальной деформации характеризуется внутриверными дислокационными сдвигами преимущественно одной системы (рис.3а). При увеличении числа циклов нагружения, на фоне сравнительно тонких линий скольжения, развивается локализация деформации в грубых полосах сдвига в отдельных зернах



(рис.3б). И, наконец, на последней стадии нагружения ( $N=10^6$  циклов) пластическая деформация сосредоточена в грубых полосах локализованной деформации (рис.3в).

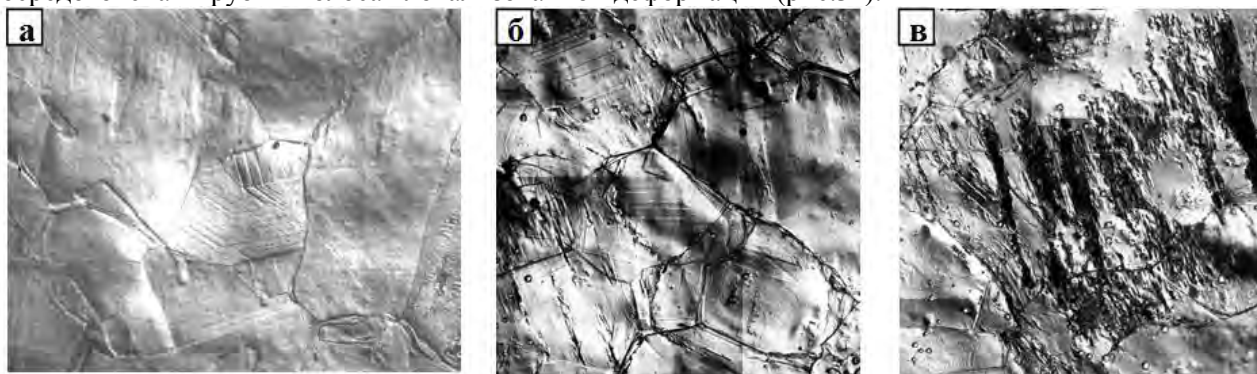


Рис.3. Композит Pb/Al. Лицевая поверхность фольги. а)  $N=2 \times 10^3$  цикла,  $\times 100$ ; б)  $N=3 \times 10^5$  цикла,  $\times 250$ ; в)  $N=10^6$  цикла,  $\times 250$

На рис 4 представлена картина деформационного рельефа обратной поверхности фольги отклеенной после  $10^6$  циклов знакопеременного изгиба. Показаны грубые мезополосы локализованной деформации (МПЛД), развивающиеся как процесс релаксации напряжений, накопившихся при циклическом нагружении композита. Установлено, что указанные полосы зародились в стыке зерен, которые развиваются в направлении  $\tau_{max}$ . В вершине полосы пластической деформации формируется встречное поле напряжений. Оно нарастает по мере продвижения полосы и при достижении его критической величины МПЛД меняет направление своего распространения на сопряженное  $\tau_{max}$  (EF) и так далее. В ряде случаев уже наблюдается развитие усталостных трещин в МПЛД. При их соединении поверхностный рельеф разрушенного образца имеет вид крупномасштабной блочной структуры (рис.2).

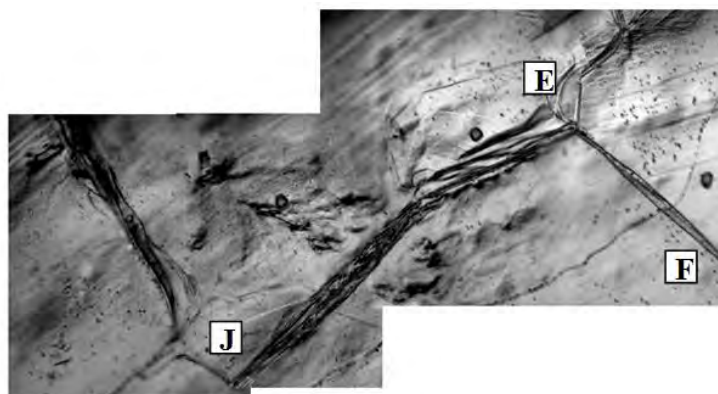


Рис.4. Композит Pb/Al. Обратная поверхность фольги,  $N=10^6$  цикла,  $\times 400$

Автор выражает благодарность академику РАН, профессору В.Е. Панину и научному руководителю, доктору физ.-мат. наук Т.Ф. Елсуковой.

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА СЕЛЕНА ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Просвирнин А.В.

Россия, ИМЕТ РАН, Pr@mt-today.ru

### Условия и методика проведения опыта

Наиболее рациональным способом приготовления водных коллоидных растворов, не взаимодействующих с водой химических элементов, в первую очередь – селена, является его внедрение в водную среду путем инъекции под воздействием лазерного импульса большой мощности. Облучение селена в данном случае проводилось в импульсном режиме с длительностью импульса 1 мс. Концентрация селена в воде определялась методом атомно-химической спектроскопии с индукционной плазмой (АЭС с ИНП). Эффективный источник атомной эмиссии - индукционная аргоновая плазма используется для определения всех элементов, исключая аргон. Анализируемый

материал во время исследования разогревается до температуры ~ 8000 К. При этом достигается высокая степень возбуждения атомов и частичная их ионизация. Для получения спектра изучаемого элемента использовали зону над ярко светящейся плазмой, где атомное излучение может быть измерено на низком уровне фона. АЭС с ИНП представляет собой метод, позволяющий с большой точностью одновременно определять большой набор элементов разных концентраций.

Существенным вопросом применения на практике любого нового препарата является характер его влияния на окружающий растения биоценоз, особенно - микробиоценоз почвы и эпифитную микрофлору растений. Было установлено, что получаемый лазерной абляцией коллоидный раствор селена в концентрациях, физиологически значимых для растений, оказывает положительное влияние на семена сельскохозяйственных культур и не оказывает существенного влияния на культуры грибов-фитопатогенов [2]. Раствор положительно влияет на всхожесть и прорастание семян. Объектами исследования были семена овощных, зеленых и цветочных культур. В работе исследовали водную коллоидную систему селена с концентрацией селена 2,3 мг/л. В контроле использовали физиологический раствор. По известной методике определяли процент всхожести семян, длину стебля и корня проростка. Повторность опыта – десятикратная.

Результаты исследования

Вид	Всхожесть, %		Длина корня, мм		Длина побега, мм	
	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт
Лук репчатый	10±0,3	15±0,5	0	3,3±0,05	1,0±0,09	0
Укроп	15±0,6	12±0,3	1,7±0,05	3,0±0,015	1,5±0,05	2,9±0,015
Астра	0	15±0,5	0	2,1±0,03	0	2,7±0,08

Таблица 1. Влияние коллоидного селена на всхожесть и прорастание семян.

Результаты исследований на третьи сутки после начала опыта представлены в табл. 1. Данная концентрация коллоидной системы селена не оптимальная. Даже при указанной концентрации наноразмерный селен положительно действовал на всхожесть семян, длину корня и длину побега. Семена астры, например, в контрольном варианте вообще не прорастали.

Существенной задачей явилось исследование влияния препарата на рост сельскохозяйственно-значимых микромицетов, паразитов растений и полезных почвенных грибов. В работе использовали 37 штаммов грибов из коллекций лаборатории микологии и фитопатологии Всероссийского института защиты растений и коллекции лаборатории зоологической микробиологии Всероссийского научно-исследовательского института сельскохозяйственной микробиологии. Определяли скорость роста, ростовые коэффициенты и морфолого-культуральные характеристики. Исследовались три концентрации селена: 0,001; 0,01; 1,0 мг/л.

В результате опыта коллоидный селен во всех концентрациях не оказал существенного влияния на рост сельскохозяйственно-значимых микромицетов. Необходимо отметить, что водная коллоидная система селена не ингибирует рост полезных почвенных микромицетов и не стимулирует рост грибов-фитопатогенов. Известно, что грибы родов *Fusarium* и *Penicillium* устойчивы к достаточно высоким концентрациям неорганических соединений селена и способны выдержать концентрации селенита натрия до 2 – 3,5 % в питательной среде. Известно, что меченый селен в грибах *Fusarium* переходит из неорганической формы (селенит) в органическую (селеноцистеин). Грибы рода *Alternaria* также характеризуются высокой устойчивостью к соединениям селена и способны его метилировать.

Следует отметить, что данные о влиянии соединений селена на микромицеты практически отсутствуют. Исследования по изучению влияния наноразмерного селена на грибы проводились впервые.

Влияние коллоидного водного раствора селена на картофель исследовалось на сорте картофеля Юбилей Жукова [3]. Исходная концентрация раствора составляла 3.7 мг/л. Через 30 суток после обработки клубней картофеля препаратом, разведенным 1:10, и в контрольном варианте – водой, проводили оценку прорастания опытных и контрольных клубней. Учитывались следующие показатели: средние почки, расположенные в центральном глазке на верхушке клубня; верхушечные, находящиеся в верхней части клубня, а также боковые – почки, размещенные в средней части клубня. Оказалось, что коллоидный селен стимулировал прорастание как верхушечных, так и боковых глазков, причем

боковых в большей степени, чем верхушечных. Известно, что урожай картофеля находится в прямой зависимости от числа проросших почек, так как именно они образуют наземные стебли, и чем их больше в кусте, тем больше в кусте клубней и выше урожай.

#### Выводы

1. коллоидный селен обладал пролонгированным системным действием.
2. коллоидный селен в концентрациях, физиологически значимых для растений, оказывает положительное влияние на семена сельскохозяйственных культур и не оказывает существенного влияния на культуры грибов-фитопатогенов.
3. обработка наземной части растений во время вегетационного периода коллоидным селеном повышает его содержание во всех частях растений.

#### Ссылки на литературу

1. Коваленко Л.В., Просвирнин А.В. Формирование методом лазерной абляции коллоидного раствора селена в воде.
2. Никонов И.Н., Иванов Л.И., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Влияние наноразмерного селена на рост сельскохозяйственно-значимых культур. Перспективные материалы, 2009, № 4, с. 54-57.
3. Чаленко Г.И., Герасимова Н.Г., Васюкова Н.И., Озерецковская О.Л. Наноселен - системный, пролонгированный элиситор защитных и ростовых реакций клубня картофеля. // АГРО-21

**Выраженаю благодарность** Профессору, д.т.н., Л.В.Коваленко

## УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ ТОНКОЛИСТОВОЙ ТРИП СТАЛИ

**Просвирнин Д.В.**

*Россия, ИМЕТ РАН, IMETRAN@yandex.ru*

Высоколегированные трип – стали используются для изготовления деталей ответственного назначения (в частности, торсионов несущих винтов вертолетов). Усталостные характеристики этих сталей рассмотрены в обзоре [1]. В настоящей работе исследовали статическую и усталостную прочность двух серий образцов (серии 1 и 2) трип - стали из холоднокатанной ленты толщиной 0,3 мм (серии 1 и 2) и образцы из ленты толщиной 0,8 мм после теплой прокатки (серия 3). В исходном состоянии структура исследованных образцов из трип - стали является двухфазной: аустенит + мартенсит деформации. Фазовый состав, определяли с помощью дифрактометра ДРОН-3 в СоК - излучении. Химический и фазовый состав исследованных серий трип-стали представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический и фазовый состав исследованных серий трип - сталей

Серия	Фазовый состав, % -Fe/-Fe	Содержание элементов, вес. %								
		C	Si	Mn	Ni	S	Cr	Mo	Ti	Al
Серия 1	61/39	0,214	0,572	0,493	5,590	0,004	10,80	2,08	0,015	0,007
Серия 2	66/34	0,25	0,519	0,397	5,520	0,005	10,00	1,82	0,014	0,010
Серия 3	91/9,9	0,20	0,425	0,398	5,770	0,001	14,30	2,60	0,012	0,004

Механические свойства при статическом растяжении определяли на механической 10 – тонной машине Instron 3380, а испытания на усталость проводили на установке Instron Electropuls E 3000 в условиях повторного растяжения с минимальным напряжением цикла 100 МПа и частотой нагружения 30 Гц. Для проведения как статических, так и усталостных испытаний использовались одни и те же образцы (рис. 1).

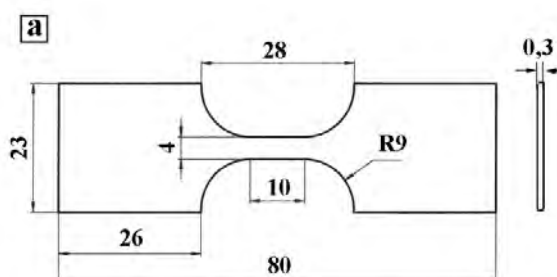


Рис. 1 Форма образца для определения механических характеристик

Механические свойства исследованных образцов показаны в таблице (таблица 2).

Таблица 2

Механические свойства образцов из трип – стали 23Х15Н5СМ3Г				
Серия	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	HV50
Серия 1	1750	894	21,6	468
Серия 2*)	1687	870	9,92	484
Серия 3	1298	332	75,5	190

\*) Механические свойства при статическом растяжении определяли на образце, который простоял  $10^7$  циклов при  $\sigma_{max} = 740$  МПа.

У образцов серии 3 толщиной 0,8 мм с меньшей объемной доли мартенсита наблюдаются более низкие значения прочностных характеристик (предела прочности и предела текучести), но значительно выше относительное удлинение по сравнению с образцами серии 1 и 2. Соответственно характеристики циклической прочности выше у образцов серий 1 и 2 (рис. 2)

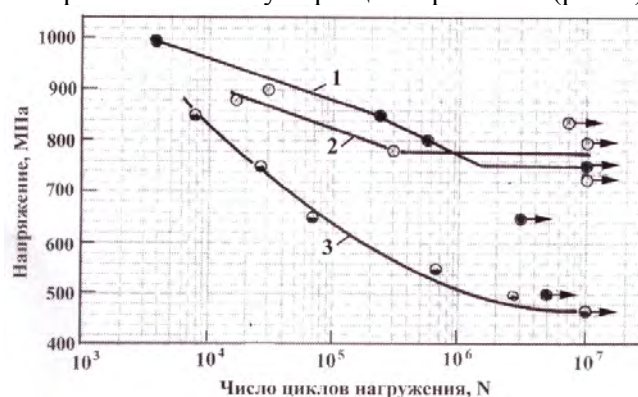


Рис. 2. Кривые усталости образцов из трип – стали 23Х15Н5СМ3Г при повторном растяжении: номера на рисунке соответствуют номерам серий.

У образцов серий 1 и 2 предел выносливости находится в интервале напряжений 780 – 80 МПа, а у образцов серии 3 составляет 470 МПа. Из рисунка 3 видно, что предел выносливости плоских образцов серии 1 из трип стали равен 750 МПа, и соответственно отношение  $R_m / \sigma_B$  составляет 0,43.

На поверхности усталостного разрушения наблюдается довольно плоский рельеф с характерными усталостными бороздками, наличие которых отражает прерывистый рост усталостной трещины. Между некоторыми бороздками в мартенситной фазе наблюдается вторичное растрескивание. Наблюдаются также участки квазивязкого рельефа, а также трещины вытянутые вдоль направления распространения усталостной трещины, по - видимому, связанные с скоплением неметаллических включений и расслоением материала при холодной прокатке. Статический долом материала связан с типичным вязким ямочным рельефом.

#### Литература

1. Терентьев В.Ф., Кораблева С.А. Усталостная прочность высоколегированных коррозионно – стойких трип – сталей (обзор) // Деформация и разрушение материалов, 2012, № 5 , с. 2 – 11.

Работа выполнена под руководством д.т.н., профессора В.Ф. Терентьева. Автор благодарит к.т.н. Л.Е. Алексею за материал, предоставленный для исследований.

# МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ

## Fe-Cr-Co С 13% Со

Пудовкина И.С.

Россия, ИМЕТ РАН, *pudovkina\_is@mail.ru*

Магнитотвердые сплавы на основе системы Fe-Cr-Co относятся к деформируемым в горячем и холодном состоянии сплавам. Они отличаются сочетанием высоких магнитных свойств с прочностью, коррозионной стойкостью и пластичностью в определенных структурных состояниях.

Высококоэрцитивное состояние в сплавах Fe-Cr-Co возникает в результате спинодального распада  $\alpha$  - твердого раствора с ОЦК решеткой на две изоморфные ОЦК фазы:  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , из которых фаза  $\alpha_1$  обогащена железом и кобальтом, а фаза  $\alpha_2$  — хромом в процессе термомагнитной обработки (ТМО) или предварительной пластической деформации и последующих многоступенчатых отпусков.

Известно, что на Fe-Cr-Co сплавах с 3-5 масс.% Со получены высокие магнитные свойства ( $(BH)_{\text{макс.}} > 40$  кДж/м<sup>3</sup>,  $B_r > 1,3$  Тл,  $H_{\text{св}} > 45$  кЭ). Время ТМО отличается значительной продолжительностью (около 150 час). Полученные результаты свидетельствуют о возможности снижения содержания кобальта в Fe-Cr-Co сплавах до определенного уровня, обеспечивающего получение высоких магнитных свойств, но следует учитывать, что с уменьшением содержания кобальта увеличивается время, затрачиваемое на ТМО сплава. Представляет интерес разработка магнитотвердых деформируемых сплавов с содержанием кобальта на уровне 8-10 масс.%, для достижения наибольшей экономической эффективности.

Цель работы: изучить взаимосвязь магнитных свойств и структуры сплава Fe-26Cr-13Co, дополнительно легированного Ti, Si, Mo, Nb, V и Ni.

Исходными материалами служат литые образцы состава: Fe-основа, 25,7%Cr, 13,1%Co, 2,03%Ti, 1,24%Si, 0,98%Mo, 0,84%V, 0,75%Nb, 0,70%Ni.

Образцы длиной 20 мм получали из сортового проката диаметром 14 мм путем токарной обработки на диаметр 12 мм. Термическую обработку проводили в муфельных печах, оборудованных системами автоматического и программируемого регулирования температуры, ТМО осуществляли в лабораторной установке с панцирным электромагнитом, обеспечивавшим напряженность магнитного поля  $H=320$  кА/м.

Магнитные гистерезисные свойства образцов измеряли на гистерезисографах Permagraph L и УИ.ФИ-400\5-003. Травление шлифов для выявления микроструктуры проводили царской водкой (1 часть  $HNO_3$  и 3 части HCl). Исследование структуры – на металлографическом микроскопе «Olympus Gx51».

Оптимизацию магнитных гистерезисных свойств сплава проводили методом планирования эксперимента, обработку результатов осуществляли с помощью пакета программ Statgraphics Plus 5.1.

Образцы подвергались ТМО по следующему режиму: закалка от 1150°C в воду, нагрев до температуры  $T_1(700^\circ\text{C})$ , выдержка в течение 60 мин, охлаждение в магнитном поле со скоростью  $v_1$  в интервале температур  $T_2 - T_3(600^\circ\text{C})$ , выдержка 20 мин, охлаждение до температуры  $T_4(500^\circ\text{C})$  со скоростью  $v_2$  без магнитного поля. Выявлена оптимальная ТМО, состоящая в охлаждении со скоростями  $v_1$  около 80 °C/ч и  $v_2$  8 °C/ч.

В ходе эксперимента стало ясно, что получение высоких магнитных свойств исследуемого сплава возможно и при сокращении продолжительности термомагнитной обработки, что является перспективным направлением для дальнейших исследований.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы сотрудникам ИМЕТ РАН д.т.н. Миляеву И.М. и и.о. м.н.с. Вомпе Т.А.

Литература: Chin G.L., Green M.L., Sherwood R.C., Wernick J.H. Low-Cobalt FE-CR-CO Permanent Magnet Alloy Processing // United States Patent No 4,311,537, C21D ¼; 148/108. Filed: Apr, 22, 1980. Jan.19, 1982.



# ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СВАРИВАЕМОСТИ ТРУБНОЙ СТАЛИ КЛАССА ПРОЧНОСТИ X100 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРАХ ТЕРМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ СВАРКИ В ОКОЛОШОВНОМ УЧАСТКЕ ЗОНЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ

Рингинен Д.А.

Россия, ОАО «Выксунский металлургический завод», [d.ringinen@gmail.com](mailto:d.ringinen@gmail.com)

**Введение** Современные магистральные трубопроводы – это высоконагруженные электросварные конструкции, работающие в экстремальных условиях под действием внутреннего давления и внешних неблагоприятных условий.

В настоящее время происходит переход к трубопроводам нового поколения, отличающимся повышенной экономической и эксплуатационной эффективностью за счет использования высокопрочных сталей и труб с минимальной металлоемкостью. Сварка данного вида толстостенных высокопрочных труб на настоящий момент является актуальной проблемой, как при производстве электросварных труб, так и при монтаже трубопроводов.

Одной из важнейших технологических характеристик сталей, применяемых в сварных конструкциях, является свариваемость.

Технологическая свариваемость – это характеристика металла, определяющая его реакцию на воздействие сварки и способность образовывать сварное соединение с заданными эксплуатационными свойствами. В этом случае свариваемость рассматривается как степень соответствия свойств сварных соединений одноименным свойствам основного металла или их нормативным значениям.

Поскольку число показателей, характеризующих свойства основного металла, велико, технологическая свариваемость является комплексной характеристикой, включающей, в том числе, следующие показатели:

- реакция металла на термомеханический цикл сварки;
- сопротивляемость образованию горячих трещин;
- сопротивляемость замедленному разрушению при сварке (холодные трещины);
- соответствие свойств сварного соединения заданным эксплуатационным свойствам.

Механические, технологические и служебные свойства сварных соединений в трубе, а так же структурно-фазовые превращения стали зависят от степени нагрева металла и характера распределения теплоты в процессе сварки. Возникновение сварочных напряжений также зависит от цикла нагрева и охлаждения околошовной зоны (ОШЗ) трубы. Таким образом, практически все процессы, протекающие в стали при сварке, зависят от термических циклов сварки и в значительной степени могут определяться их параметрами. Поэтому при изучении сварочных процессов важное место отводится вопросам расчетного и экспериментального определения термических циклов сварки.

**Основные идеи и методы решения** Исследование свариваемости проводили на основе имитации термических условий сварки и их влияния на структуру и свойства околошовной зоны трубы.

С целью создания теплового режима сварочного процесса, необходимого для имитации структуры стали в зоне термического влияния, был произведен математический расчет температурного поля сварного соединения в зависимости от расстояния до сварочной ванны. Для имитации сварочных циклов в околошовной зоне трубы был использован испытательный комплекс Gleeble 3180.

В ходе исследования были изучены фазовые превращения аустенита в металле околошовной зоны при сварке, а так же проведены эксперименты для последующего изучения влияния режима охлаждения сварного соединения на ударную вязкость стали ОШЗ при различных температурах.

Для расчета термического цикла было выполнено математическое моделирование автоматической четырехдуговой сварки стальных пластин толщиной 20 мм, основанное на параметрах реального процесса автоматической сварки внутреннего шва трубы. Расчет значений параметров термического цикла сварки был основан на теории тепловых процессов, описанной А.Н. Рыкалыным.

На основании данного расчета были сформированы режимы экспериментов по имитации термического влияния на околошовную зону трубы при сварке (рис.1). Для изучения влияния интенсивности охлаждения на ударную вязкость ОШЗ и построения ССТ-диаграммы, скорость охлаждения металла околошовной зоны было решено варьировать в интервале  $1,2 \div 300 \text{C/с}$ .

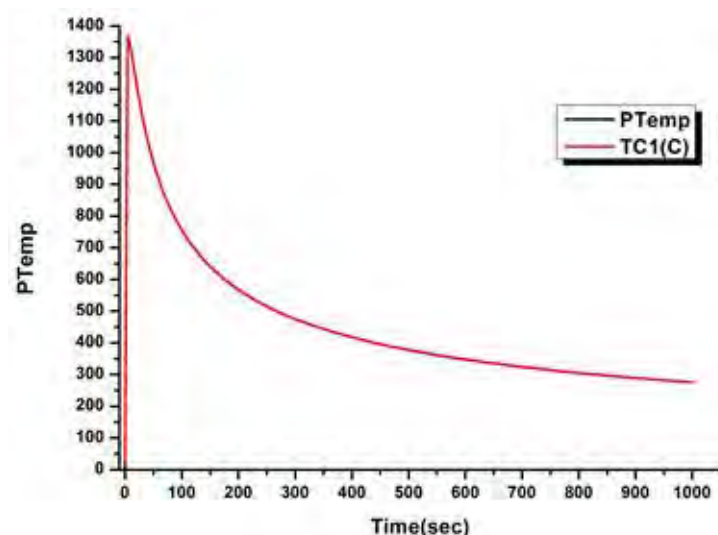


Рис. 1. Пример графика, имитирующего термические условия в околошовной зоне трубы при сварке.

Склонность металла зоны термического влияния к хрупкому разрушению оценивали по результатам испытания на ударный изгиб образцов с имитированной микроструктурой околошовной зоны. Для исследования ударной вязкости из испытанных на комплексе Gleeble образцов изготовили образцы размерами 10x10x55 мм с острым надрезом (KCV) и провели испытания в интервале температур от +20 до -60°C.

Оценка твердости и микроструктуры образцов с различной интенсивностью охлаждения была проведена на образцах, использованных для дилатометрического анализа.

Для определения соответствия математического моделирования термических циклов и теплового поля при сварке и экспериментов по имитации термического цикла сварки в околошовной зоне трубы на комплексе Gleeble 3180 реальным тепловым процессам, происходящим в ходе сварки, было произведено сравнение микроструктур и значений ударной вязкости ОШЗ, полученных в результате реальной сварки и ее имитации.

### Результаты

Результатом исследования свариваемости трубной стали являются зависимости ударной вязкости и доли вязкой составляющей металла околошовной зоны трубы от скорости охлаждения при различных температурах.

Анализ данных испытаний на ударную вязкость и фрактограмм поверхностей разрушения, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, свидетельствует о склонности исследуемой стали к хрупкому разрушению при низких температурах, в особенности в случае низкой интенсивности охлаждения. Отмечается так же снижение вязких свойств в образцах, подвергнутых термическому циклу сварки со скоростями охлаждения  $58 \div 200^\circ\text{C}/\text{с}$  в интервале температур 800-700°C.

Исследование микроструктур образцов имитирующих ОШЗ показало, что в основном они представляют собой верхний бейнит различной дисперсности. В случае скоростей охлаждения до  $w_{800-700}=10^\circ\text{C}/\text{с}$  в структуре образцов хорошо заметны относительно большие исходные зерна аустенита, образованные в результате значительного времени пребывания стали при температуре выше критической точки  $A_{c3}$ .

### Выражение благодарности

Автор выражает благодарность д.т.н. Эфрону Л.И. за помощь в подготовке эксперимента и интерпретации результатов.

## АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ И ОТЖИГА

Ромашова Ю.Н.

*РФ, Новосибирский государственный технический университет, julevern@inbox.ru*

Среди наиболее перспективных методов получения материалов с мелко- и ультрамелкозернистой структурой можно выделить различные процессы поверхностной пластической деформации. Для сохранения материалом пластичности после деформации проводят дополнительную термическую обработку, например рекристаллизационный отжиг. Однако микроструктура, которая развивается в процессе рекристаллизации, во многом зависит от ориентировки кристаллической решетки и распределения дислокаций в материале.

Цель данной работы заключалась в исследовании особенностей микроструктурных превращений, происходящих в материалах с ОЦК структурой в результате поверхностной пластической деформации и последующего отжига.

В качестве материалов исследования использовалось Армко-железо со средним размером зерна 20-30 мкм, имеющее ОЦК структуру. Цилиндрические образцы диаметром 16 мм предварительно механически обрабатывались, затем подвергались поверхностному пластическому деформированию сферическим индентором, колеблющимся с ультразвуковой частотой. При этом деформирование материалов происходило с различной нагрузкой 5, 10, 20, 30 кг. Затем образцы подвергали рекристаллизационному отжигу без фазовой перекристаллизации в интервале температур 520-700 °С в течение 1 часа. Структурные преобразования в техническом железе оценивали с помощью оптической микроскопии. Механические свойства оценивались по изменению микротвердости.

В результате ультразвуковой обработки было отмечено, что степень пластической деформации уменьшается с увеличением расстояния от поверхности, т.е. происходит формирование градиентной структуры. При последующем отжиге это приводит к формированию различной структуры на разных по глубине участках.

При нагреве до 520 °С в материале протекают полигонизационные процессы. При температуре 560 °С на месте бывших деформированных зерен формируются рекристаллизованные зерна, свободные от напряжений. Их размер составляет 1-5 мкм. Последующий нагрев приводит к росту рекристаллизованных зерен до 7-15 мкм. Уже при температуре 590 °С первичную рекристаллизацию сменяет собирательная рекристаллизация, которая заключается в равномерном увеличении размера зерна за счет миграции и аннигиляции границ зерен. При температуре 700 °С на расстоянии 400-550 мкм от поверхности наблюдается аномальный рост зерен, связанный с действием критических степеней деформации (5 %). Величина зерна составляет 50 мкм.

Структурные изменения, происходящие в железе, в значительной степени оказывают влияние на характер кривых микротвердости. Результаты измерения микротвердости технического железа представлены в виде соответствующих графиков на рис.1. После ультразвуковой обработки поверхности происходит значительное увеличение микротвердости. Для Армко-железа микротвердость возрастает с 1500 МПа до 2300 МПа (рис. 1 а). При небольшом нагреве микротвердость материала не падает и остается примерно на одинаковом уровне. По мере приближения к центру образца микротвердость постепенно падает и на расстоянии 200 мкм выходит на стационарный уровень. Постепенное падение микротвердости происходит за счет формирования градиентной структуры технического железа в процессе ультразвуковой обработки. При появлении первичных признаков рекристаллизации на поверхности образцов наблюдается резкое падение микротвердости до уровня ниже исходного материала (рис. 1 б). Это связано с уменьшением избыточной плотности дислокаций и точечных дефектов, которые были введены в материал при ультразвуковой обработке, и последующим формированием новой зеренной структуры. На расстоянии 200-400 мкм происходит значительное падение микротвердости до 1250 МПа за счет аномального роста ферритных зерен (рис. 1 г).

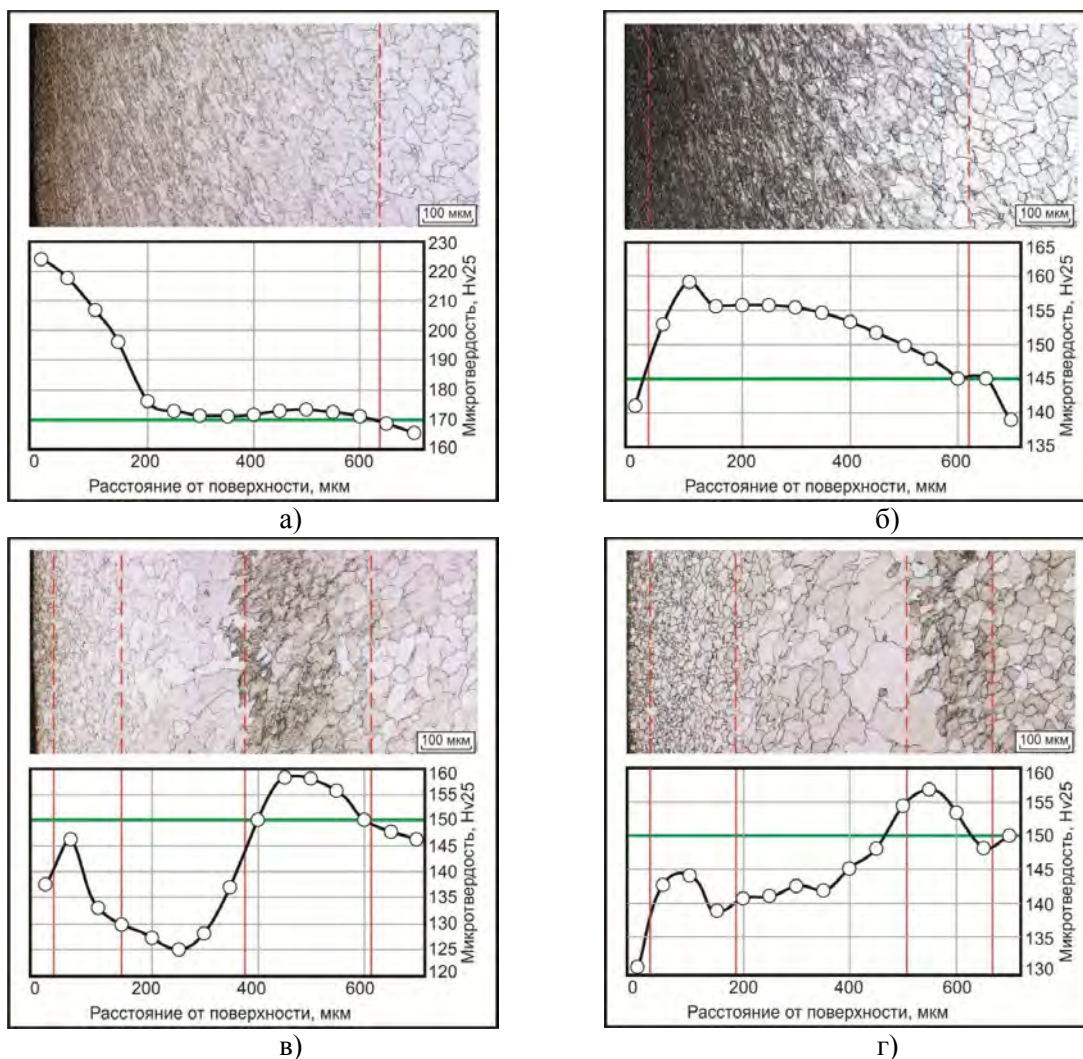


Рис. 1. Микротвердость поверхностного слоя Армко-железа после ультразвуковой обработки и отжига при различных температурах: а – 520°C, б – 560°C, в – 650°C, г – 700°C

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Батаеву А.А., а также к.т.н. Батаеву И.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «НИКЕЛЬ – АЛЮМИНИД НИКЕЛЯ – АЛЮМИНИЙ» ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЛИТЬЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Самейцева Т.С.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, pandorra.06@mail.ru

В настоящее время одной из актуальных задач для таких областей промышленности, как авиа- и ракетостроение является разработка слоистых композиционных материалов типа «металл – интерметаллид». Чередование твердых, прочных слоев интерметаллидов и пластичных слоев металла обеспечивает высокие показатели ударной вязкости и трещиностойкости материала наряду с высокими прочностными свойствами. Данные характеристики позволяют эффективно использовать материал в условиях усталостного и динамического нагружения.

Целью работы является исследование влияния температуры и длительности отжига композиционного материала «никель – алюминид никеля – алюминий» на процесс образования интерметаллидных прослоек на границе раздела никеля и алюминия.

Известно несколько технологий получения композитов «металл-интерметаллид», среди которых наиболее широко распространена технология реакционного синтеза, изучению которого были посвящены работы многих научных коллективов [1 - 6]. Технология, реализуемая в настоящей работе,



заключается в заливке алюминия в форму с предварительно установленными в неё пластинами никеля с последующим отжигом сформированного слоистого пакета.

В качестве исходных материалов использовались пластины никеля марки НП2 толщиной 1 мм и алюминий марки А5. Заливка алюминия осуществлялась в графитовую форму с закреплёнными в ней пластинами никеля. Расстояние между пластинами никеля составляло 1 мм. В процессе заливки воздух из формы откачивался при помощи диффузионного насоса, остаточное давление в форме составляло  $10^{-2}$  МПа.

Отжиг композита осуществлялся в муфельной печи в воздушной атмосфере при температурах 620, 640 и 720 °С, время отжига составляло 3, 5, 10, 20, 50 часов. Для предотвращения взаимодействия поверхности образцов с газами атмосферы и сохранения геометрических параметров образцы покрывали жаростойкой обмазкой на основе силиката натрия.

Структура образцов после термической обработки представлена на рисунке 1,а. В результате диффузии и химической реакции между никелем и алюминием сформировалась диффузионная зона, состоящая из двух слоев с четкой границей раздела. В результате проведения микрорентгеноспектрального анализа было установлено, что слой, имеющий микротвердость 8740 МПа, соответствует химическому составу интерметаллида  $Ni_2Al_3$ , а фаза с микротвердостью 5720 МПа соответствует интерметаллиду  $NiAl_3$ . В образцах, отожженных при 620 и 640 °С фаза  $Ni_2Al_3$  растет сплошным протяженным слоем со стороны никеля. Фаза  $NiAl_3$  присутствует в небольшом количестве и представляла выделения вытянутой пластинчатой формы, растущих вглубь алюминиевого слоя.

В составе структуры композита, отожженного при 720 °С (рис. 1,б), помимо интерметаллидных слоев  $Ni_2Al_3$  и  $NiAl_3$  можно наблюдать колонии эвтектики, состоящие из алюминия и фазы  $NiAl_3$  и большое количество выделений фазы  $NiAl_3$ . Интерметаллид  $NiAl_3$  формируется в виде колоний кристаллов, имеющих в большинстве квадратное сечение с отверстиями неправильной формы, распределенных во всем объеме алюминиевого слоя.

Дифференциально интерференционный контраст выявил, что интерметаллид  $Ni_2Al_3$  имеет зерненую структуру. Размер зерна интерметаллида  $Ni_2Al_3$  уменьшается от 9 мкм до 3 мкм по мере удаления от слоя алюминия и приближения к слою никеля. (рис. 2).

Установлено, что толщина интерметаллидной прослойки  $Ni_2Al_3$  увеличивается с повышением температуры и увеличением длительности термической обработки, что показано на рисунке 3.

По итогам проделанной работы можно сделать вывод, что в результате термической обработки композитов никель – алюминий на границе раздела металлов образуется диффузионная зона, состоящая из интерметаллидов  $NiAl_3$  и  $Ni_2Al_3$ . При температуре отжига, превышающей 640 °С в структуре присутствует эвтектика, состоящая из алюминия и  $NiAl_3$ . Отжиг образцов при температуре 720 °С, ведет к увеличению содержания фазы  $NiAl_3$ , находящейся в составе структуры в виде колоний кристаллов.

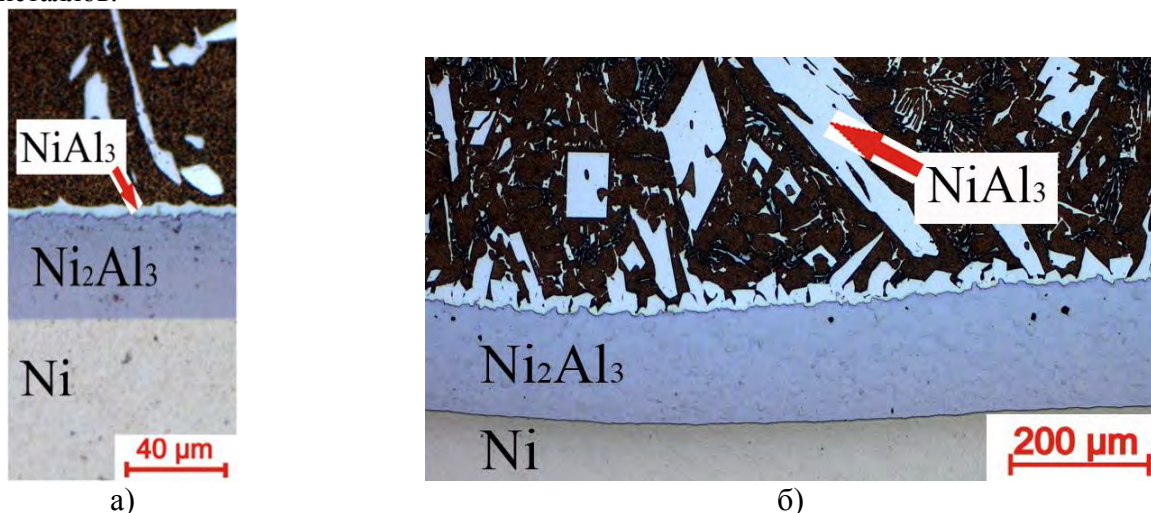


Рисунок 1. Структура композита «никель – алюминид никеля – алюминий», отожженного при а) 640 °С в течение 5 ч б) 720°С в течение 5 ч



Рисунок 2. Зеренная структура интерметаллида  $Ni_2Al_3$  (отжиг  $720\text{ }^{\circ}C$ , 10 ч)

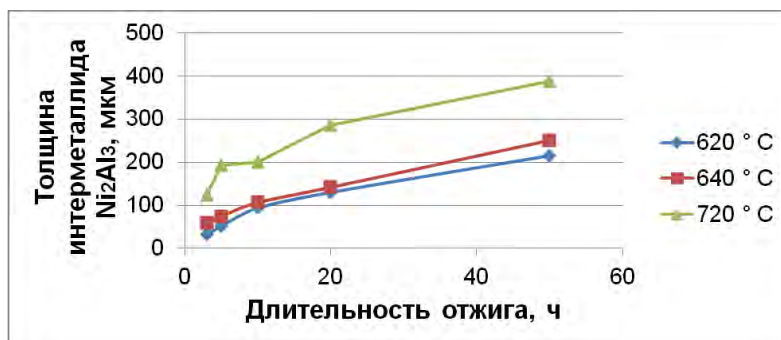


Рисунок 3. График зависимости толщины прослойки  $Ni_2Al_3$  от длительности отжига

Список литературы:

1. Ping Zhu, J.C.M. Li, C.T. Liu, *Materials Science and Engineering*, A239–240, 1997, pp. 532–539.
2. G.A. Lo'Pez, S. Sommadossi, W. Gust, E.J. Mittemeijer, P. Zieba, *Interface science* 10, 2002, pp. 13–19.
3. HU Hian-hua, SHI Yu-xiang, *Journal of Wuhan university and technology*, Vol. 8, No. 2, 2003.
4. X.-A Zhao, H.-U Yang, E. Ma, M.-A Nicolet, *J. Appl. Phys*, vol. 62, no. 5, 1987, hh. 1821 – 1825.
5. Jinkeun Oh, Sung Gyu Pyo, Sunghak Lee, Nack J. Kim, *Journal Of Materials Science*, vol. 38, 2003, pp. 3647 – 3651.
6. Ren Xiao, Chen Guoqing, Zhou Wenlong, Wu Chengwei, Zhang Junshan, *Journal of Wuhan University of Technolotgy-Mater. Sci. Ed.*, Oct.2009, pp. 787 – 790.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю В.А. Батаеву.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ АУСТЕНИТНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ

Самсонова М.А.

Россия, ИМЕТ РАН, [r\\_sm@inbox.ru](mailto:r_sm@inbox.ru)

Во всем мире (в США, Европе и, особенно, в Японии) и в России актуальной является работа по созданию новых высокожаропрочных аустенитных сталей, работоспособных при все более высоких температурах и напряжениях (например – в энергетических паросиловых установках с более высоким, чем у применяющихся, уровнем КПД). Для этого необходима их работоспособность при высоких температурах под все более высоким давлением пара, поскольку установлено, что при повышении температуры пара до  $650\text{--}720\text{ }^{\circ}C$  и его давления от 140 до  $300\text{--}375$  атм их КПД возрастает от 35 до ~50%.

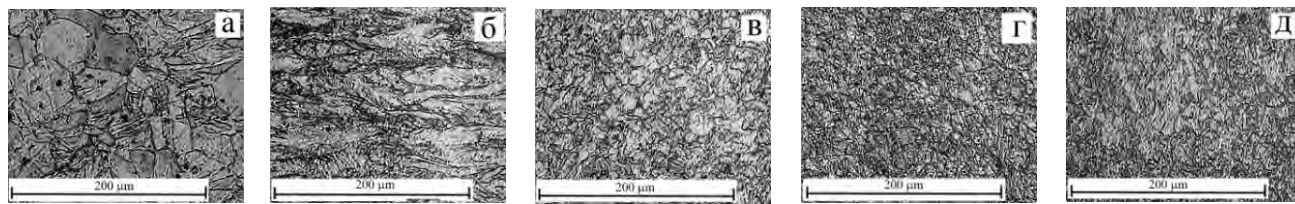
Для установления составов жаропрочных сталей, работоспособных при температуре свыше  $650\text{ }^{\circ}C$  были проведены исследования металла лабораторных плавок шести Cr-Ni-Mn жаропрочных аустенитных азотсодержащих сталей с различным содержанием легирующих элементов,

Слитки массой 24 кг ковали на прутки квадратом  $13\times 13$  мм. Для выбора оптимальной температуры нагрева под закалку исследовали микроструктуру сталей послековки и закалки от температур  $1000\text{--}1150\text{ }^{\circ}C$  (1 ч, вода). Для установления сталей, способных обеспечить наилучшее сочетание механических свойств при температурах эксплуатации, определяли кратковременную прочность в состояниях послековки, а также послековки, закалки от  $1150\text{ }^{\circ}C$  (1ч, вода) и старения ( $750\text{ }^{\circ}C$ , 10 ч, воздух). Испытания на длительную прочность проводили на испытательном оборудовании ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» на образцах с диаметром и длиной рабочей части 20 и 50 мм, соответственно, по ОСТ 108.901.102-78 «Котлы, турбины и трубопроводы. Методы определения жаропрочности металлов». В соответствии с данным ОСТ определяли параметр длительной прочности

На рисунке 1 представлены микроструктуры изученных горячекованных сталей, на рисунке 2 - микроструктуры сталей 01X15N22AG2B4TЮ и 02X16N11AG12MДФБ послековки с последующей закалкой от  $1000\text{--}1150\text{ }^{\circ}C$ . Повышение температуры нагрева под закалку от 1000 до  $1150\text{ }^{\circ}C$  приводит к росту аустенитного зерна. У сталей, не содержащих ванадия зерно увеличивается от 30 до 100 мкм, у сталей 02X16N11AG12MДФБ и 02X18N12AG11MФБ, содержащих 1,5-1,55%V и 0,21-0,34%N,

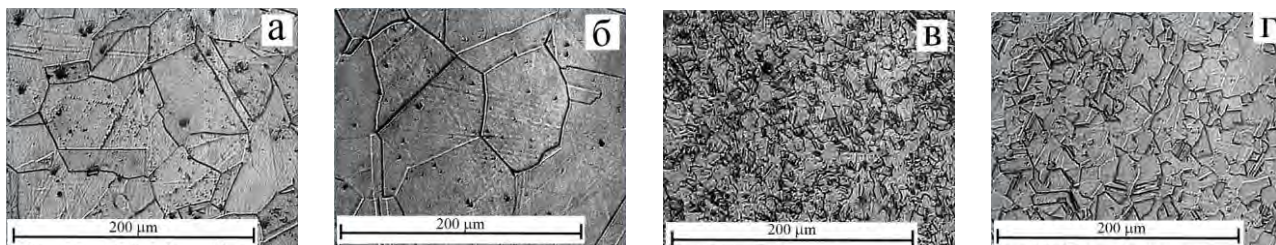


мелкозернистая ( $d_{ср} \sim 25$  мкм) структура с большим количеством двойников отжига сохраняется и после нагрева до  $1150^{\circ}\text{C}$ .



01X15H22AG2B4TЮ 02X16H24AG2M2B2T 02X15H15AG2MB2Б 02X16H11AG12MДФБ 02X18H12AG11MФБ

Рис. 1. – Микроструктура горячекованых (температура нагрева под ковку  $1180^{\circ}\text{C}$ ) сталей.

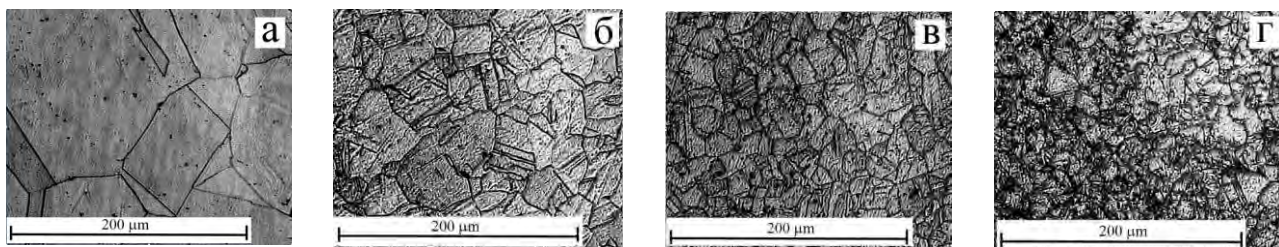


01X15H22AG2B4TЮ

02X16H11AG12MДФБ

Рис. 2. Микроструктура сталей послековки с последующей закалкой от  $1000$  (а, в) -  $1150^{\circ}\text{C}$  (б, г)

Старение закаленных от  $1150^{\circ}\text{C}$  сталей 02X16H24AG2M2B2T, 01X15H22AG2B4TЮ, 02X18H12AG11MФБ, 02X15H21AG2B4T при  $750^{\circ}\text{C}$  в течение 10 ч (см. микроструктуры на рисунке 3) приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки аустенита от  $3,612$  до  $3,607\text{\AA}$ , что связано с распадом пересыщенного азотом  $\gamma$ -твердого раствора с выделением избыточных фаз.



01X15H22AG2B4TЮ

02X15H15AG2MB2Б

02X16H11AG12MДФБ

02X18H12AG11MФБ

Рис.3 - Микроструктура образцов жаропрочных сталей после закалки от  $1150^{\circ}\text{C}$  1ч с последующим старением от  $750^{\circ}\text{C}$  10 ч

Результаты кратковременных испытаний на растяжение показали, что стали 01X15H22AG2B4TЮ и 02X18H12AG11MФБ как в кованном, так и в термообработанном (закалка от  $1150^{\circ}\text{C}$  с последующим старением от  $750^{\circ}\text{C}$  – 10 час) состояниях имеют среди остальных исследованных сталей при температурах от  $650$  до  $750^{\circ}\text{C}$  наиболее высокие прочностные характеристики ( $\sigma_{0,2} = 540\text{--}330$  МПа,  $\sigma_{\text{в}} = 600\text{--}400$  МПа).

По итогам кратковременных испытаний на растяжение стали 01X15H22AG2B4TЮ и 02X18H12AG11MФБ в качестве перспективных жаропрочных материалов были рекомендованы для испытаний на длительную прочность.

Проведенные испытания при  $680$  и  $730^{\circ}\text{C}$  и напряжениях  $140, 180, 220, 260$  и  $300$  МПа сталей 01X15H22AG2B4TЮ и 02X18H12AG11MФБ, подвергнутых перед испытаниями на жаропрочность ковке, либо ковке с последующей закалкой ( $1150^{\circ}\text{C}$ , 1 ч, вода) и старением ( $750^{\circ}\text{C}$ , 10ч), показали их высокую жаропрочность. Эти стали характеризуются после испытаний высокой твердостью (до  $\text{HV} = 439$  у стали 01X15H22AG2B4TЮ и до  $\text{HV} = 380$  у стали 02X18H12AG11MФБ), свидетельствующей о выделении в их структуре значительного количества частиц упрочняющих фаз, происходящем как в результате обработки перед испытаниями, так и в процессе испытаний на жаропрочность. По данным металлографического анализа после всех режимов испытаний сталь 02X18H12AG11MФБ содержит на единице длины в 2-2,4 раза большее количество частиц избыточных фаз, чем сталь 01X15H22AG2B4TЮ, и при одинаковых для обеих сталей уровнях напряжения и температурах испытания сталь 02X18H12AG11MФБ превосходит сталь 01X15H22AG2B4TЮ по величине времени до разрушения.

Для образцов обеих сталей, испытанных при  $680^{\circ}\text{C}$ , повышение уровня напряжения при испытаниях на жаропрочность приводило к увеличению количества выделившихся частиц. Для

образцов, испытанных при 730°C, при повышении приложенных напряжений прослеживается тенденция к снижению количества частиц избыточных фаз, что может быть объяснено тем, что в процессе выдержек под напряжением при такой высокой температуре происходит процесс коагуляции частиц избыточных фаз. При всех условиях испытаний образцов обеих сталей зарождение и распространение трещин, приводящее к разрушению, происходило по границам зерен (см. рисунок 4).

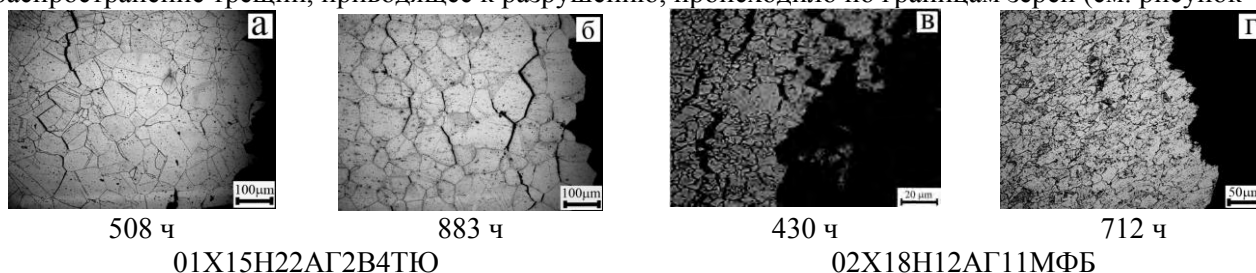


Рис.4 - Микроструктура образцов жаропрочных сталей после испытаний на длительную прочность при 730°C, 140 МПа: а, в - послековки; б, г - послековки, закалки от 1150°C, старения от 750°C

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni<sub>3</sub>Al ТИПА ВКНА С РАЗНЫМИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМИ ОРИЕНТАЦИЯМИ

Самсонова М.А.

*РФ. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, m\_sm@inbox.ru*

Сплавы на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al типа ВКНА, разработанные Всероссийским институтом авиационных материалов при участии Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, являются перспективным материалом для замены никелевых жаропрочных сплавов. Из литейных сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al изготавливают монокристаллические лопатки и другие детали горячего тракта современных ГТД (камеры сгорания, створки сопла и др.). Образцы сплава с кристаллографической ориентацией (КГО) <111> обладают более высокими прочностными свойствами, чем образцы с КГО <001> и <011>. Детали работают в условиях знакопеременных нагрузок и термоциклирования.

Целью настоящей работы является изучение влияния условий термоциклирования на число циклов до разрушения и характер изменения структуры образцов с КГО <001> и <111>.

**Экспериментальная часть** Исследовали структуру и фазовый состав образцов сплава типа ВКНА-1В с КГО <001> и <111> после термоциклирования при температурах 100↔850°C, 100↔1050°C, 100↔1100°C для каждого образца. Образцы были изготовлены и испытаны в ФГУП ВИАМ. Для испытаний использовались пропорциональные цилиндрические образцы с соотношением длины рабочей части к ее диаметру равным 5. Диаметр образца составлял 5 мм. Структуру сплава исследовали на образцах из зоны разрушения (продольное сечение) и из области замка (головка, поперечное сечение). Микроструктуру сплава исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420. Проводился количественный расчет объемной доли структурных составляющих с помощью «линейного метода определения структурного состава сплава по объему». Микроструктуры образцов (после термоциклирования) приведены в таблице. Многокомпонентный сплав типа ВКНА-1В является гетерофазным: эвтектика γ'-Ni<sub>3</sub>Al+γ-Ni (до 15 об. %). Имеется некоторое количество первичных выделений γ'-Ni<sub>3</sub>Al. Эвтектика представляет прерывистые прослойки выделений γ<sub>эвт</sub>-Ni в γ<sub>эвт</sub>-Ni<sub>3</sub>Al матрице.

При термоциклировании в интервале 100↔850°C в структуре образцов с обеими КГО принципиальных изменений по сравнению с исходным состоянием ни в шейке, ни в головке не происходит. Средняя толщина прослоек γ- фазы колеблется в пределах 0,15-0,3 мкм. При увеличении температурного интервала термоциклирования до 100↔1050°C и далее до 100↔1100°C в структуре образцов обеих ориентаций произошли принципиальные изменения.

В головках образцов (воздействие изменения температуры) и в шейках (одновременное воздействие изменения температуры и нагрузки) толщина γ прослоек увеличилась. В головках образцов, не зависимо от КГО сплава, произошло незначительное увеличение толщины γ прослоек (в 1,3 – 1,7 раз),

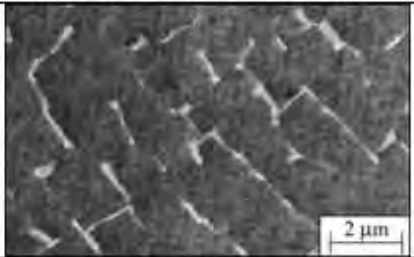
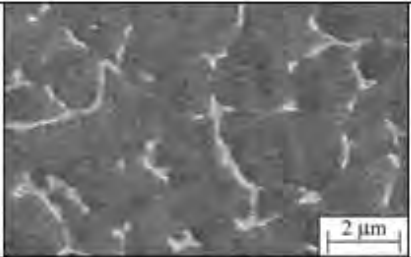
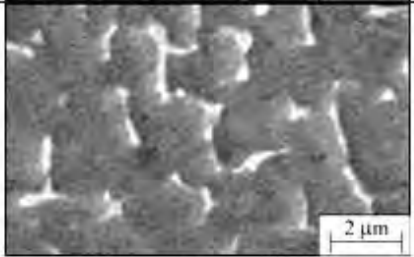
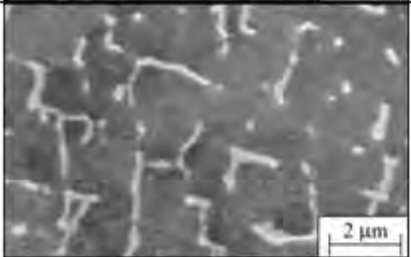
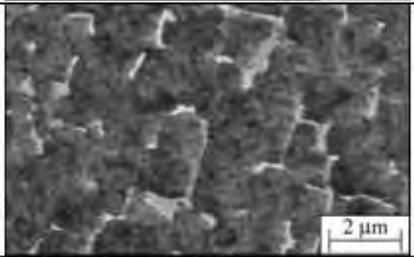
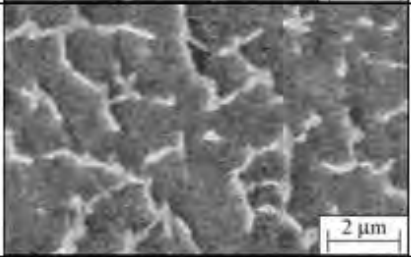
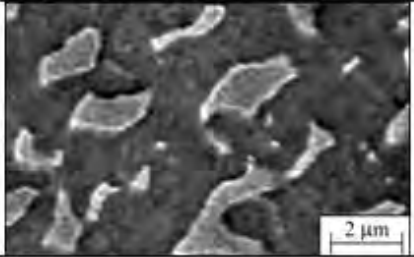
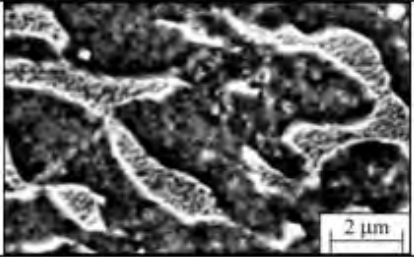


тогда как в шейках образцов толщина  $\gamma$  прослоек выросла в 3,5 и 4 раза (для ориентаций  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$  соответственно) по сравнению с исходным состоянием.

Морфология участков  $\gamma'$ - и  $\gamma$ - фаз в головке образца сохраняет тот же вид, что и в образцах в исходном состоянии и в образцах после термоциклирования  $100 \leftrightarrow 850^\circ\text{C}$ . Толщина вытянутых в продольном направлении прерывистых выделений  $\gamma$ - фазы увеличилась до 0,7-1 мкм. Произошли принципиальные изменения в структуре выделений  $\gamma$ -Ni: если в головке образцов они являются однофазными, то в шейках образцов внутри выделений  $\gamma$ -Ni обнаружены дисперсные вторичные выделения  $\gamma'$ - фазы, размер которых увеличивается при повышении температуры циклирования. Более крупные вторичные выделения  $\gamma'$ - фазы наблюдаются после термоциклирования  $100 \leftrightarrow 1100^\circ\text{C}$  в образцах на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$  с КГО  $\langle 111 \rangle$ .

Экспериментальные данные показали, что образцы с ориентациями  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$  после термоциклирования  $100 \leftrightarrow 850^\circ\text{C}$  при нагрузке  $\sigma_{\langle 111 \rangle} \approx 1,5 \sigma_{\langle 001 \rangle}$  простояли равное количество циклов до разрушения  $\tau_{\langle 111 \rangle} \approx \tau_{\langle 001 \rangle}$ , причем образцы с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  простояли несколько дольше. С увеличением температурного интервала термоциклирования до  $100 \leftrightarrow 1050^\circ\text{C}$  при такой же нагрузке число циклов до разрушения уменьшилось в несколько раз. При дальнейшем увеличении температуры термоциклирования до  $100 \leftrightarrow 1100^\circ\text{C}$  сохраняется зависимость уменьшения числа циклов до разрушения по сравнению с термоциклированием  $100 \leftrightarrow 850^\circ\text{C}$ .

Таблица.- Характерные микроструктуры образцов сплава на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$  типа ВКНА с различными КГО после термоциклирования.

$t_1 - t_2$ $^\circ\text{C}$	Участок образца	$\langle 001 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
100 ↔ 850	головка		
	шейка		
100 ↔ 1100	головка		
	шейка		

Исследования показали, что в условиях термоциклирования стойкость образцов с КГО  $\langle 111 \rangle$  выше, чем у образцов с КГО  $\langle 001 \rangle$ . При термоциклировании в условиях под нагрузкой увеличивается толщина прослоек  $\gamma$ - фазы, так же формируются вторичные выделения  $\gamma'$ - фазы, упрочняющие прослойки  $\gamma$ - фазы.

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

## ПОВЕДЕНИЕ ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ ТИТАНОВОГО СЛОИСТОГО МАТЕРИАЛА

Саркеева А. А.

Россия, ИПСМ РАН, aigul-05@mail.ru

Значительный интерес к слоистым металлическим материалам обусловлен тем, что их механические свойства могут существенно отличаться от аналогичных свойств монолитных материалов [1 – 8]. Особенностью слоистых материалов является наличие поверхностей соединения, ориентированное расположение которых способствует повышению вязкости разрушения благодаря отклонению распространяющихся трещин от первоначальных направлений магистрального роста.

Основными технологическими приемами изготовления слоистых материалов из листовых заготовок являются пайка, пакетная прокатка, сварка взрывом, в том числе с последующей прокаткой, сварка давлением, включая диффузионную сварку.

Изучение влияния расположения поверхностей соединения на поведение слоистого материала в процессе ударного нагружения проводили на различных марках сталей и алюминиевых сплавов [1 – 6]. Для слоистых материалов из титановых сплавов, полученных сваркой давлением, этот вопрос практически не изучен. Остается невыясненной роль характерных дефектов твердофазного соединения (ТФС), таких как микропоры, которые наряду с ориентированным расположением поверхностей соединения относительно распространяющейся трещины также могут оказывать влияние на механическое поведение материала [9].

Целью данной работы являлось изучение поведения при ударном нагружении слоистого материала, полученного сваркой давлением из листов титанового сплава ВТ6.

В качестве исходного материала использовали листы титанового сплава ВТ6 толщиной 0,8 мм промышленного проката. Слоистый материал в виде плиты получали сваркой давлением тринадцати листовых заготовок размерами 220x105 мм. Заготовки собирали в пакет, укладывая друг относительно друга так, что угол между направлением прокатки в них составлял 90° [10]. Процесс сварки проводили по нескольким режимам, способствующим получению соединения с различной пористостью.

Для проведения механических испытаний на ударный изгиб из изготовленных плит вырезали стандартные образцы с размерами 10x10x55 мм<sup>3</sup> типа 1 по ГОСТ 9454-84. Образцы отличались расположением U-образного надреза относительно поверхностей соединения (рис. 1). Для обозначения расположения поверхностей соединения относительно распространяющейся трещины принята терминология, предложенная в работе [1]. В образцах с «разветвляющим» трещину расположением поверхностей соединения (Р-образец) линия надреза располагалась перпендикулярно этим поверхностям (рис. 1, а), в образцах с «тормозящим» трещину расположением поверхностей соединения (Т-образец) линия надреза располагалась параллельно (рис. 1, б). Испытания на ударный изгиб проводили при комнатной температуре и температуре жидкого азота на инструментированном маятниковом копре Tinius Olsen IT542M с записью диаграмм ударного нагружения в координатах «Усилие – перемещение».

Металлографические исследования проводили на растровом электронном микроскопе «JEOL JXA-6400», фрактографические - на «TESCAN MIRA3 LMU». Относительную протяженность пор ( $L_p$ ) в зоне твердофазного соединения оценивали по формуле:

$$L_p = L_{pi} / L_o,$$

где  $L_{pi}$  - суммарная протяженность пор в плоскости шлифа,  $L_o$  - длина исследуемого участка вдоль линии соединения в плоскости шлифа.



Рис. 1. Образец для испытаний на ударный изгиб с «разветвляющим» (а) и «тормозящим» (б) трещину расположением поверхностей соединения.

В работе исследованы слоистые материалы с относительной протяженностью пор в зоне ТФС равной 0,01, 0,15 и 0,32.

Результаты механических испытаний, проведенных при комнатной температуре, показали, что ударная вязкость зависит как от расположения поверхностей соединения относительно распространяющейся магистральной трещины, так и от протяженности пор. При относительной протяженности пор в зоне соединения равной 0,01 ударная вязкость Р-образцов составляет 0,66 МДж/м<sup>2</sup> Т-образцов – 0,56 МДж/м<sup>2</sup>. При увеличении относительной протяженности пор от 0,01 до 0,32 ударная вязкость Р-образцов уменьшается в 1,5 раза, а Т-образцов наоборот возрастает, увеличиваясь в 2 раза уже при относительной протяженности пор равной 0,15. При относительной протяженности пор равной 0,32 образец с «тормозящим» трещину расположением поверхностей соединения полностью не разрушился.

Фрактографические исследования показали, что на изломах Р- и Т-образцов с протяженностью пор равной 0,15 и 0,32 присутствуют расслоения. Расслоения образуются по поверхностям соединений и расположены перпендикулярно направлению распространения магистральной трещины. Способность образцов к появлению расслоений возрастает с увеличением относительной протяженности пор в зоне соединения. Все образцы разрушаются с образованием вязкого излома ямочного строения.

Проведенные эксперименты показали, что наибольшим сопротивлением разрушению обладают Т-образцы при относительной протяженности пор равной 0,32. Образовавшиеся на пути трещины расслоения останавливают ее и для дальнейшего развития разрушения необходимо зарождение трещины на новой поверхности, для чего требуется дополнительная энергия. Существенное повышение ударной вязкости можно объяснить необходимостью многократного зарождения новой трещины и повышенной диссипацией энергии разрушения вследствие образования расслоений. В Р-образцах ТФС с порами, по которым в процессе разрушения образуются расслоения, наоборот способствуют продвижению трещины, их ударная вязкость понижается с увеличением протяженности пор.

Таким образом, в слоистом материале, полученном сваркой давлением из листовых заготовок титанового сплава ВТ6, поры в зоне соединения приводят к увеличению сопротивления разрушению, только когда поверхности соединения расположены в направлении торможения трещины.

Автор выражает благодарность Круглову А.А., Герасименко С.Н., Лутфуллину Р.Я., Гладковскому С.В., Бородину Е.М. за помощь в проведении экспериментов и участие в обсуждении результатов.

#### Литература

1. Embury J.D., Petch N.J., Wraith A.E., Wright E.S. The fracture of mild steel laminates // *Trans. of Metall. S. АIME*, 1967, v. 239, p. 114-118.
2. Погодин-Алексеев Г.И. Динамическая прочность и хрупкость металлов. М.: Машиностроение, 1966, 242 с.
3. Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Мирзаев Д.А., Панов А.В., Шабуров Д.В. Ударная вязкость и пластические свойства составных образцов по сравнению с монолитными // *ФММ*, 2007, № 2, с. 212-221.
4. С.М. Cepeda-Jiménez, J.M. García-Infanta, M. Pozuelo, O.A. Ruano, and F. Carreño. Impact toughness improvement of high-strength aluminium alloy by intrinsic and extrinsic fracture mechanisms via hot roll bonding // *Scripta Materialia*, 2009, v. 61, p. 407-410.
5. Гладковский С.В., Трунина Т.А., Коковихин Е.А., Вичужанин Д.И., Голубкова И.А. Структура и свойства композита из сталей 12Х18Н10Т и 20, полученного сваркой взрывом // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2009, № 9, с. 34-39.
6. Херцберг Р.В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов. М.: Металлургия, 1989, 576 с.
7. Райт Е.С., Левит А.П. В кн.: Композиционные материалы с металлической матрицей. Т.4. Пер. с англ. М.: Машиностроение, 1978, с. 49-110.
8. Ганеева А.А., Круглов А.А., Лутфуллин Р.Я. Свойства слоистого композиционного материала и перспективы его использования // *Деформация и разрушение материалов*, 2011, №7, с. 38-40.
9. Гельман А.А., Анурьев К.Д., Семенова Н.М., Зайцева Л.М. Влияние дефектов на ударную вязкость сварных соединений из сплава ВТ6 // *Сварочное производство*, 1985, №10, с. 16-18.
10. Ганеева А.А., Круглов А.А., Лутфуллин Р.Я. Разрушение слоистого материала с различным расположением поверхностей соединения // *Перспективные материалы*, 2011, № 12, с. 92-96.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «НИТИНОЛ - ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ИЗ ТАНТАЛА»

Севостьянов М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, [stakpr@mail.ru](mailto:stakpr@mail.ru)

**Введение** Использование медицинских изделий из материалов с эффектом памяти формы на базе сплава TiNi с поверхностным слоем из тантала с заданным комплексом физико-химических свойств позволяет существенно улучшить «щадящий» режим эндоваскулярных операций, увеличить срок службы устанавливаемых стентов и повысить их биосовместимость с человеческим организмом.

В данной работе проведены исследования влияния топографической структуры поверхности на статические свойства TiNi (нитинола).

**Материалы и методики** Объектом исследования была проволока диаметром 760 мкм. Исследуемые образцы с длиной рабочей части 76 мм испытывали на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов.

Фрактографические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO-430i.

**Результаты и их обсуждение** После проведения оптимальной механической обработки. Формирование одномерного композита «нитинол - поверхностный слой из тантала» проводили путем нанесения поверхностного слоя магнетронным напылением.

Важным фактором в нанесении поверхностного слоя оказалась ионно-лучевая обработка поверхности. Из таблицы 1 видно, что после нанесения поверхностного слоя из тантала на нитинол с ионно – лучевой обработкой происходит одновременное повышение и прочностных характеристик (предела текучести  $\sigma_{0,2}$ , предела фазовой текучести  $\sigma_{фт}$  на 6...10%, предела прочности  $\sigma_b$  на 1...3%) и показателя пластичности (относительное сужение  $\psi$  на 7...12% (таблица 1). При этом, если перед нанесением поверхностного слоя не проводить ионно-лучевую обработку, то прочностные характеристики и характеристики пластичности практически не изменяются.

Выявлено, что за счет изменения технологических параметров можно управлять изменением механических свойств: в большей степени повышать прочностные свойства или, наоборот характеристики пластичности.

Образец	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{фт}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta_{пл}$ , %	$\psi$ , %
исходный	316±5	322±6	1426±5	5±0,2	45±1
Нанесение поверхностного слоя Унап=550В, Iразр=5А, Усмещ=100В					
1. активация (для образцов после ионной обработки: Усм=0В, t=20 мин.)	348±3	354±3	1460±7	5,1±0,2	48±1
2. активация (для образцов после ионной обработки: Усм=700В, t=20 мин.)	338±4	340±5	1435±7	5,2±0,2	50±1
3. активация (без ионной обработки)	318±5	324±6	1429±3	5±0,2	45±1

В образцах, в которых проводилась ионно-лучевая обработка, установлены хорошие адгезионные свойства между двумя компонентами композиционного материала. Исследуемые образцы разрушались с образованием шейки. Как до, так и после разрушения образцов отслаивания поверхностного слоя обнаружено не было (рисунок 1), а в образцах без ионно-лучевой обработки происходит отслаивание поверхностного слоя. Поверхность нитинола во всех образцах представляет собой совокупность разновеликих самоподобных пор («чашек») вязкого излома. В глубине наиболее крупных «чашек» при большем увеличении можно заметить осколки частиц выделений.

Местом зарождения приводящей к разрушению, являются наиболее крупные дефекты во внутренних слоях образца (разрушение отрывом).

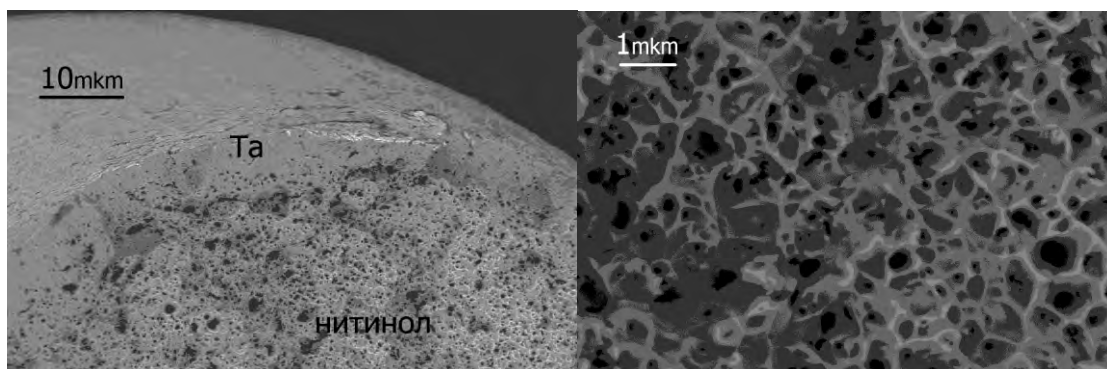


Рисунок 1. Вид поверхности разрушения излома проволоочного образца после активации (для образцов после ионной обработки:  $U_{см}=700В$ ,  $t=20$  мин)

### Выводы

- Создание приповерхностного слоя оказывает заметное влияние на поведение TiNi при статическом растяжении: одновременно повышаются характеристики прочности и пластичности, что сложно достигнуть при использовании традиционных объемных методов модифицирования материалов.
- Установлены хорошие адгезионные свойства между двумя компонентами композиционного материала «поверхностный слой из тантала – основа никелид титана»: пластическое деформирование и разрушение образцов не приводили к отслаиванию поверхностного слоя от основы для образцов с ионно-лучевой обработкой, а в образцах без ионно-лучевой обработки происходит отслаивание поверхностного слоя. С помощью ионно-лучевой обработки происходит очистка и активация поверхности.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д. ф-м. н. В.Т. Заболотному, д.т.н. А.Г. Колмакову и Б.А. Гончаренко

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-5 и программы ОХНМ РАН ОХ-2.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТИНОЛА СОСТАВА 50,8 %

Сергиенко К.В.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, smakr@mail.ru*

**Введение** В последнее время широкое практическое применение находят сплавы, проявляющие эффект памяти формы, благодаря особому комплексу свойств, рассматриваются как функциональные материалы для нестандартного решения важных технических задач. Сплавы с памятью формы используются в различных областях техники (энергетика, машиностроение, робототехника, сельское хозяйство, бытовая и авиа-космическая техника и др.), медицине и др.

В данной работе проведены исследования влияние термической обработки на статические свойства TiNi.

**Материалы и методики** Объектом исследования была проволока диаметром 290 мкм. Исследуемые образцы с длиной рабочей части 29 мм испытывали на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов.

Фрактографические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO-430i.

Для успешного использования изделия из нитинола крайне важна термическая обработка химического соединения, которая позволяет варьировать статические свойства и циклические нагрузки в рабочем режиме изделия в широком диапазоне деформаций. С этой целью были выбраны режимы термической обработки в интервале температур 400 – 500 °С и время выдержки 15 минут.

**Результаты и их обсуждение** Данные статических испытаний образцов в исходном состоянии и после термической обработки приведены в таблице 1.

Таблица 1

Образец	$\delta$ , %	$\delta_{\text{ль}}$ , %	$\epsilon$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа
в исходном состоянии	8,9	4	42	472	1524
отжиг 400 °С, 15 мин	9	4,1	42	472	1547
отжиг 450 °С, 15 мин	10,5	5	45	564	1635
отжиг 500 °С, 15 мин	9,3	4,3	42	495	1542

Из таблицы 1 видно, что с повышением температуры до 450 °С и выдержки 15 мин статические свойства улучшаются ( $\sigma_{0,2}$  на 20 %,  $\sigma_{\text{в}}$  на 8 %), площадка текучести (переход аустенита в мартенсит деформации) увеличилась на 25 %, а относительное удлинение ( $\delta$ ) и относительное сужение ( $\epsilon$ ), которые являются характеристикой пластичности, на 18 % и 7 % по отношению к образцам в исходном состоянии. После дальнейшего увеличения температуры отжига происходит снижение статических свойств. Так как при температуре отжига свыше 450 °С могут выделяться богатые никелем интерметаллиды ( $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  и  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ ), что приводит к обеднению В2 фазы никелем и повышению температуры перехода из мартенситного в аустенитное состояние и снижению механических свойств. Интерметаллиды, выделяющиеся ( $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ ;  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ ) очень дисперсны и выявляются только методом электронной микроскопии.

Таким образом, по результатам механических испытаний можно сказать, что образцы после отжига при  $T=450$  °С и выдержки 15 мин обладают наилучшим комплексом статических свойств, по сравнению с образцами в исходном состоянии и после других термических обработок (отжиг при  $T=400$  °С и выдержки 15 мин и отжиг при  $T=500$  °С и выдержки 15 мин).

На рисунке 1 представлены данные, полученные после фрактографических исследований образцов в исходном состоянии из никелида титана после их испытаний на растяжение.

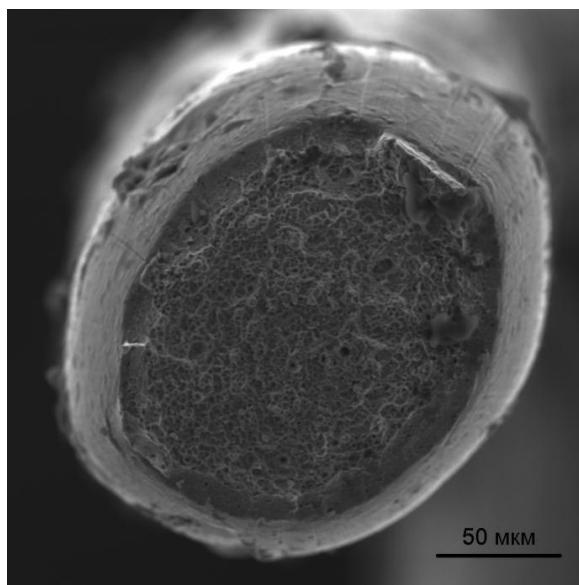


Рисунок 1. Общий вид исходной проволоки

Зарождение трещины в проволочных образцах при растяжении происходит в глубинных внутренних слоях проволоки, а затем распространяется к поверхности образцов.

Исследуемые образцы разрушались с образованием шейки. Поверхность разрушения была ориентирована практически перпендикулярно оси растяжения, и она представляет собой совокупность разновеликих самоподобных пор («чашек») вязкого излома. Термическая обработка практически не оказывает влияние на характер разрушения. В то же время, картина поверхности разрушения приповерхностных слоев отличается от таковой для внутренних слоев визуально более сложным и направленным характером рельефа, а так же тем, что число «чашек» больше, а их размеры заметно меньше. Разброс размеров чашек для излома внутренних слоев примерно в 2 раза больше, чем для излома приповерхностных слоев. Различия в изломах внутренних и приповерхностных слоев образцов

свидетельствуют о том, что процессы структурной самоорганизации на этапе распространения магистральной поперечной трещины протекали в них по-разному.

#### **Выводы**

- Оптимальной термической обработкой для придания формы образцам является  $T=450$  °С и выдержка 15 мин обладающая наилучшим комплексом механических свойств.
- Исследуемые образцы разрушались с образованием шейки.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-5 и программы ОХНМ РАН ОХ-2.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. А.Г. Колмакову.

### **КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНЕВОЙ МАТРИЦЫ, УПРОЧНЕННЫЙ НЕПРЕРЫВНЫМИ ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

**Серпова В.М**

*Россия, Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», nikasvm@yandex.ru*

В связи с постоянно возрастающими требованиями конструкторов авиационной и космической техники повышение рабочих характеристик металлических материалов в настоящее время является актуальной проблемой материаловедения. Одним из эффективных путей решения этой задачи является разработка новых материалов таких, как металлические композиционные материалы, которые обеспечивают повышение механических и эксплуатационных характеристик по сравнению с матричными сплавами..

Одним из перспективных композиционных материалов (КМ) являются материалы на основе алюминиевой матрицы, упрочненной волокнами оксида алюминия.

Однако, одной из важнейших проблем является обеспечение прочной связи по границе раздела волокно-матрица в процессе технологической обработки. Применение такого КМ позволит использовать его в составе ГТД в качестве материала для корпуса вентилятора.

Во ФГУП «ВИАМ» ведутся исследования по разработке технологии изготовления волокнистого композиционного материала системы Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Благодарность: Научному руководителю тематической работы Наймушину А.И., начальнику сектора Шавневу А.А.

### **ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА V-4Ti-4Cr**

**Смирнов И.В.**

*Россия, Томский государственный университет, smirnov\_iv@bk.ru*

Многие металлы и сплавы при переходе в субмикроструктурное (СМК) и нанокристаллическое состояние могут проявлять необычные физические и механические свойства, что имеет важное практическое значение [1]. К примеру, одной из возможных особенностей является сочетание одновременного повышения прочности и пластичности. Для получения таких состояний могут применяться методы больших пластических деформаций (БПД). К сожалению, в настоящее время существует малое количество работ по изучению эволюции СМК материалов с объемно-центрированной кубической решеткой, как в процессе деформации, так и при термических обработках. Целью данной работы является изучение стабильности структурного состояния ванадиевого сплава после БПД в зависимости от термической обработки.

Работа выполнена с использованием сплава V-4,36Cr-4,21Ti-0,013C-0,011N-0,02O (вес. %). Образцы в форме дисков толщиной  $h_0=0,2$  мм и диаметром 8 мм деформировали кручением в открытых бойках под давлением  $\sim 7$  ГПа при числе оборотов диска  $N=1$  и 5. При этом величина истинной логарифмической деформации после одного оборота изменяется в пределах от  $e \approx 3$  до  $e \approx 5$  и от  $e \approx 5,7$  до  $e \approx 6,6$  после 5 оборотов. После деформации были произведены термические обработки (ТО) при температурах: 500 °С, 600 °С, 700 °С, 800 °С в течение 10 минут. Измерения микротвердости



и электронно-микроскопические исследования проведены в сечении, перпендикулярном плоскости наковален. Микротвердость определяли на приборе «Neophot 21» по методу Виккерса при нагрузках 0,5 Н и 1 Н и выдержке в течение 15 секунд. Погрешность измерений не превышала 10 %. Электронномикроскопические исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM30 при ускоряющем напряжении 300 кВ. Метод получения фольг описан в работе [2].

Как было показано в работе [2], в исследуемом сплаве в процессе кручения под высоким давлением формируется дефектное структурное состояние с сильной анизотропией зеренной структуры (~ 0,1 мкм в направлении оси кручения наковален и 0,25–0,4 мкм в направлении перпендикулярном оси кручения) (рис.1). Кроме того, БПД приводит к неоднородному упрочнению центральных и периферийных частей образцов [3].

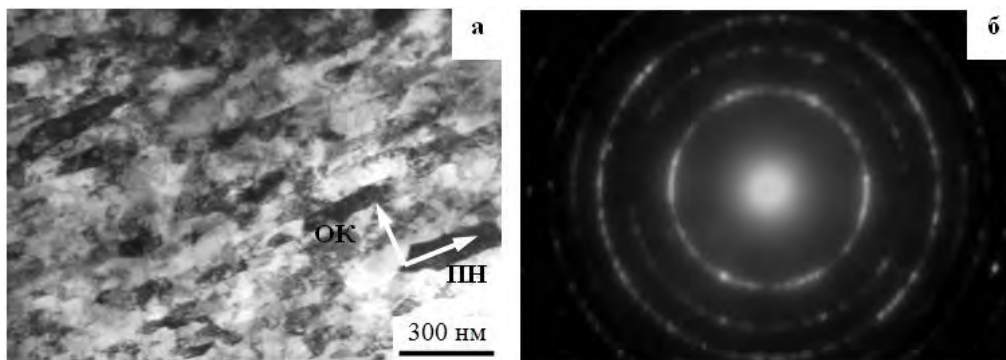


Рис.1. Светлопольное изображение микроструктуры (а) и картина электронной дифракции (б) образца после БПД. ПН – плоскость наковален, ОК – ось кручения наковален [2].

Термические обработки при 700 °С и 800 °С существенно разупрочняют данный сплав по сравнению с его состоянием до отжига (табл. 1). При исследовании параметров микротвердости в центральной и периферийной частях образцов после отжига при 800 °С определено, что структура достаточно однородна в радиальном направлении. Среднее значение микротвердости образца после одного оборота в центральной части составляет 1,72 ГПа, на периферии 1,87 ГПа и соответственно для 5 оборотов – 1,96 ГПа и 1,98 ГПа. Необходимо отметить, что величина микротвердости слабо зависят от степени деформации материала при данных температурах отжига. При этом микротвердость образцов не уменьшаются до соответствующих значений для сплава после отжига при 1000 °С [4], при котором состояние образца близко к недеформированному.

Согласно электронномикроскопическому анализу, материал после деформации кручением на 5 оборотов и отжига при 800 °С характеризуется дефектностью зерен и неоднородностью зеренной структуры (размеры зерен от ~ 0,4 мкм до ~ 3 мкм) (рис.2). В процессе исследования были обнаружены равновесные тройные стыки зерен (углы близки к 120°), что характерно для процессов собирательной рекристаллизации. На основе приведенных данных предполагается, что процессы рекристаллизации в сплаве начинаются при температуре, находящейся в интервале 700 °С ÷ 800 °С.

Таблица 1. Значения микротвердости ванадиевого сплава после различных отжигов.

Число оборотов	Микротвердость, ГПа					
	БПД	500 °С	600 °С	700 °С	800 °С	1000 °С
1	3,33 [3]	4,05	3,27	2,29	1,87	1,50 [4]
5	4,28 [3]	4,13	3,57	2,37	1,98	1,50 [4]

После отжига при 600 °С отмечается незначительное уменьшение микротвердости у образца после 1 оборота, и уменьшение примерно на 20 % у образца после деформации на 5 оборотов. Возможно, это связано с протеканием релаксационных процессов в образцах.

Существенные отличия изменения микротвердости обнаруживаются у образца после кручения на 1 оборот и отжига при 500 °С. Наблюдаемое увеличение значений микротвердости может быть связано не только с высокой неоднородностью материала, но и с действием механизмов дисперсного упрочнения, которое могло активироваться за счет схожести метода воздействия (БПД + отжиг) с термомеханической обработкой [5]. Отжиг образца после 5 оборотов не приводит к существенному изменению значений микротвердости, что связано с формированием более дефектной структуры, в связи с чем в материале протекают только релаксационные процессы.



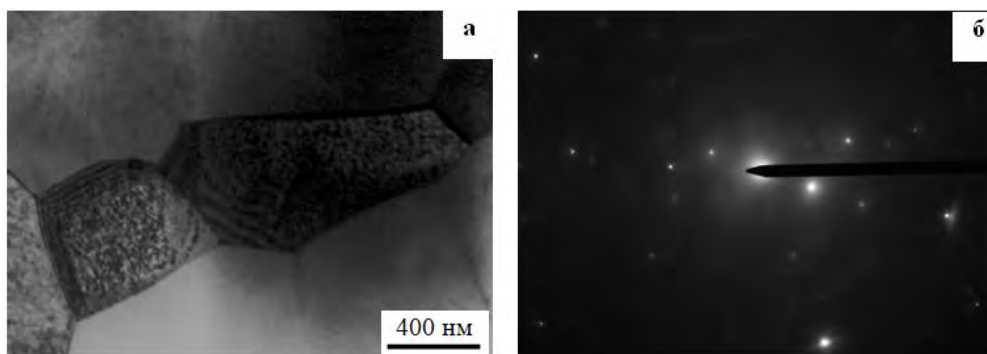


Рис.2. Светлопольное изображение микроструктуры (а) и картина электронной дифракции (б) образца после отжига при 800 °С.

На основе проведенного исследования определено, что гетерофазная структура СМК сплава V–4Ti–4Cr может модифицироваться в результате БПД и отжигов. Например, термическая обработка при 500 °С упрочняет материал ( $N = 1$ ), так как протекает в условиях высокой диффузионной активности в результате происходит растворение и перераспределение частиц второй фазы и активируются механизмы дисперсного упрочнения [5]. А после отжига при 600 °С в материале, независимо от предварительной деформации, наблюдаются только процессы релаксации. Температура начала рекристаллизации данного сплава после БПД снижается и находится в интервале 700 °С ÷ 800 °С.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-85.2011.8) на оборудовании ТМЦКП ТГУ.

Автор выражает благодарность научным руководителям: И.А. Дитенбергу и К.В. Гриняеву.

#### Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
2. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Гриняев К.В. и др. // ЖТФ – 2011. – Т. 81 – вып. 6 – С. 68 – 74.
3. Дитенберг И.А., Малахова С.А. // Изв. Вузов. Физика. – 2010. – № 11/3. – С. 14 – 17.
4. Дитенберг И.А., Винс С.А., Гриняев К.В. // Материалы V конференции молодых ученых СО РАН, посвященной М. А. Лаврентьеву / Новосибирск, 2007. Часть I. Математика и информатика, механика и энергетика, химические науки. – С. 69 – 71.
5. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П. и др // ВАНТ. Серия М и НМ. – 2004. – № 2 (63). С. 111 – 122.

## НАКОПЛЕНИЕ ПОВРЕЖДЕНИЙ В КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ СДВИГА, ОТРЫВА И СМЕШАННЫХ ТИПОВ НАГРУЖЕНИЯ

**Солдатенков А.П.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, alexxx.soldatenkov@yandex.ru*

Прогнозирование ресурса конструкций и их элементов является важной задачей механики разрушения. Для ее решения необходимо знать закономерности локализации и развития поврежденности при различных видах нагружения и на разных стадиях деформирования. Хотя этим вопросам уделяется достаточное внимание, большинство исследований направлено либо на моделирование процесса накопления повреждений [1, 2], либо на теоретическое решение прикладных задач [3, 4]. В то же время количественной оценке поврежденности материала в пластических зонах посвящено незначительное число работ. Однако необходимость такой оценки для развития методов неразрушающего контроля и оптимизации структуры материала является очевидной.

Влияние сдвиговых нагрузок на геометрию зон пластической деформации, а также на развитие поврежденности материала в зонах почти совсем не отражены в литературе, хотя подобная информация необходима для прогнозирования работоспособности материала при различных видах нагружения.

Поэтому целью настоящего исследования было изучение локализации пластической деформации и развития поврежденности на различных стадиях нагружения в образцах из конструкционных сталей 20 и 30ХГСА в условиях сдвига, отрыва и смешанных типов нагружения.

В работе были использованы образцы с надрезом из малоуглеродистой стали 20 с феррито-перлитной структурой и средним размером зерна 30 мкм и из стали 30ХГСА в трех микроструктурных состояниях: феррито-перлитном, сорбитном и мартенситном. Нагружение в условиях сдвига, отрыва и смешанных типов нагружения осуществляли с помощью захватов Ричарда [5], позволяющих изменять тип нагружения с отрыва до сдвига путем изменения угла наклона надреза по отношению к направлению действия растягивающей нагрузки, прикладываемой через разные отверстия в захватах. Испытания осуществляли на универсальной машине для растяжения Instron 3382 со скоростью деформирования 0,5 мм/мин.

Для изучения пластических зон использовали силиконовые реплики, снимаемых с боковой поверхности образца в процессе нагружения. Полученные реплики изучали на оптическом микроскопе Olympus GX 51, оснащенный видеокамерой. Картины микротрещин исследовали на поверхности разрушенных образцов на различном расстоянии от макротрещины. Анализ распределений микротрещин и геометрических размеров пластических зон выполняли с помощью программ цифровой пост-обработки изображений Atlas Tescan. Были оценены ширина, длина и площадь пластических зон,  $b_C$  – параметр кумулятивных кривых распределения микротрещин, т.е. зависимости суммарного числа микротрещин ( $\Sigma N_C$ ) с длиной равной или большей данной длины ( $l_C$ ), и концентрационный критерий  $k$ , предложенный в работе [6].

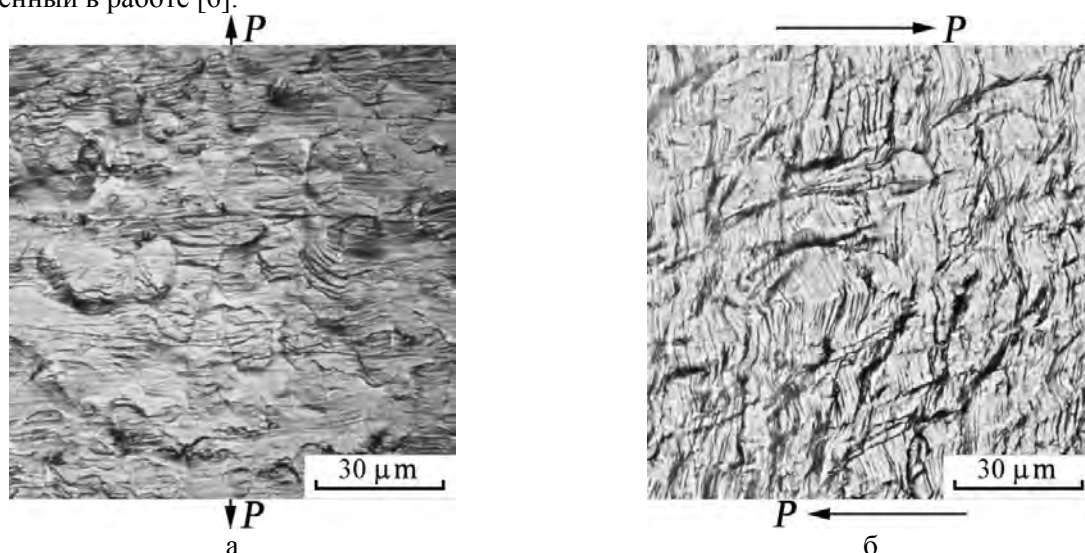


Рис. 1. Картины микротрещин в пластической зоне образцов из малоуглеродистой стали в условиях отрыва (а) и сдвига (б). Стрелками показано направление приложения нагрузки.

В процессе нагружения регистрировали сигналы акустической эмиссии (АЭ) с помощью 4-х канальной системы InterUnis A-Line 32D. Регистрацию АЭ проводили в диапазоне частот 50 – 500 кГц с использованием пьезоэлектрических приемников, имеющих резонанс при частоте 150 кГц. Амплитудный порог регистрации устанавливали равным 32 дБ. Оценивали число сигналов АЭ и акустическую активность ( $dN/dt$ ), т.е. число акустических сигналов в единицу времени. После проведения испытаний был проведен анализ амплитудного распределения сигналов с оценкой суммарного числа сигналов эмиссии ( $\Sigma N_{AE}$ ) на всех стадиях нагружения. Кроме того, оценивали  $b_{AE}$  – параметр, т.е. показатель в соотношении, связывающем суммарное число сигналов с амплитудой.

Результаты данной работы показывают, что в условиях сдвига площадь пластической зоны меньше по сравнению с отрывом. Вместе с тем, внутри зоны появляется дополнительная система микротрещин (Рис. 1), что приводит к увеличению степени локализации поврежденности, о чем и свидетельствуют изменения следующих оцененных количественных параметров – увеличение плотности микротрещин, снижение концентрационного критерия и показателей  $b_C$  и  $b_{AE}$  в функциях статистических распределений микротрещин и акустических сигналов.

Результаты данной работы позволили установить, что при нагружении сдвигом происходят следующие изменения характеристик механического и физического поведения исследуемого материала по сравнению с характеристиками, оцененными в условиях отрыва:

- увеличение максимальной нагрузки, увеличение смещения и работы разрушения;

- уменьшение площади пластической зоны в устье надреза;
- увеличение плотности, средней длины и количества микротрещин в зоне, связанное с появлением дополнительной системы микротрещин, ориентированных под углом к оси приложения нагрузки;
- уменьшение показателя  $b_C$  в экспоненциальных соотношениях, описывающих распределения микротрещин по длине, и  $b_{AE}$  – параметра, характеризующего кумулятивные кривые распределения сигналов АЭ по амплитуде;
- уменьшение концентрационного критерия поврежденности, свидетельствующее об увеличении плотности микротрещин.

Выявленные особенности необходимо учитывать при выборе оптимальной структуры материала и характеристик, обеспечивающих его работоспособность в конструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект № 09-05-01166-а и 11-08-00983-а.

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

#### Список литературы

1. Li-Chun Bian, Zouheir Fawaz and Kamran Behdinin. A mixed mode crack growth model taking account of fracture surface contact and friction. *International Journal of Fracture*, 2006, Vol. 139, No. 1, pp. 39–58.
2. Michael A. Sutton, Michael L. Boone, Fashang Ma, Jeffrey D. Helm. A combined modeling-experimental study of the crack opening displacement fracture criterion for characterization of stable crack growth under mixed mode I/II loading in thin sheet materials. *Engineering Fracture Mechanics*, 2000, Vol. 66, No. 2, pp. 171–185.
3. Leblond Jean-Baptiste, Mouro Pierre. Crack propagation from a pre-existing flaw at a notch root – II: Detailed form of the stress intensity factors at the initial crack tip and conclusion. *International Journal of Fracture*, 2000, Vol. 104, No. 3, pp. 225–239.
4. Smith D.J., Ayatollahi M.R, Davenport J.C.W. and Swankie T.D. Mixed mode brittle and ductile fracture of a high strength rotor steel at room temperature. *International Journal of Fracture*, 1998, Vol. 94, No. 3, pp. 235–250.
5. Richard H.A., Benitz K. A loading device for the creation of mixed mode in fracture mechanics. *International Journal of Fracture*, 1983, Vol. 22, No. 2, pp. R55–R58.
6. Журков С.Н., Куксенко В.С., Слуцкер А.И. Образование субмикроскопических трещин в полимерах под нагрузкой. *ФТТ*, 1969, т. 11, вып. 1, с. 296–302.

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОПОРОШКАМИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СЕРОГО ЧУГУНА**

**Степанова Н.В.**

*Россия, Новосибирский государственный технический университет, naty@ya.ru*

Повышение качества литых изделий представляет собой сложную техническую задачу. Одним из путей её практической реализации может быть модифицирование ванны жидкого расплава дополнительно введенными частицами, выполняющими функцию центров кристаллизации. В качестве модификаторов расплавов могут выступать наноразмерные тугоплавкие частицы. Важнейшим достоинством такого рода частиц является их большое количество, приходящееся на единицу объема, что в значительной степени определяет эффективность измельчения кристаллической структуры материалов. Таким образом, проблема модифицирования материалов при реализации процессов литья является актуальной, имеющей как научное, так и прикладное значение [1]. В связи с чем, цель данной работы заключается в выявлении влияния модифицирования наноразмерными тугоплавкими частицами на структуру и уровень механических свойств серого чугуна.

Таблица 1 – Химический состав модифицирующих порошковых смесей.

Образец	Состав модификатора	Конц.	
1	$J_2O_3+Zr$	5 г	
2	$J_2O_3+Cr$	10 г	
3	$WC+TiC+Zr$	15 г	
4	$WC+TiC+Zr$	5 г	
5	Модификаторы производства ИМЕТ РАН	МП-1	6 г
6		МП-3	6 г
7		МП-4	6 г
8	$FeSi+SiC$	20 г	
9	ККС-65 ( $SiC\ 65\%+SiO_2+Al_2O_3+C$ )	20 г	
10	Чугун без модификатора		

В качестве материала исследования использовали серый чугун (3,96 % С, 0,57 % Мn, 1,94 % Si, 0,04 % Р, 0,05 % S, 0,32 % Ni, 0,11 % Cr), полученный путем сплавления стального лома (Сталь Ст3, Сталь 20) с графитовым боем. Выплавка чугуна производилась в индукционной печи ОКБ-281 с кислой футеровкой (кварц и 3 % борная кислота). Заливка металла производилась при температуре 1550 °С в десять литейных форм, схема которых представлена на рисунке 2. С целью обеспечения одинаковых условий кристаллизации заливка производилась из одного ковша. Масса каждой отливки составляла 20 кг. Модификаторы располагались между двумя фильтрами, находящимися в стояке литейной формы. Такое расположение препятствует всплытию модификатора, обеспечивает проникновение частиц в расплав. Химический состав модифицирующих порошковых смесей представлен в таблице 1. Структурные исследования проводили в соответствии с ГОСТ 3443-87 на световом микроскопе типа AxioObserver A1m. Прочностные свойства материала оценивали с использованием машины растяжения-сжатия Instron 3369.

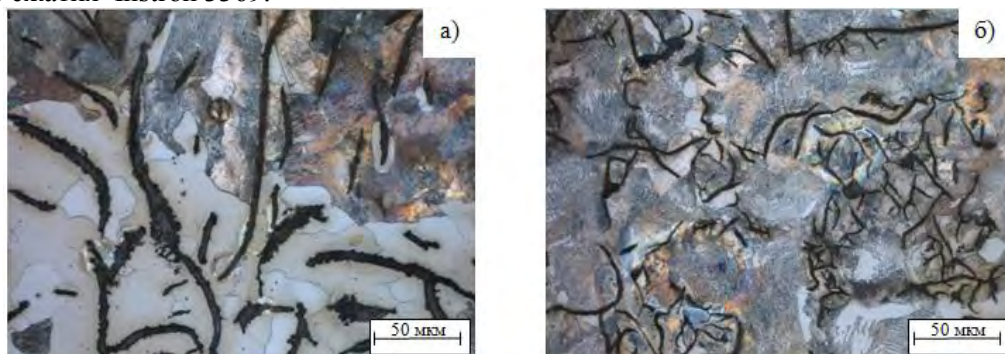


Рис. 1. Структура чугуна (а – контрольный, б – модифицированный 15 г  $WC+TiC+Zr$ ).

Микроструктурные исследования показали, что введение модифицирующих добавок оказывает существенное влияние на структуру серого чугуна. Не модифицированный серый чугун характеризуется наличием феррито-перлитной основы с равномерно распределенными графитными включениями, дна которых составляет 120 ... 250 мкм (рис. 1 а). При этом объемная доля перлита составляет 70 %. Введение в расплав тугоплавких наноразмерных частиц приводит к увеличению объемной доли перлита до 92 % (рис. 1 б). Необходимо отметить, что дисперсность цементитных пластин в перлитных колониях одинакова для всех образцов. Расстояние между пластинами цементита составляет 0,8 – 1,3 мкм, что свидетельствует об одинаковых условиях кристаллизации чугуна во всех отливках, а значит структурные изменения вызваны введением модификатора.

Основное влияние модифицирующие элементы оказывают на распределение и объемную долю графита, что приводит к изменению фазового состава чугуна. Наибольшие изменения графитных включений выявлено в структуре 3 и 6 образцов. Площадь шлифа, занятая графитом в этих образцах уменьшилось с 8 – 12 % до 5 – 8 %. Длина графитовых включений уменьшилась до 60 – 120 мкм.

Уменьшение длины и объемной доли графитных включений оказывает положительное влияние на прочностные свойства серого чугуна. Уменьшение длины и объемной доли графитных включений способствует увеличению предела прочности 3 и 6 образцов по сравнению с не модифицированным чугуном на 20 % (рис. 3). Кроме того, введение в расплав тугоплавких частиц приводит к увеличению твердости материала с 183 НВ до 207 НВ.

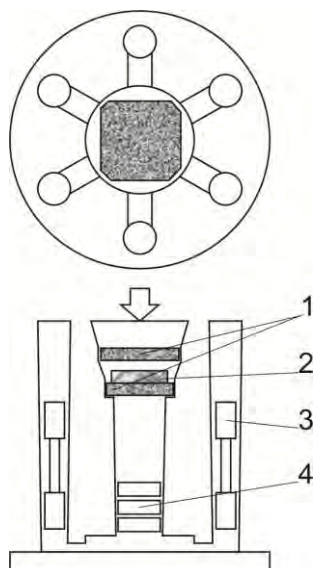


Рис. 2. Модель литейной формы где 1 – керамические фильтры, 2 – модификатор в алюминиевой фольге, 3 – образец на растяжение, 4 – образец для микроструктурных и диаметрических исследований и для проведения химического анализа.

Таким образом, введение в серый чугун модификаторов на основе наночастиц тугоплавких соединений вызывает изменение фазового состава. Наибольшая разница заметна при введении порошка WC+TiC+Zr, которое в свою очередь, приводит к повышению уровня механических свойств. Предел прочности повышается на 20 %, твердость повышается на 13 %, относительная износостойкость повышается на 70 % относительно не модифицированного чугуна.

#### Библиографический список:

1. Крушенко Г.Г., Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Кузнецов В.А. Влияние нанопорошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов // Наука - производству. - 2003. -No.4. -С. 29-36.

#### Выражение благодарности

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н, профессору Батаеву А.А. и директору ООО «Центролит С» Кузнецову В.А. за оказанную помощь в научных исследованиях.

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – Sc, Zr, Hf НА УПРОЧНЕНИЕ ПРИ СТАРЕНИИ СПЛАВОВ Al-Mg-Si

Суханов А.В.

Российская Федерация, ИМЕТ РАН, Aleksander.Sukhanov@gmail.com

**Введение** Сплавы системы Al-Mg-Si хорошо зарекомендовали себя в промышленности, как обладающие повышенной пластичностью и коррозионной стойкостью, в сочетании с хорошей свариваемостью, умеренными прочностными свойствами и легкой обрабатываемостью давлением [1]. Установлено положительное влияние добавок Sc на механические свойства сплавов данной системы [2]. Ожидается, что совместное легирование Sc и другими переходными металлами окажет дополнительный положительный эффект.

**Материалы и методы исследования** Для изучения поведения сплавов системы Al-Mg-Si при легировании их небольшим количеством переходных металлов были выбраны следующие составы: Al-0,37Si-0,62Mg (1); Al-0,26Si-0,61Mg-0,21Sc (2); Al-0,4Si-0,95Mg (3); Al-0,43Si-0,95Mg-0,26Sc (4); Al-0,4Si-0,8Mg (5); Al-0,7Si-0,8Mg-0,2Sc (6); Al-0,46Si-1,0Mg-0,24Sc-0,15Zr (11); Al-0,47Si-1,0Mg-0,23Sc-0,19Hf (12). Составы сплавов приведены по химическому анализу, в мас. %.

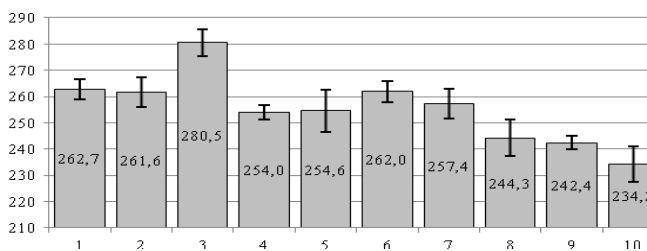


Рис. 3. Результаты одноосного статического растяжения.

На основании результатов прочностных испытаний для определения относительной износостойкости ( $\epsilon$ ) в условиях трения о закрепленные частицы абразива были выбраны образцы модифицированные WC+TiC+Zr и МП-3. В качестве эталонно образца использовали серый чугун не подвергнутый модифицированию.

По сравнению с эталонным образцом модифицирование способствует увеличению стойкости в условиях трения о закрепленные частицы абразива в 1,5...2 раза. Наиболее высокий уровень износостойкости зафиксирован при модифицировании WC+TiC+Zr и составляет 70 %.

Сплавы выплавляли в электропечи сопротивления в графито-шамотовом тигле под флюсом и отливали в стальную изложницу диаметром 30 мм. Чтобы химический состав образцов оказался как можно более близок к расчетному, в предварительно расплавленный жидкий алюминий легирующие элементы вводились в виде лигатур. Магний вводился в последнюю очередь в чистом виде.

Полученные отливки ковались до прутка диаметра 12 мм с предварительным нагревом и промежуточными отжигами при 480°C. Подготовленные для проведения последующих испытаний образцы закаливались в воду с 525°C (выдержка 2 ч), а затем обрабатывались по следующим режимам:

- 1) Естественное старение в течение 0,5; 1; 2; 4; ... 200 ч;
- 2) Искусственное старение при 190°C и 170°C, 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 32 ч после естественного;
- 3) Искусственное старение при температуре 170°C в течение 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 32 часов сразу после закалки, без естественного старения;
- 4) Искусственное старение при температуре 190°C в течение 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 32 часов послековки, без закалки.

Исследовались твердость образцов, их удельное электросопротивление, механические свойства, макро- и микроструктура.

**Результаты исследования и их обсуждение** На основании данных, полученных в результате исследований твердости (Рис. 1), видно, что упрочнение сплавов, состаренных при 170°C непосредственно после закалки выше, чем упрочнение тех же сплавов, если искусственному старению предшествовало естественное старение.

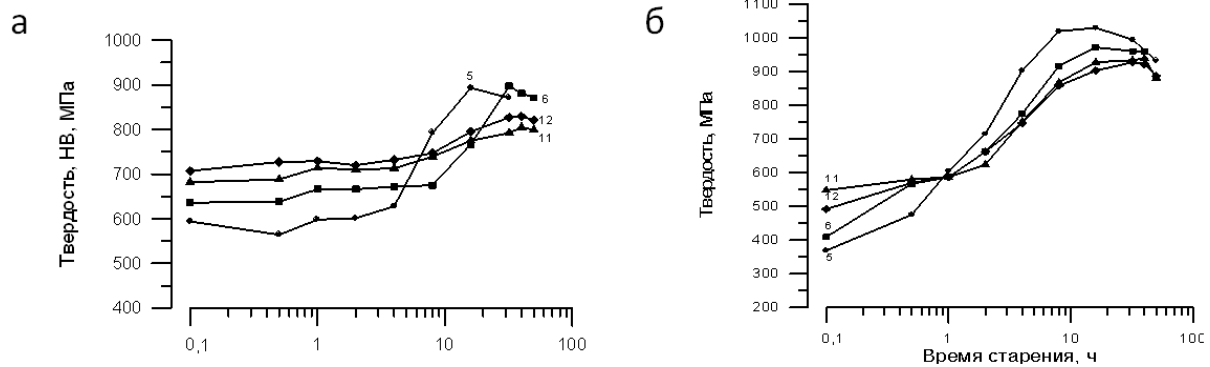


Рис. 1 Результаты испытаний сплавов, состаренных при 170°C после естественного старения (а) и непосредственно из закаленного состояния (б)

На рис. 2 показано, что упрочнение сплавов, состаренных сразу послековки, значительно ниже упрочнения сплавов, предварительно прошедших естественное старение.

Легирующие Al-Mg-Si-сплавов добавками Sc, Zr, Hf несколько увеличивает прочностные свойства сплавов, при этом относительное удлинение остается на достаточно высоком уровне (рис. 3).

Добавки Sc, Zr, Hf задерживают рекристаллизацию (рис. 4) и измельчают зерно в литом состоянии (рис. 5).

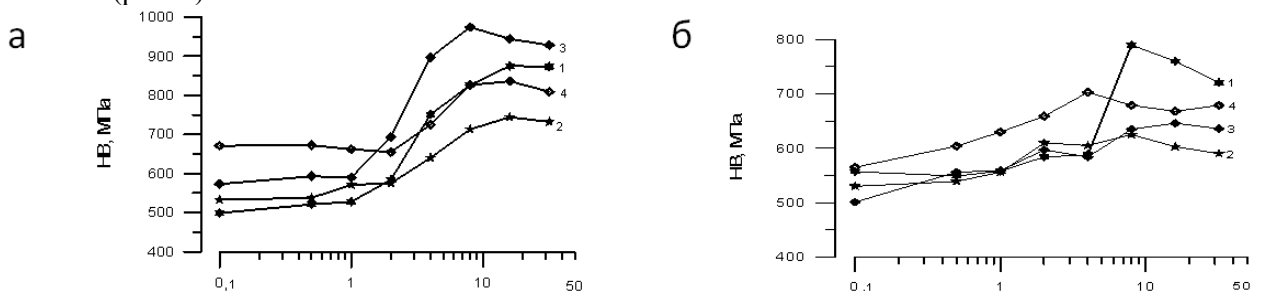


Рис. 2 Твердость сплавов 1-4, состаренных при 190°C после естественного старения (а) и сразу после горячейковки (б)



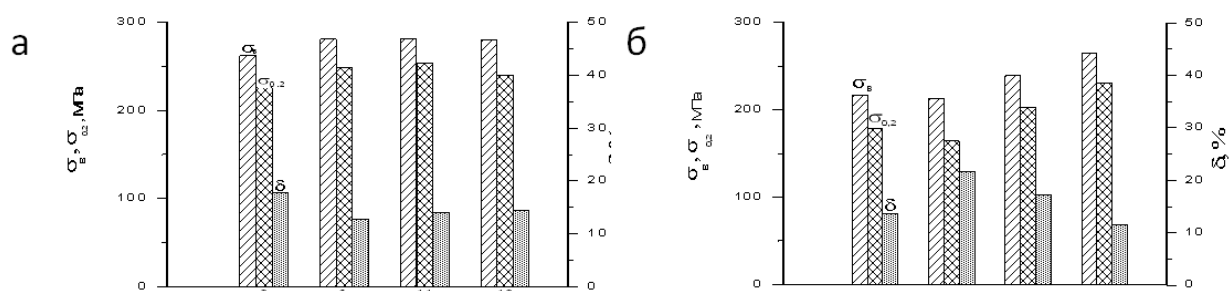


Рис. 3 Механические свойства сплавов 3, 6, 11, 12, состаренных при 170°C сразу после закалки (а) и при 190°C после естественного старения (б)

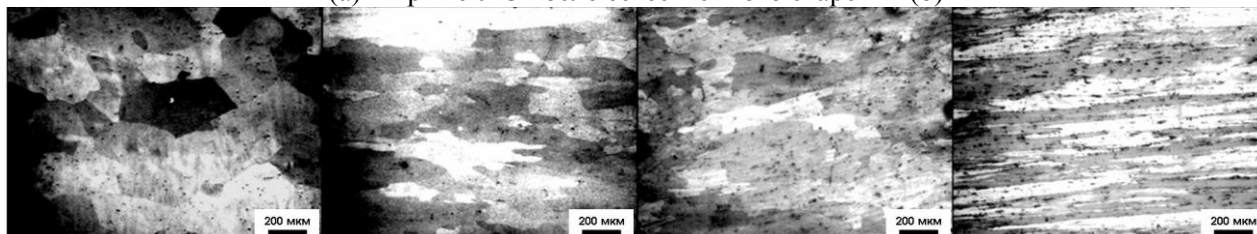


Рис. 4 Микроструктура сплавов №№ 1, 2, 3, 4 (слева направо) послековки



Рис. 5 Макроструктура литых сплавов №№ 5, 6, 11, 12 (слева направо)

### Выводы

1) Упрочнение искусственно состаренных сплавов послековки без закалки ниже, чем у сплавов, состаренных после закалки.

2) Показатели твердости сплавов, состаренных при 170°C, выше, чем у состаренных при 190°C. На основании этого для дальнейших исследований и разработки технологии обработки сплавов этой системы целесообразно выбрать температуру 170°C.

3) Если проводить искусственное старение непосредственно после закалки, не допуская естественного старения, то достигаемое упрочнение выше, чем при искусственном старении после естественного старения.

4) Переходные металлы Sc, Zr, Hf измельчают литую структуру сплавов системы Al-Mg-Si и повышают температуру рекристаллизации.

### Литература

1. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов / отв. ред. В.А. Ливанов. М.: Металлургия, 1974. 432 с.
2. Захаров, В.В. Влияние скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов / В.В. Захаров // МиТОМ. 2003. №7. С.7-15.

Автор выражает благодарность проф. Рохлину Л.Л., в.н.с. Бочвар Н.Р. и лаборатории №18.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Токарь А.А.

Россия, ИМЕТ РАН, tokarb2005@mail.ru

В данной работе были проведены механические испытания при температурах 20-600°C микрелегированных низкоуглеродистых сталей 10Г2ФТ и 06МБФ после равноканального углового прессования (РКУП). РКУП сталей 10Г2ФТ и 06МБФ проводили при T=300°C и угле пересечения



каналов 120°, на образцах диаметром 10 мм и длиной 60 мм за шесть проходов (N=6). Сталь 10Г2ФТ деформировали в двух исходных состояниях: феррито-перлитном и бейнитном, сталь 06МБФ – в бейнитном состоянии. Испытания на растяжение производились на микрообразцах с размером рабочей базы 7x2,5x0,6 мм<sup>3</sup>.

РКУП стали 10Г2ФТ, как с исходно феррито-перлитной структурой, так и с исходно бейнитной, привело к формированию субмикроструктурной, зеренно-субзеренной структуры (Рисунок 1, а) с размером структурных элементов 150-350 нм. Исходно бейнитная структура стали 10Г2ФТ способствует меньшему росту зерна при нагреве вплоть до 700°С после холодной деформации РКУП по сравнению с исходно феррито-перлитной структурой за счет большей однородности и равномерного распределения дисперсных карбидов.

Сталь 10Г2ФТ в исходно бейнитном состоянии после РКУ прессования имеет большие прочностные характеристики, чем сталь с исходно феррито-перлитной структурой в интервале температур испытаний 20...500°С:  $\sigma_{0,2}^{600} = 1125$  и 870 МПа при  $T_{исп.} = 20^\circ\text{C}$  и 485 и 400 МПа при  $T_{исп.} = 500^\circ\text{C}$ , соответственно. При  $T_{исп.} = 600^\circ\text{C}$  прочность уменьшается до  $\sigma_{0,2} = 150$  МПа для обоих исходных состояний.

Критерием огнестойкости может служить отношение пределов текучести при температурах 20 и 600°С -  $\sigma_{0,2}^{600} / \sigma_{0,2}^{20} \geq 0,5$ . Исследуемая сталь 10Г2ФТ, особенно, в исходно бейнитном состоянии сильно разупрочняется при температуре испытания 600°С с выдержкой 0,5 часа.  $\sigma_{0,2}^{600} / \sigma_{0,2}^{20} = 0,13$ , если сравнивать с высокопрочным состоянием после РКУ прессования, и это отношение равно 0,23, если сравнивать с исходно недеформированным состоянием. При температуре испытаний 500°С  $\sigma_{0,2}^{500} / \sigma_{0,2}^{20} = 0,45$  и 0,8, соответственно.

Таким образом, сталь 10Г2ФТ после РКУ прессования сохраняет высокопрочное состояние вплоть до температуры испытаний 500°С. При  $T_{исп.} = 600^\circ\text{C}$  в этой стали наблюдается значительное разупрочнение.

РКУ прессование стали 06МБФ в исходно бейнитном состоянии приводит к структуре, подобной той, что получена в стали 10Г2ФТ (Рисунок 1, б). Наблюдается вытянутая и равноосная субзеренная структура с отдельными зернами субмикронного размера. Средний размер структурных элементов составил 0,3 мкм.

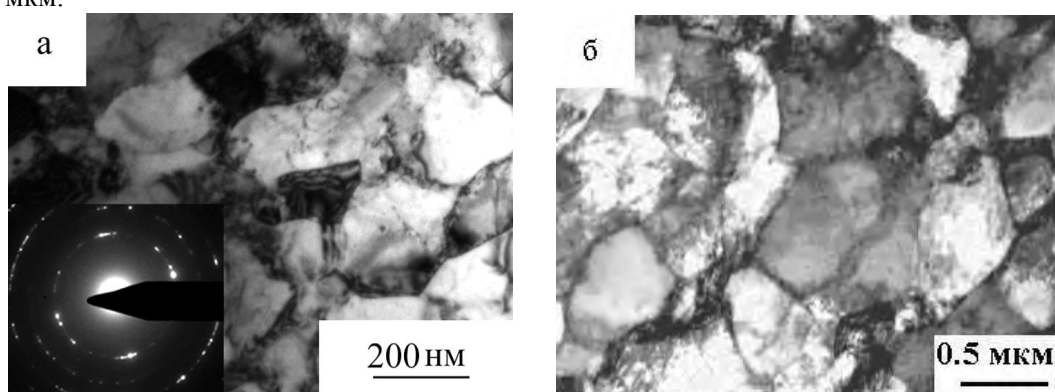


Рисунок 1 - Субмикроструктурная структура в сталях 10Г2ФТ (а) и 06МБФ (б) после РКУ прессования.

РКУ прессование приводит к значительному (более чем в 1,5 раза) повышению прочностных свойств стали 06МБФ при комнатной температуре, что может быть связано как с формированием ультрамелкозернистого состояния, так и с существенным измельчением частиц карбидной фазы. Высокое значение прочностных свойств сохраняется в исследуемом материале с повышением температуры вплоть до 400°С, после чего наблюдается их резкое снижение с одновременным ростом пластичности.

Если рассматривать как критерий огнестойкости отношение пределов текучести при температурах 20 и 600°С -  $\sigma_{0,2}^{600} / \sigma_{0,2}^{20}$ , то он составил для стали 06МБФ - 0,33 в случае, когда  $\sigma_{0,2}^{20}$  соответствует состоянию после РКУ прессования, и 0,54, если отнести к пределу текучести недеформированного состояния после улучшения. Величина  $\sigma_{0,2}^{500} / \sigma_{0,2}^{20}$  составляет 0,6 и 0,98, соответственно. То есть предел текучести стали 06МБФ после РКУ прессования при  $T_{исп.} = 500^\circ\text{C}$  равен пределу текучести этой стали после улучшения при  $T_{исп.} = 20^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что значения прочностных характеристик на растяжение при температуре 600°С у стали 06МБФ выше, чем у стали 10Г2ФТ. А субмикроструктурная структура стали 06МБФ приводит к повышению предела

текучести на 17%, а временного сопротивления разрушению – на 28% при  $T_{исп.}=600^{\circ}C$  по сравнению с улучшенным состоянием.

Таким образом, высокопрочное состояние в сталях 10Г2ФТ и 06МБФ после РКУ прессования сохраняется до температуры испытания на растяжение  $500^{\circ}C$ . При  $T_{исп.}=600^{\circ}C$  прочностные характеристики для стали 06МБФ удовлетворительны как для недеформированного состояния, так и для субмикроструктурного, где они на 20-30% выше. Прочностные характеристики стали 06МБФ при  $T_{исп.}=600^{\circ}C$  значительно выше, чем в стали 10Г2ФТ.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Добаткину С. В.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ РАБОЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ БУРОВОЙ ТЕХНИКИ

**Федоров М.В.**

*Россия, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, fedorov.83@mail.ru*

**Введение.** Для буровой техники, работающей при больших эксплуатационных нагрузках Севера (мерзлый грунт, горные породы и др.) обеспечение высокой износостойкости является первоочередной задачей. Для повышения износостойкости порошковых материалов инструментального назначения эффективно применяются механические смеси промышленных порошков с различными модифицирующими добавками. Наиболее перспективным является использование в качестве модификаторов ультрадисперсные порошки. Результатом такого модифицирования является получение мелкозернистой микроструктуры, которая обеспечивает высокую износостойкость. Для обеспечения износостойкости твердосплавного материала буровых пластин, работающих в условиях комплексных ударно-абразивных нагрузок, необходимым условием является оптимальное сочетание противоположных свойств - твердости и пластичности [1, 2].

**Методика экспериментальных исследований.** В данной работе разработаны составы порошкового материала из вольфрамокобальтового сплава ВК 8 с ультрадисперсными добавками  $MgAl_2O_4$  и SiC (табл.1), по которым в ЗАО «ДВ - технология» (г. Комсомольск-на-Амуре) были изготовлены опытные образцы буровых пластин.

Таблица 1

Составы твердосплавных порошковых материалов с ультрадисперсными добавками

№ состава	Порошок ВК 8, % масс.	Шпинель магния $MgAl_2O_4$ , %, масс.	Карбид кремния SiC, %, масс.
1	99,9	0,1	-
2	99,7	0,3	-
3	99,5	0,5	-
4	99,2	0,8	-
5	99,0	1,0	-
6	99,9	-	0,1
7	99,8	-	0,2
0	100	-	-

Опытным образцам проведен комплекс материаловедческих исследований, включающих: определение химического состава на спектрометрах «Spectroport-F» и «WAS Foundry-Master»; исследование структуры оптических микроскопах «Neophot-32» и «Axio Observer D1m»; измерение микротвердости на приборе «ПМТ-3»; измерение твердости по методу Роквелла на приборе 2140TR.

**Обсуждение результатов.** Исследованием химического состава материала опытных образцов из вольфрамокобальтовых сплавов модифицированных ультрадисперсными добавками, показано, что основными элементами материала остаются вольфрам и кобальт. Содержание основного карбидообразующего элемента W в контрольном составе без ультрадисперсных добавок составляет  $W \approx 86,1\%$ . В случае с ультрадисперсными добавками шпинели магния наблюдается изменение содержания W от 85,7% до 92,5%; с ультрадисперсными добавками карбида кремния W - от 87,5% до 93,9%.

Структура разработанного твердосплавного материала из вольфрамокобальтовых сплавов ВК, модифицированного ультрадисперсными добавками, состоит из зерен карбида вольфрама, цементированных кобальтом, высокая теплостойкость сплавов позволяет буровым пластинам работать при больших скоростях бурения.

Исследование микротвердости опытных образцов показывает однородность распределения упрочняющих фаз. Средняя микротвердость опытных образцов без ультрадисперсных добавок соответствует 12000 МПа. В зависимости от процентного содержания ультрадисперсных модифицированных добавок в составах №1-№5 с ультрадисперсными добавками шпинели магния диапазон средних значений микротвердости находится от 8500 МПа до 10300 МПа, а в случае составов №6 и №7 с ультрадисперсными добавками от 11600 МПа до 12300 МПа.

Исследованием зависимости стандартного отклонения твердости по Роквеллу от содержания ультрадисперсных модификаторов выявлено, что с ростом количества ультрадисперсных добавок шпинели магния стандартное отклонение практически не изменяется, наблюдается разброс в интервале 2,5-3,5 HRA. С ростом содержания карбида кремния происходит резкое повышение стандартного отклонения твердости по Роквеллу, структура и свойства материала становятся неоднородными по объему опытных образцов буровых пластин. Установлено, что материалы с содержанием 0,1 % карбида кремния и 0,5% шпинели магния обладают более однородной структурой по сравнению с исходным материалом.

Механическими испытаниями опытных образцов по ГОСТ 20019-74, установлено, что при повышении плотности и твердости опытных компактов наблюдается снижение их предела прочности при поперечном изгибе. В таблице 2 приведены физико-механические характеристики разработанных твердосплавных материалов рабочего элемента буровой техники. Повышение плотности компакта наблюдается на отдельных составах (составы №1, №2, №6), увеличение твердости (составы №1, №5).

Таблица 2

Физико-механические характеристики опытных буровых пластин

Состав	Предел прочности при поперечном изгибе $\sigma$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость HRA,
№0	182	14,377	89
№1	158	14,570	89,5
№2	131	14,509	89
№3	123	14,377	89
№4	120	14,207	88,5
№5	112	14,121	90,5
№6	119	14,473	88,5
№7	119	14,377	87

### Выводы

Аналитическими исследованиями опытных образцов буровых пластин установлено, что химический состав разработанных модифицированных твердосплавных материалов способствует увеличению количества карбидов вольфрама – одних из основных упрочняющих фаз. Выявлено, что по микроструктуре наиболее перспективным является разработанный твердосплавный материал состава №6 с ультрадисперсным карбидом кремния содержания 0,1%, поскольку наблюдается значение средней микротвердости 12300 МПа, превышающее среднюю микротвердость контрольного твердосплавного материала без добавок (12000 МПа) и микроструктура имеет небольшое количество участков с меньшей микротвердостью. Установлено, что введение ультрадисперсных добавок шпинели магния приводит к колебаниям микротвердости, следовательно, к возможности управления микроструктурой твердосплавного материала опытных образцов буровых пластин в интервале содержания 0,1 – 0,8%.

С ростом количества ультрадисперсных добавок шпинели магния твердость по Роквеллу опытных образцов буровых пластин меняется немонотонно, наблюдается разброс твердости в интервале 85-89 HRA. При увеличении содержания карбида кремния происходит снижение твердости по Роквеллу. Твердость материала разработанного состава №6 с карбидом кремния выше чем,

твердость исходного материала; твердость материала разработанного состава №4 сопоставима с твердостью исходного материала.

Список литературы:

1. Чапорова И. Н., Чернявский К. С, Структура спеченных твердых сплавов. -М.: Metallurgia, 1975. – 247 с.
2. Третьяков В. И., Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. - М.: Metallurgia, 1976. – 528 с.

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю, заведующему сектором 4.1. отдела материаловедения ИФТПС СО РАН, в.н.с., к.т.н. Винокурову Геннадию Георгиевичу.

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖАРОПРОЧНОЙ СТАЛИ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА С 3% С<sub>0</sub> В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 650°

Федосеева А.Э.

*Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
alexandra\_plot@mail.ru*

В структуре отечественной энергетики ведущее положение занимает теплоэнергетическая отрасль. Основной тенденцией в развитии современной теплоэнергетической отрасли является увеличение эффективности сжигания угольного топлива и сокращение тепловых и вредных выбросов в окружающую среду.

Исходя из тенденции развития мировой энергетики и состояния отечественных тепловых электростанций необходима ориентация на широкое применение в России блоков с суперсверхкритическими параметрами пара (ССКП) (температура пара 650°С, давление 35 МПа, эффективность 48-50%), как при строительстве новых угольных станций, так и при замене устаревшего оборудования. При этом основной проблемой является создание и освоение в металлургическом и машиностроительном производстве новых материалов, обладающих необходимым уровнем технологических и служебных свойств. Эта проблема может быть решена при использовании наноструктурированных жаропрочных сталей нового поколения мартенситного класса, сохраняющих жаропрочные и коррозионные свойства при экстремальных условиях действия высокотемпературной рабочей среды. Эти стали имеют не только высокое сопротивление ползучести, но и относительно низкую стоимость, что обеспечивает высокую эффективность их использования [1].

В данной работе были проведены исследования микроструктуры стали 10Х9К3В2МФБР в процессе ползучести при испытании на длительную прочность ( $T=650^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma=100\text{--}200$  МПа). На графике зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения можно выделить два участка, соответствующих долгосрочным и краткосрочным испытаниям на долговременную прочность. Показатель напряжения снижается от высоких значений в области краткосрочных испытаний к низким значениям в области долгосрочных испытаний. Некоторые исследователи [2] указывают, что такое снижение показателя напряжения зависит от термической стабильности субзерен и частиц вторых фаз, преимущественно  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Стабилизация частиц вторых фаз, особенно, карбидных частиц  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  в результате легирования кобальтом способствует в свою очередь стабилизации границ реек, зерен и субзерен и дислокационной структуры, что приводит к увеличению сопротивления ползучести. Дополнительно авторы [3] отмечают, что перелом на таких кривых свидетельствует о переходе от внутрикristаллического или смешанного разрушения к полностью межкristаллитному разрушению при низких напряжениях.

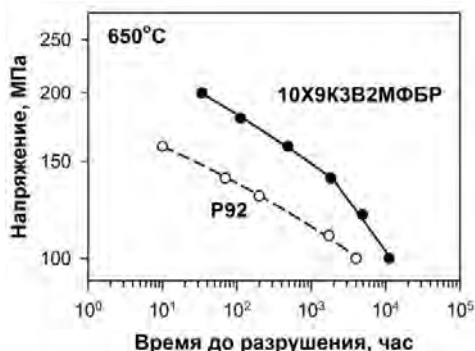


Рисунок 1 - Зависимость приложенного напряжения от времени до разрушения

Микроструктура образца после испытания на ползучесть, сформировавшаяся вблизи места разрушения, качественно отличается от исходной структуры после отпуска. Наиболее отчетливо это видно при сравнительно небольших напряжениях 100 – 140 МПа, где практически полностью речная структура заменена на субзеренную, что связано со значительно большим временем испытания.

Основные процессы, протекающие в стали 10Х9К3В2МФБР при испытании на ползучесть при температуре 650°C и напряжениях в интервале 100-200 МПа – трансформация малоугловых границ бывших мартенситных кристаллов в субзеренные границы и их миграция, т.е. трансформация речной структуры в субзеренную, а также укрупнение существующих карбидов  $M_{23}C_6$ ,  $V(C,N)$  и  $Nb(C,N)$  и появление фазы Лавеса ( $Fe_2W$ ). Частицы фазы Лавеса преимущественно выделились на границах блоков, пакетов и реек. В образце, испытанном при приложенном напряжении 100 МПа, кроме перечисленных изменений происходит также превращение карбонитрида  $V(C,N)$  со средним размером 40 нм в нитрид  $CrVN$  (Z-фаза) со средним размером 272 нм, что неблагоприятно сказывается на сопротивлении ползучести.

Основной причиной трансформации структуры в субзеренную является, по-видимому, коагуляция вторичных фаз, которая приводит к уменьшению силы, сдерживающей миграцию границ. Частицы вторых фаз стимулируют стабилизацию границ зерен/субзерен/реек и решеточных дислокаций, тем самым повышая сопротивление ползучести.

Можно выделить два плато на графике зависимости размер субзерен от времени испытания (рис.2). При времени испытания до 500 часов средний размер субзерен примерно 0,6 мкм, в то время как при увеличении времени испытания свыше 2000 часов средний размер субзерен составляет примерно 1,5 мкм.



Рисунок 2 - Изменение размера субзерен после испытания на длительную прочность при различных напряжениях 100-200 МПа (T=650°C)

Таким образом, в процессе ползучести на малоугловых границах происходит два процесса: перестройка дислокаций в дислокационных границах пакетов троостомартенсита, которая уменьшает до почти полного исчезновения их дальнедействующие поля напряжений; и увеличение размеров карбидов  $Me_{23}C_6$  и фаз Лавеса  $Fe_2W$  на малоугловых границах. Укрупнение мелких карбидов внутри кристаллов мартенсита также приводит к разупрочнению материала.

Литература:

1. Кайбышев Р. О., Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства // ФММ. 2010. Т.105, № 8. С. 1 – 14.
2. H.G. Armaki, R. Chen, S. Kano, K. Maruyama, Y. Hasegawa, M. Igarashi Strain-induced coarsening of nanoscale precipitates in strength enhanced high Cr ferritic steels / Materials Science and Engineering A, 2012, A 532, p. 373-380.
3. Новиков И. И., Золоторевский В. С., Металловедение: Учебник. В 2-ух т. Т. II. – М.: Издательский дом МИСиС, 2009. –528с.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.ф.-м.н. Кайбышеву Р.О. и к.ф.-м.н. Дудовой Н.Р.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (г/к № П1188).

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СТАТИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРУБНОЙ СТАЛИ КЛАССА ПРОЧНОСТИ К65

Частухин А.В.

Россия, Выксунский Металлургический Завод, *chastuhin\_av@vsw.ru*

Целью контролируемой прокатки является измельчение конечной структуры стали, что позволяет повысить одновременно прочность, пластичность и вязкость. Измельчения микроструктуры можно достичь, применяя две альтернативные стратегии контролируемой прокатки, как в чистовой группе НШПС, так при чистовой прокатке на толстолистовых станах. Первая стратегия предусматривает измельчение зеренной структуры аустенита за счет повторяющихся циклов рекристаллизации, в результате чего создается большая (удельная) площадь поверхности границ аустенитных зерен, на которых происходит зарождение феррита при последующем фазовом превращении при охлаждении. Прокатка производится при относительно высоких температурах, однако, с неизменным соблюдением условий полного прохождения рекристаллизации и предотвращения роста аустенитного зерна в междеформационных паузах и после последнего прохода.

Вторая, альтернативная стратегия, обычно используемая при прокатке сталей, микролегированных ниобием, состоит в том, чтобы обеспечить наиболее полное подавление рекристаллизации аустенита как в междеформационных паузах, так и после последнего прохода. В этом случае создается структура сильнодеформированного аустенита и измельчение конечной микроструктуры стали путем интенсивного зарождения феррита не только на границах деформированных зерен, но и полосах деформации, полосах сдвига и т.п. Эту стратегию обычно применяют при прокатке сталей, содержащих значительные количества ниобия в качестве микролегирующей добавки, способствующей подавлению рекристаллизации аустенита при горячей прокатке.

Наиболее нежелательным является прокатка по режимам, способствующим частичному прохождению рекристаллизации как во время деформации, так и в междеформационных паузах. Такая рекристаллизация не поддается контролю в реальных промышленных условиях, но приводит к сильной неоднородности структуры и свойств проката.

Исследование кинетики статической рекристаллизации проводили на основе экспериментов на двойное сжатие образцов размерами  $\varnothing 10 \text{ мм} \times 15 \text{ мм}$  при помощи испытательного комплекса Gleeble 3800. Образцы были изготовлены из проката фирмы Salzgitter толщиной 27 мм. Перед началом исследования все образцы подвергались обработке на твердый раствор в печи с контролируемой атмосферой.

Испытания на двойное сжатие с различным временем междеформационной паузы проводили в широком интервале температур с различными степенями и скоростями деформации.

В результате эксперимента были получены кривые течения, соответствующие деформации образцов при различных температурно-скоростных параметрах.

Доля статически рекристаллизованных зерен оценивали по методу, основанному на определении предела текучести (offset stress method) по формуле:

$$X = \frac{\sigma_m - \sigma_2}{\sigma_m - \sigma_1}$$

где  $\sigma_m$  – напряжение течения в конце первой деформации, [МПа];

$\sigma_1$  и  $\sigma_2$  - напряжения текучести для первой и второй деформации соответственно, [МПа];

Время, необходимое для статической рекристаллизации 50% объема металла определяли как время, необходимое для 60% разупрочнения металла, из графика зависимости доли разупрочненного металла от времени междеформационной паузы.

По полученным результатам были построены графики зависимости доли статически рекристаллизованных зерен от времени выдержки и оценено влияние параметров деформации на кинетику статической рекристаллизации.

На основании этого были рассчитаны коэффициенты уравнений для расчета времени  $t_{50}^{SRX}$ , необходимого для статической рекристаллизации 50% объема металла и расчета доли статически рекристаллизованных зерен  $X_{SRX}$ :

$$X_{SRX} = 1 - \exp \left[ -0,693 \left( \frac{t}{t_{50}^{SRX}} \right)^n \right]$$

Сравнение расчетных значений доли статически рекристаллизованных зерен с полученными экспериментально приведено на рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Этот рисунок показывает хорошую сходимость расчетных и экспериментальных значений, рассчитанный коэффициент корреляции данных  $r=0,96$ .

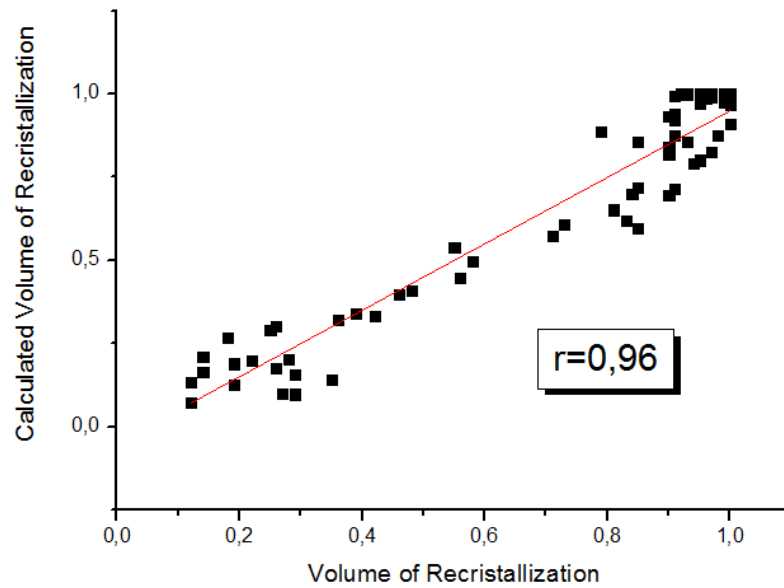


Рис.1. Сравнение расчетных значений доли рекристаллизованного зерна со значениями, определенными экспериментально

**Выражение благодарности** Профессору Эфрону Л.И. за конструктивную критику и помощь в организации работы. Рингину Д.А. за помощь в планировании эксперимента и консультации.



**СЕКЦИЯ 2 «РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ  
ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ  
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И  
НАНОМАТЕРИАЛОВ»**

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЖИДКИХ ОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ

Алпатов А.В.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Alpat72@mail.ru*

При производстве чугуна и стали образуется самостоятельная неметаллическая фаза, которая отделяется от жидкого металла: шлак. Шлак – многокомпонентный неметаллический расплав, состоящий из оксидов, сульфидов, фторидов и т.д. Основу сталеплавильных шлаков составляют оксиды. Экспериментальные данные по термодинамике оксидных расплавов и их теоретическое толкование весьма неоднозначны, что привело к возникновению различных моделей шлака.

В работе проанализированы основные положения и уравнения 17 различных термодинамических моделей оксидных растворов. Произведена классификация моделей шлака по типу модельных представлений о структуре расплава.

В первую группу вошли четыре модели, представляющие шлак как раствор, состоящий из молекул: молекулярная теория шлака Г. Шенка, модель идеального ассоциированного раствора (впервые предложенная И. Пригожиным и Р. Дефаем), модель идеальных растворов продуктов взаимодействия и модель MIVM (Molecular Interaction Volume Model).

Ко второй группе относятся восемь моделей, представляющих шлак как раствор ионов: модель совершенного ионного раствора М.И. Темкина, модель регулярного ионного раствора В.А. Кожеурова, модель регулярного раствора Широ Бан-Я, модель субрегулярного ионного раствора Г.Г. Михайлова, модель КТН (Королевский Технологический Институт, Стокгольм, Швеция), модифицированная квазихимическая модель (Modified Quasichemical Model), модель ячеек IRSID и электростатический вариант теории ионных растворов (ЭСТИР).

К третьей группе относятся четыре модели, учитывающие полимерное строение шлаков, содержащих кремнезем: полимерная модель линейных и разветвленных цепей Мэссона (С.Р. Masson), модель полимерного силикатного раствора В.Б. Претнара (U.B. Pretnar), статистическая модель силикатных расплавов Йококавы и Нивы (Yokokawa and Niwa) и модель центральных атомов (Central atoms model).

К четвертой группе относится модель, рассматривающая шлак как фазу с коллективной электронной системой – термодинамическая модель шлака как фазы, имеющей коллективную электронную систему А.Г. Пономаренко.

С учетом преимуществ и недостатков всех описанных моделей сделан выбор в пользу модели регулярного ионного раствора В.А. Кожеурова (РИР), как теоретически разработанной для бинарных и многокомпонентных оксидных растворов, учитывающей строение основных и кислых шлаков и многократно опробованной в термодинамических расчетах взаимодействия металла и шлака. Однако из-за отсутствия ряда параметров модель применима лишь в случае 6-ти компонентной системы FeO-MnO-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, то есть для шлаков, образующихся при выплавке нелегированной стали.

В работе разработаны способы оценки энергетических параметров модели регулярного ионного раствора В.А. Кожеурова по бинарным оксидным диаграммам состояния. С использованием разработанных способов оценки и 20 бинарных диаграмм состояния рассчитаны энергетические параметры модели РИР В.А. Кожеурова (энергия смешения  $Q_{ij}$  и параметр полимеризации  $q_i$ ) для жидкой семикомпонентной оксидной системы FeO-MnO-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>1,5</sub>-AlO<sub>1,5</sub>. Результаты расчета представлены в таблице 1 и 2.

Таблица 1 – Рассчитанные значения энергии смешения,  $Q_{ij}$  (кДж/моль)

$Q_{ij}$	MnO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	CrO <sub>1,5</sub>	AlO <sub>1,5</sub>
FeO	+15	0	-5	0	-116+0,056·T -11	-63+0,038·T +8
	MnO	-18	-26	-675+0,335·T -48	-	-23
		CaO	42-0,012·T +20	-141	-46	-108
			MgO	-99	0	-25
				SiO <sub>2</sub>	175-0,103·T -18	194-0,087·T +31
					CrO <sub>1,5</sub>	+15

Таблица 2 – Рассчитанные значения параметра полимеризации,  $q_i$  (кДж/моль)

$q_i$	FeO	MnO	CaO	MgO
SiO <sub>2</sub>	+15	229-0,11 T +23	+32	91-0,03 T +35

В ряде случаев получены температурные зависимости энергетических параметров от температуры, что позволило перейти от модели регулярного ионного раствора к модели псевдoreгулярного ионного раствора.

Полученные в работе величины энергетических параметров (табл. 1 и 2) позволяют рассчитывать активности компонентов шлака, образующегося при выплавке легированной стали, в рамках модели псевдoreгулярного ионного раствора.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н, профессору Падерину Сергею Никитовичу.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЛАВАХ 1Ni-99Al И 2,7Ni-97,3Al ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ.

**Баклан В.А.**

*Россия, ИМЕТ РАН, vasilissa2011@gmail.com*

Проведен дифференциальный баротермический анализ фазовых превращений в доэвтектическом и эвтектическом сплавах 1Ni-99Al и 2,7Ni-97,3Al соответственно, в интервале температур до 750<sup>0</sup>С и давлений сжатого аргона до ~ 100 МПа. Установлено, что Al-матрица исходного сплава насыщена микропорами, и после плавления и кристаллизации в сжатом аргоне их концентрация увеличивается. Мелкозернистая структура исходного сплава в результате плавления и кристаллизации при высоком давлении трансформируется в крупнокристаллическую при дендритном характере кристаллизации. Количественным металлографическим анализом с обработкой электронномикроскопических изображений установлено объемное содержание интерметаллида NiAl<sub>3</sub> в Al-матрице.

Установлено, что при высоких давлениях в сплавах происходит твердофазный распад пересыщенного твердого раствора Al<Ni>. Температуры этого превращения составляют 626-630 °С, а область существования твердых растворов никеля в алюминии увеличивается, по сравнению с теми же величинами, полученными при атмосферном давлении.

Температура ликвидуса сплава, содержащего 1 ат.% Ni, при 100 МПа повышается на 10<sup>0</sup>С, а температура солидуса на 5<sup>0</sup>С превышает температуру эвтектического превращения в обогащенных алюминием сплавах системы Al-Ni. Концентрация никеля для сплава 2,7Ni-97,3Al в точке эвтектики может достигать 3,1-3,3 ат.% Ni.

Установлено изменение постоянных кристаллических решеток Al и NiAl<sub>3</sub> в сплавах, закристаллизованных при 100 МПа. При этом в сплавах, содержащих 1 ат.% Ni, установлено увеличение объемов элементарных кристаллических ячеек Al и NiAl<sub>3</sub>, а в сплавах с содержанием никеля 2,7 ат.% аналогичные параметры уменьшаются.

Получены значения микротвердости Al-матрицы в сплаве после цикла баротермографии.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Падалко А.Г.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00689-а, и Отделения химии и наук о материалах РАН.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

**Боголюбова Д.Н.**

*Россия, Тульский государственный университет, bogdarya@bk.ru*

Динамическая рекристаллизация – один из основных структурообразующих процессов при производстве деформированных полуфабрикатов. Известно, что с ростом температуры за счет развития процессов рекристаллизации при горячей обработке давлением может происходить охрупчивание материала и потеря им пластичности. Это делает необходимым рассмотрение поведения материалов в

процессе горячей обработки давлением с целью моделирования оптимального комплекса свойств. Принято считать, что из-за высокой энергии дефектов упаковки алюминий и его сплавы не склонны к динамической рекристаллизации, однако по данным ряда авторов при определенном исходном состоянии и температуре деформации в сплаве АК 8 может проходить динамическая рекристаллизация [1]. В различных материалах при горячей деформации отмечают аномалии характеристик пластичности.

Цель работы - установить зависимость механических свойств алюминия и его сплавов от температуры испытания, для прогнозирования поведения материала перед горячей обработкой для реализации запаса его вязкости и предотвращения хрупкого разрушения. В работе исследованы закономерности изменения свойств алюминия марки А1 и алюминиевых сплавов АК8 и В95 при горячей деформации. Влияние температуры деформации на механические характеристики изучалось при одноосном растяжении. Образцы материалов, прошедшие отжиг при 500 °С в течение 1 – 3 ч, деформировали при температурах 300 – 500 °С. Такая обработка позволила совместить горячую деформацию и определение характеристик механических свойств. Влияние температуры деформации на относительное удлинение материалов показано на рис. 1–3.

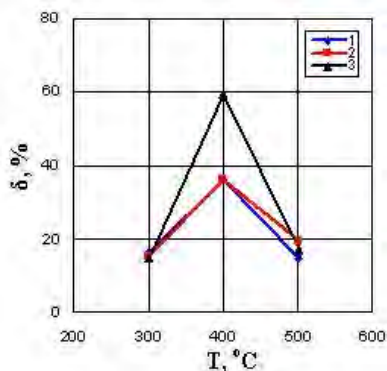


Рисунок 1 – Влияние температуры деформации на относительное удлинение сплава АК8: 1 - отжиг 500 °С, 1 ч; 2 - отжиг 500 °С, 2 ч; 3 - отжиг 500 °С, 3 ч

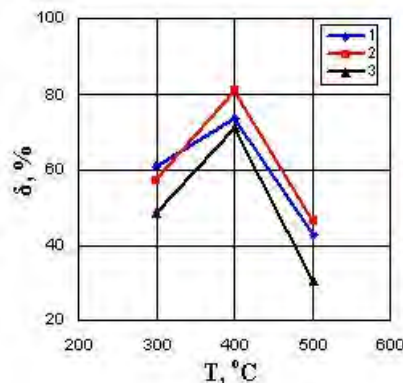


Рисунок 2 – Влияние температуры деформации на относительное удлинение алюминия марки А1: 1 - отжиг 500 °С, 1 ч; 2 - отжиг 500 °С, 2 ч; 3 - отжиг 500 °С, 3 ч

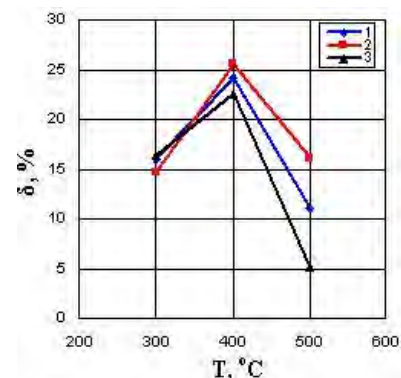


Рисунок 3 – Влияние температуры деформации на относительное удлинение сплава В95: 1 - отжиг 500 °С, 1 ч; 2 - отжиг 500 °С, 2 ч; 3 - отжиг 500 °С, 3 ч

Относительное удлинение всех изученных материалов в зависимости от температуры испытания изменяется немонотонно, достигая максимальных значений при температуре деформации 400 °С (рисунки 1-3). Величина пластичности зависит от исходного состояния. Видно, что при определенном сочетании режима исходной обработки и температуры деформирования (400 °С) пластичность повышается в несколько раз по сравнению с другими обработками.

Методом регрессионного анализа получены уравнения, адекватно описывающее влияние температуры деформации и длительности предварительного отжига на относительное удлинение материалов (формулы 1 – 3).

Для сплава АК8:

$$\delta = -446,33 + 2,54T - 0,0031T^2 + 0,72\tau, \% \quad (1)$$

для алюминия марки А1:

$$\delta = -285,71 + 1,91T - 0,0025T^2 - 4,98\tau, \% \quad (2)$$

для сплава В95:

$$\delta = -138,4 + 0,85T - 0,0011T^2 - 1,83\tau, \% \quad (3)$$

где T – температура деформации °С;  $\tau$  – время предварительного отжига в часах.

По формулам 1 – 3 видно, что все изученные материалы имеют оптимум пластичности, который для каждого из них лежит в диапазоне температур от 380 до 410 °С, что по-видимому связано со свойствами основы – алюминия. Влияние времени существенно зависит от степени легирования материала. Полученные зависимости позволяют установить температурно – деформационный интервал обработки давлением для алюминия и его сплавов, а также прогнозировать влияние времени предварительного отжига на поведение материала в процессе горячей деформации.

### **Выводы:**

1. Получены зависимости, адекватно описывающее влияние температуры деформации и длительности предварительного отжига на относительное удлинение материалов.
2. Все изученные материалы имеют оптимум пластичности в диапазоне от 380 до 410 °С.
3. Влияние времени существенно зависит от степени легирования материала.

Выражаю особую благодарность за помощь, оказанную при выполнении работ, научному руководителю д.т.н. профессору Гвоздеву А.Е., а также Пантюхиной О.В.

### **Библиографический список**

1. Трифонов В.Г., Бобрук Е.В. Динамическая рекристаллизация алюминиевого сплава АК8. // Физика металлов и металловедение. – 2004. Том 97. - №2. - С.74-78.
2. Бернштейн М. Л. Структура деформированных металлов. – М.: Металлургия, 1977. – 432 с.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ФЕРРИТ-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ**

**Бушкова В. С.**

*Украина, г. Ивано-Франковск, Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника,  
bushkovavira@rambler.ru*

Композиционные материалы, состоящие из ферритовых наночастиц, расположенных в диэлектрической матрице, обладают уникальными физическими свойствами [1]. Использование в композите в качестве диэлектрика сегнетоэлектрического материала приводит к появлению новых свойств, например возникновения магнитоэлектрического (МЭ) эффекта. В феррит-пьезоэлектрических структурах МЭ эффект связан с механическим взаимодействием ферритовой и пьезоэлектрической систем. В магнитном поле вследствие магнитострикции в ферритовый компоненте возникают механические напряжения, которые передаются в пьезоэлектрическую фазу и благодаря пьезоэффекту вызывают поляризацию. Варьируя химическим составом феррита, концентрацией пьезоэлектрической фазы и режимом технологического процесса изготовления можно повлиять на МЭ свойства композитных материалов.

Целью данной работы являлось изучение процессов, происходящих при динамическом перемагничивании магнитоэлектрических композитов системы  $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$ , где  $x = 0.0, 12.5, 25.0, 37.5, 50.0, 62.5$  об.%. МЭ композиты были созданы с помощью керамической технологии путем спекания смеси порошков ферромагнитного и сегнетоэлектрического материалов в различном объемном соотношении. Для синтеза феррита магния была использована нанотехнология золь-гель с участием автогорения [2]. Известно, что большим значением МЭ эффекта обладают неоднородные композитные системы, например, многослойные материалы. В данных композитах неоднородность достигнута за счет разницы в форме частиц каждой компоненты, где большие по размеру частицы сегнетоэлектрика окружены ферритовыми наночастицами.

Исследуемые композиты были получены последовательным смешиванием исходных компонент с добавлением 10% ПВС и прессованием колец с внешним 2,3 см и внутренним 1,4 см диаметрами и высотой около 0,3 см. Данные образцы подвергались спеканию при температуре 1300 °С в течение 7 часов в атмосфере воздуха с медленным охлаждением. Фазовый состав контролировался с помощью рентгеноструктурного анализа, который проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{Cu}(K\alpha)$ -излучения. Исследование магнитных свойств композитов проведены путем измерения магнитных петель гистерезиса с помощью электронного цифрового феррометра Ф-5064 при комнатной температуре.

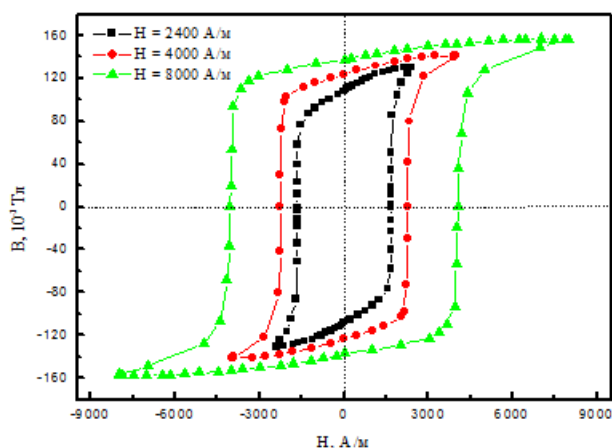


Рис. 1. Перемагничивание магниевого феррита при  $f = 100$  Гц.

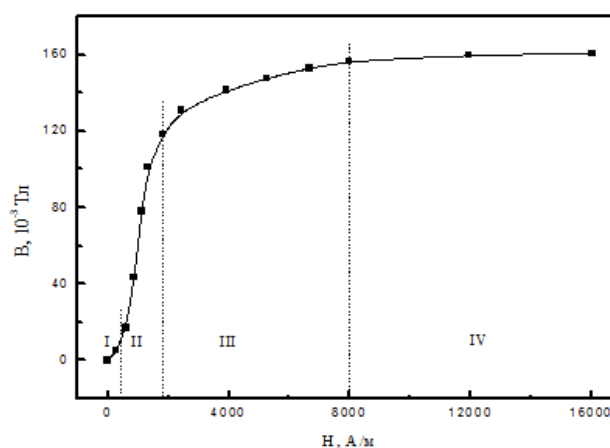


Рис. 2. Основная кривая намагничивания феррита  $MgFe_2O_4$

На рис. 1 приведено семейство динамических петель гистерезиса кольцевого сердечника магниевого феррита. Кривая, образованная вершинами семейства петель перемагничивания, представляет собой основную кривую намагничивания (рис. 2).

Как показали исследования, при намагничивании магниевого феррита основную роль выполняют процессы смещения доменных границ. В малых полях намагничивания происходит за счет обратимых процессов смещения доменных границ (участок I). На участке II графически наблюдается заметный рост индукции при незначительном изменении напряженности магнитного поля. В области крутого участка зависимости  $B(H)$  рост индукции происходит за счет скачков Баркгаузена. На участке III кривой намагничивания рост индукции с увеличением напряженности поля замедляется. Это значит, что процесс смещения границ доменов закончился, а дальнейшее намагничивание образца происходит за счет поворота магнитных моментов атомов с направления легкого намагничивания в направление внешнего поля. На участке IV индукция увеличивается пропорционально напряженности магнитного поля. Все магнитные моменты уже направлены по внешнему полю, а рост индукции происходит только за счет роста напряженности поля. При полном совпадении моментов областей с направлением поля получено техническое насыщение магниевого феррита.

При перемагничивании образцов с немагнитными включениями обнаружено, что остаточная индукция зависит от состава композитов. Следует отметить, что  $B_r$  с ростом  $x$  монотонно убывает. Уменьшение остаточной индукции с увеличением концентрации  $BaTiO_3$  связано с ростом размагничивающих полей, возникающих на границах магнитной и сегнетоэлектрической фаз. Коэрцитивная сила исследуемых образцов изменяется вследствие увеличения размагничивающего действия немагнитных включений.

При условии, что если немагнитные включения имеют форму сферы с радиусом  $r$  и размещены в пространстве в виде кубической решетки, то согласно теории Керстена, коэрцитивная сила описывается следующей формулой:

$$H_c = \frac{3}{4} \cdot \frac{\pi^{1/3} \gamma_w}{I_s r} \cdot (6\nu)^{2/3}, \quad (1)$$

где  $\gamma_w$  - энергия единичной площади доменной границы,  $\nu$  - объемная концентрация немагнитных включений. С формулы (1) следует, что увеличение концентрации сегнетоэлектрика в композитном материале приводит к росту коэрцитивной силы. Установлено, что зависимость магнитной проницаемости и коэрцитивной силы композитов от состава  $(1-x)MgFe_2O_4 - xBaTiO_3$  описывается в рамках модели немагнитных включений.

Автор выражает благодарность канд. техн. наук, доц. Копаеву А.В. за постановку научной проблемы и ценные советы.

1. W. Erenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials // Nature, 442, сс. 759-765 (2006).

2. A.V. Kopayev, B.K. Ostafiychuk, I.Y. Vylka, D.L. Zadnipyannyu Peculiarities of nickelaluminium ferrites nanopowder structure // Mat.-wiss. u. Werkstofftech, 40 (4), сс. 255-257 (2009).

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 04X20H6Г11М2АФБ НА  
УСТАНОВКЕ «GLEEBLE 3800»**

**Вихарева Т.В.**

*Россия, ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», e-mail: victorm@crism.ru*

В последние годы ЦНИИ КМ «Прометей» проводит работы по созданию новых конструкционных свариваемых высокопрочных маломагнитных аустенитных коррозионно-стойких сталей, обладающих уникальным комплексом эксплуатационных свойств и применяемых во многих областях промышленности. Основу их составляет хромомарганцевоникелевая композиция, включающая азот как основной легирующий элемент. На установке Gleeble 3800 был проведен ряд испытаний азотистой стали марки 04X20H6Г11М2АФБ с целью получения различных структурных состояний.

Многофункциональный исследовательский комплекс «Gleeble 3800» компании Dynamic Systems Inc., США, представляет собой наиболее современную и эффективную версию термомеханического симулятора («пластометра»), предназначенного для имитации на малых лабораторных образцах реальных технологических процессов. При моделировании технологических обработок на универсальном исследовательском комплексе доступны самые разнообразные схемы деформирования - растяжение, сжатие, двухосная деформация, кручение, изменение (чередование) направления деформации и т.д.

На модуле для выполнения деформации растяжением проводились испытания при различных температурах с целью определения оптимальных параметров термомеханической обработки. Из диаграмм растяжения определено, что при деформации при температуре испытания 1000°C наблюдается «зуб» текучести, который может характеризоваться блокированием дислокаций мелкодисперсными выделениями вторичных фаз, таких как V(C,N) и образованием так называемых "атмосфер Котрелла". На диаграммах деформации, полученных при 1100°C «зуба» текучести не наблюдается и пластическая деформация металла начинается при меньших напряжениях. Исходя из анализа полученных данных, определены термомодеформационные параметры горячей деформации.

На модуле для выполнения деформации сжатием при различных температурах были выполнены испытания по методу релаксации напряжений с целью определения параметров статической рекристаллизации стали марки 04X20H6Г11М2АФБ. В результате испытаний построены карты статической рекристаллизации с определением температуры порога рекристаллизации и определением инкубационного периода и продолжительности этого процесса.

Выражение благодарности к.т.н. Калинину Г.Ю., Фоминой О.В., Фомину С.Е.

**ПРЕВРАЩЕНИЕ СКОЛЬЗЯЩЕЙ (C+A)-ДИСЛОКАЦИИ В ЗАБЛОКИРОВАННУЮ БЕЗ  
ПОМОЩИ ВНЕШНЕГО НАПРЯЖЕНИЯ (МАГНИЙ, МАГНИЕВЫЙ СПЛАВ)**

**Власова А.М.**

*Россия, Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, alisa@imp.uran.ru*

Магний – металл, который в температурном интервале 270–375 К проявляет аномальный ход предела текучести (рис.1).



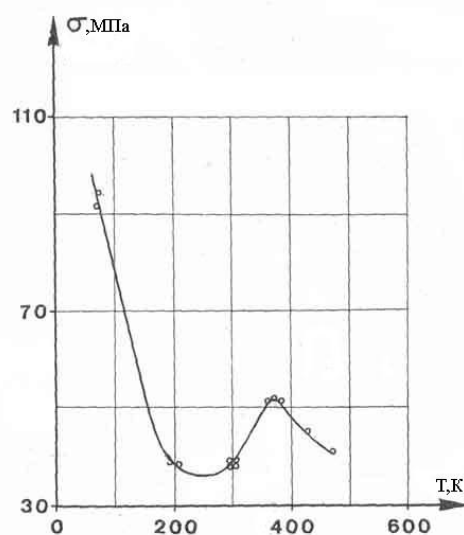


Рис. 1. Предел текучести (приведенный к пирамидальной системе скольжения II рода) монокристалла магния в зависимости от температуры [1].

Ранее [1] было показано, что пластическая деформация *c*-монокристалла осуществляется пирамидальными системами скольжения II рода с векторами Бюргерса (*c+a*). При температурах ниже 270 К и выше 375 К наблюдаются криволинейные дислокации. В области аномального хода  $\sigma_y(T)$  наблюдаются большие петли в плоскости пирамиды II рода с вытянутыми прямолинейными краевыми сегментами.

В качестве объекта исследования использовались  $\langle 0001 \rangle$  монокристаллы Mg. Деформацию монокристаллов осуществляли осадкой на величину 1.5–2.0% со скоростью  $\sim 0.3$  мм/мин при температуре  $t = 150^\circ\text{C}$ . Затем, когда нагрузка была снята, проводилось медленное охлаждение (с печью) в течение  $\sim 1$  ч. Как показано в [3,4], такая обработка (“медленный спуск”) эквивалентна нагреву без нагрузки. Дислокационную структуру изучали методами электронной просвечивающей микроскопии. Идентификация дислокаций проводилась методом *gb*-анализа. Фольги для электронно-микроскопических исследований были приготовлены из образцов, вырезанных параллельно базисной плоскости.

После деформации при  $150^\circ\text{C}$  наблюдается дислокационная структура, которую удается зафиксировать благодаря быстрому охлаждению (в воде). Именно эта дислокационная структура, состоящая из криволинейных дислокаций, является исходной для последующих экспериментов. В результате медленного охлаждения предварительно деформированного монокристалла произошло радикальное изменение дислокационной структуры – наблюдаются прямолинейные дислокационные сегменты. Поскольку медленное охлаждение проводится без нагрузки, то дислокационные источники не работают и наблюдаемые изменения испытывают исходные дислокации [5].

На рис. 2а приведена микрофотография дислокационной структуры, наблюдаемой после деформации монокристалла, ось которого не совпадает с осью *c*. Отклонение оси монокристалла от оси *c* не превышает  $2^\circ$ . Даже такого отклонения оказалось достаточно, чтобы включилось базисное скольжение. Отчетливо видна петля *a*-дислокации в плоскости базиса.

На рис. 2б приведена микрофотография дислокационной структуры, наблюдаемой после деформации монокристалла с осью, близкой к оси *c*. Именно эта дислокационная структура, состоящая из криволинейных дислокаций, является исходной для последующих экспериментов. Отчетливо видна петля (*c+a*)-дислокации в плоскости пирамиды II.

Обратим внимание на некоторую противоречивость результатов ТЭМ наблюдений, приведенных в [1, 2]. Как говорилось выше, заблокированные дислокации при динамическом нагружении наблюдаются в области аномального температурного хода. Действительно, в [1] только в этом интервале наблюдалось вытягивание (*c+a*)-дислокаций вдоль направлений в монокристаллах магния. Но в [2] для сплава Mg – 7.0 ат. % Li вытягивание (*c+a*)-дислокаций наблюдалось после деформации при 473 К, т.е. заведомо выше температуры пика  $\sigma_y(T)$ , равной примерно 373 К. Если предположить, что после деформации происходило медленное охлаждение, то вытягивание дислокаций стало результатом автоблокировки, (*c+a*)-дислокации (сразу после деформации) были криволинейными. Для

того чтобы зафиксировать их в такой форме, охлаждение должно быть быстрым. В противном случае дислокации успевают стать прямолинейными. Это является следствием легкой (по сравнению с интерметаллидами типа  $Ni_3Al$ ) блокировки дислокаций, о чем свидетельствует низкая температура пика предела текучести в магнии и соответственно низкая температура, при которой начинается аномальный ход  $\sigma_y(T)$ .

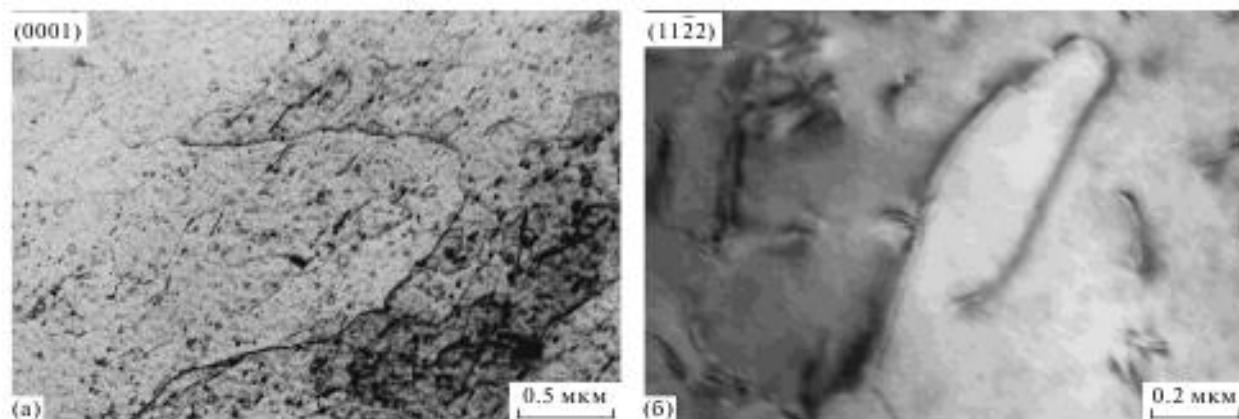


Рис. 2 Дислокационная структура Mg после деформации при 150°C и быстрого охлаждения: а – базисное скольжение, б – пирамидальное скольжение II.

Было показано, что автоблокировке подвергаются краевые сегменты  $(c+a)$ -дислокаций.

Список литературы:

1. Stohr J.F., Poirier J.P. // *Phil. Mag.* 1972. V. 25. P. 1313
2. Ando S., Harada N., Tsushida M. et al. // *Key Eng. Mater.* 2007. V. 345–346. P. 101.
3. Гринберг Б.А., Иванов М.А., Антонова О.В., Кругликов Н.А., Плотников А.В., Власова А.М., Соловьева Ю.В. Автоблокировка дислокаций в интерметаллиде  $Ni_3Ge$ : кубическое скольжение. *Физика металлов и металловедение*, 2011, том 111, № 4, с. 402–412
4. Гринберг Б.А., Иванов М.А., Антонова О.В., Кругликов Н.А., Плотников А.В., Власова А.М., Соловьева Ю.В. Автоблокировка дислокаций в интерметаллиде  $Ni_3Ge$ : реконструкция двухдолинного потенциального рельефа. *Физика металлов и металловедение*, 2011, том 112, № 2, с. 215-224
5. Гринберг Б.А., Иванов М.А., Антонова О.В., Власова А.М., Кругликов Н.А., Плотников А.В. Обнаружение автоблокировки  $(c+a)$ -дислокаций в магнии. *Известия ВУЗов. Физика*. 2011, Том 54, №8, с. 58-64
6. Гринберг Б.А., Иванов М.А., Антонова О.В., Власова А.М. «Первое наблюдение в чистом металле блокировки дислокаций без помощи внешнего напряжения». *Кристаллография*. Том 57, № 4, 2012, с. 603-610

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору Б.А. Гринберг, кроме этого О.В. Антоновой, Н.А. Кругликову и А.В. Плотникову за значительное содействие в выполнении данной работы.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ КЛАССА ПРОЧНОСТИ X80 МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ.

**Воркачев К.Г.**

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, vorkachevk@gmail.com*

Низколегированные высокопрочные стали для магистральных газопроводов, прокладываемых в арктических регионах, должны обладать высокими значениями прочности, деформируемости, ударной вязкости при низких температурах. Получение такого комплекса свойств возможно посредством создания мелкозернистой микроструктуры, одной из составляющей которой является игольчатый феррит. Игольчатым ферритом называют структурную составляющую пакетного типа, состоящую из параллельных реек феррита, между которыми нет частиц цементита [1]. Игольчатый феррит образуется

в результате промежуточного превращения, по сдвигово-диффузионному механизму в интервале температур образования бейнита [2,3].

В целях поиска оптимального соотношения характеристик микроструктуры таких сталей, исследование проводилось методами просвечивающей электронной микроскопии.

Используя кристаллографические характеристики, установлено что стали класса прочности X80 имеют двухфазную микроструктуру. Идентифицированы структурные составляющие и изучены их морфологические особенности. Микроструктура таких сталей может содержать ряд структурных составляющих: полигональный феррит, квазиполигональный феррит, игольчатый феррит, гранулярный бейнит.

С помощью различных методов просвечивающей электронной микроскопии были показаны характерные особенности игольчатого феррита. По электронограммам от индивидуальных реек игольчатого феррита показано, что они имеют ОЦК-решетку, а прослойка между ними имеет ГЦК-решетку. Определены разориентировки между рейками.

По кристаллографическим направлениям и плоскостям определено соответствуют ли рейки игольчатого феррита одному из ориентационных соотношений. В режиме просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения были получены изображения границ между рейками игольчатого феррита, визуализированы кристаллиты внутри отдельных реек.

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

#### Список литературы.

1. G. Krauss, S.W. Thompson. Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultralow-carbon Steels / ISIJ International, 1995. – Vol. 35. No.8. – P. 937-945.
2. B. L. Bramfitt and J. G. Speer / Metall. Trans., Vol. 21A, April 1990, p. 817
3. H.K.D.H. Bhadeshia. Bainite in steels / University Press, Cambridge, second edition, 2001, p.p. 454

## КРИТИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФИЗИКЕ ПРОЧНОСТИ

Воронин А.В.

Россия, ИМЕТ РАН, voronin-diamond@mail.ru

Бездислокационные частицы обладают прочностью близкой к теоретической прочности. Эти данные важны для технологических процессов прессования нанопорошков и метода интенсивных пластических деформаций.

Радиус бездислокационной частицы рассчитывается по формуле [1]

$$l = \frac{\alpha G b}{2\sigma_p} \quad (1)$$

Таблица 1. Расчетные значения радиуса бездислокационных частиц.

Ма- тери- ал	Численный коэффици- ент, опреде- ляемый ви- дом границ раздела и ви- дом дефекта $\alpha$	Модуль сдвига $G$ , $10^{11}$ Па	Вектор Бюргерса $b$ , нм	Напряжение Пайерлса $\sigma_p$ , $10^7$ Па	Произведе- ние $\alpha * G * b$ , $10^{11}$ Па*нм	$2 * \sigma_p$ , $10^7$ Па	Радиус бездисло- кацион- ной час- тицы $l$ , нм
Al	1	0,28[2]	0,286	6,56	0,08008	13,12	61
W	1	1,6[2]	0,274	85	0,43840	170	26
Cu	1	0,33[2]	0,256	1,67	0,08448	3,34	253
$\alpha$ -Fe	1	0,85 [2]	0,248	45,5	0,2108	91	23
Ni	1	0,95[2]	0,249	8,7	0,23655	17,4	136

## Выводы

Были получены расчетные значения радиуса бездислокационных частиц для Al, W, Cu,  $\alpha$ -Fe, Ni, которые равны, соответственно, 61 нм, 26 нм, 253 нм, 23 нм, 136 нм.

Бездислокационные частицы обладают прочностью близкой к теоретической прочности. Эти данные важны для технологических процессов прессования нанопорошков и метода интенсивных пластических деформаций.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., проф. чл.-корр. РАН Алымову М.И.

## Список литературы.

1. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. О критической устойчивости дислокаций в монокристаллах, Письма в ЖТФ. 1989. 15, вып. 2, с. 39-44
2. Физические величины: Справочник. Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат 1991, 1232с.
3. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967, 660с.

## МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК

Гангало А.Н.

Украина, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ, [al-gangalo@yandex.ru](mailto:al-gangalo@yandex.ru)

Одним из наиболее перспективных методов интенсивной пластической деформации является равноканальное угловое прессование (РКУП) [1]. Метод широко используется при исследовании влияния больших накопленных деформаций на структуру и свойства материалов, пригоден для промышленного применения [2]. Приведенные результаты [3, 4] свидетельствуют о возможном эффективном использовании метода РКУП для получения биметаллических изделий с улучшенной структурой и повышенным уровнем свойств, однако механика процесса РКУП биметаллических заготовок исследована явно недостаточно. Целью работы является разработка модели процесса РКУП биметаллических заготовок.

Разработана модель РКУП биметаллических материалов, которая учитывает влияние геометрических характеристик матрицы, условий трения, упрочнения и толщины оболочки на силовой режим процесса. Силовой режим определяется выражением

$$p = [(\tau_{i0} + \tau_{id})\lambda + (\tau_{e0} + \tau_{ed})(1 - \lambda + m_1)] \operatorname{ctg}\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right) + [\bar{\tau}_i \lambda + \bar{\tau}_e (1 - \lambda + m_1)] \psi + \frac{4}{a} (m_1 \tau_{e0} l_0 + m_2 \tau_{ed} l_f).$$

Соотношение удобно использовать для интерпретации зависимости давления РКУП от комплексного влияния основных факторов процесса, а именно угла пересечения каналов  $\phi$ , угла деформационной зоны  $\psi$ , фактора трения  $m$ , относительной площади сердечника  $\lambda$ , длины заготовки  $l$ , диаметра канала  $a$ , напряжения сдвига оболочки  $\tau_e$  и сердечника  $\tau_i$ .

Показано, что увеличение отношения напряжений сдвига материалов сердечника и оболочки приводит к уменьшению влияния фактора трения на относительное давление прессования. Показано, также, что для обработки сердечника заданного объема толщину оболочки можно увеличивать до определенного уровня, в противном случае наблюдается увеличение относительного давления прессования.

Для проверки полученных результатов использовалась установка для РКУП с углом пересечения каналов  $\phi = 150^\circ$ . В качестве материала использовались заготовки диаметром 16 мм длиной 45 мм с титановым сердечником в медной оболочке толщиной 1,5 мм. Биметаллические заготовки были получены путем гидропрессования составных заготовок диаметром 38 мм. Напряжения сдвига материалов до и после РКУП, определенные по результатам измерения твердости [5], составили: у титана 377/442 МПа, у меди 220/245 МПа. Фактор трения определен на уровне  $m=0,16$ . Экспериментально измеренное давление прессования равнялось  $p=607$  МПа, рассчитанное аналитически давление  $p=655$  МПа.

Автор благодарит за помощь в выполнении работы д.т.н., проф. В.З. Спусканюка.

### Список литературы

1. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования. Минск: Наука и техника, 1994, 232 с.
2. Segal V.M. Engineering and commercialization of equal channel angular extrusion (ECAE) // Mater. Sci. Eng. A. - 2004; V. 386. P. 269-276.
3. Валиев Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
4. Equal-channel multi-angle pressing effect on the properties of NbTi alloy / V.A. Biloshenko, T.E. Konstantinova, N.I. Matrosov et. al. // J Supercond Nov Magn. – 2009. – V. 22. – P. 505–510.
5. Дель Г.Д. Определение напряжений в пластической области по распределению твердости. М.: «Машиностроение», 1971 г., 199 с.

## ГРАФОВАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ЭТАНТИОЛА НА ОСНОВЕ ЧИСЕЛ ТРЕУГОЛЬНИКА ПАСКАЛЯ

Гребешков В.В.

Россия, Тверской государственный университет, smolyakov@inbox.ru

На примере ряда X-замещенных этантиола  $X_kH_{2-k}[C'(SH)]-CH_{3-l}X_l$  (где  $X=CH_3, F, Cl, \dots, k, l = 0, 1, 2, 3$ ) излагается способ построения аддитивных моделей расчета свойств изомеров замещения базисной структуры [1] на основе подобия подграфов в графах ряда молекул и разложения многоугольных чисел (треугольных, тетраэдрических и т.д.) треугольника Паскаля [2]. В схему впервые введены (в явном виде) параметры, учитывающие кратные невалентные взаимодействия через два атома ( $-C-[C*(SH)]<, >C-[C*(SH)]<, \dots$ ) по цепи X-замещенного этантиола [4 – 6], учет которых позволяет различать все структурные изомеры ряда молекул тиоспирта.

Представим свойство ( $P$ ) X-замещенного ( $X=CH_3$ ) этантиола  $X_kH_{2-k}[C'(SH)]-CH_{3-l}X_l$  суммой вкладов, приходящихся на валентные, парные и кратные (тройные, четверные и т.д.) невалентные взаимодействия по цепи молекулы меркаптана.

$$P(X_kH_{2-k}[C(SH)]-CH_{3-l}X_l) = a_0 p_0 + a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + a_4 p_4 + \dots + a_{11} p_{11}, \quad (1)$$

где  $a_0 = 1, a_1, a_2, \dots, a_{11}$  – коэффициенты схемы, из которых  $a_1, a_2$  – результат разбиения натурального числа;  $a_3, a_4, a_5$  – результат разбиения треугольного числа  $K_3 = n(n-1)/2$ ;  $a_6, a_7, a_8$  – тетраэдрического числа  $K_4 = n(n-1)(n-2)/6 = 1, 4, 10, 20, \dots$ ;  $a_9, a_{10}$  – арифметический ряд 5 порядка  $K_5 = n(n-1)(n-2)(n-3)/24 = 1, 5, 15, 35, \dots$ ;  $a_{11}$  – арифметический ряд 6 порядка  $K_6 = n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)/120 = 1, 6, 21, 56, \dots$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $p_0, p_1, p_2, \dots, p_{11}$  – параметры, определяемые методом наименьших квадратов по экспериментальным данным [3] для свойства  $P$  ряда X-замещенных молекулы этантиола.

Схема (1) для практических расчетов свойства  $P$   $C_nH_{2n+2}S$  в разных приближениях (с учетом кратных невалентных взаимодействий через один атом по цепи молекулы, парных невалентных взаимодействий через два скелетных атома в молекуле меркаптана, тройных взаимодействий через один атом, соответственно) переписывается в виде:

$$P(X_kH_{2-k}[C(SH)]-CH_{3-l}X_l) = a_0 p_0 + a_1 p_1 + a_2 p_2, \quad (2)$$

$$P(X_kH_{2-k}[C(SH)]-CH_{3-l}X_l) = a_0 p_0 + a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3, \quad (3)$$

$$P(X_kH_{2-k}[C(SH)]-CH_{3-l}X_l) = a_0 p_0 + a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + a_4 p_4, \quad (4)$$

$$P(X_kH_{2-k}[C(SH)]-CH_{3-l}X_l) = a_0 p_0 + a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + a_4 p_4 + a_5 p_5, \quad (5)$$

Числовые значения параметров формул (2) - (5) для расчета энтальпий образования  $\Delta_f H_{жидк\ 298, K}^0$  меркаптанов как X-замещенных этантиола ( $X = CH_3$ ) без учета поворотной изомерии и энантиомерии приведены в таблице 2, в кДж/моль.

В таблице 3 показаны численные расчеты по (2) - (5) энтальпий образования  $\Delta_f H_{жидк\ 298, K}^0$  меркаптанов (как X-замещенных молекулы этантиола), не изученных экспериментально.

Изложенные представления необходимы при формировании гомологических рядов новых структур и построении математических моделей для аппроксимации их физико-химических свойств.

При построении аддитивных схем на основе чисел треугольника Паскаля произвол в выборе параметров отсутствует.

Таблица 1. Исходная схема (1) оценки свойств меркаптанов как X-замещенных этантиола (X = CH<sub>3</sub>).

X зам. этанола	a <sub>0</sub>	n		K <sub>3</sub>			K <sub>ТЭ</sub>			K <sub>5</sub>		K <sub>6</sub>	2 <sup>n</sup>
		a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>7</sub>	a <sub>8</sub>	a <sub>9</sub>	a <sub>10</sub>	a <sub>11</sub>	
H <sub>2</sub> [C*(SH)]-CH <sub>3</sub>	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
XH[C*(SH)]-CH <sub>3</sub>	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
H <sub>2</sub> [C*(SH)]-CXH <sub>2</sub>	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
X <sub>2</sub> [C*(SH)]-CH <sub>3</sub>	1	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	4
XH[C*(SH)]-CXH <sub>2</sub>	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	4
H <sub>2</sub> [C*(SH)]-CX <sub>2</sub> H	1	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	4
X <sub>2</sub> [C*(SH)]-CXH <sub>2</sub>	1	2	1	1	2	0	1	0	0	0	0	0	8
XH[C*(SH)]-CX <sub>2</sub> H	1	1	2	0	2	1	0	1	0	0	0	0	8
H <sub>2</sub> [C*(SH)]-CX <sub>3</sub>	1	0	3	0	0	3	0	0	1	0	0	0	8
X <sub>2</sub> [C*(SH)]-CX <sub>2</sub> H	1	2	2	1	4	1	2	2	0	1	0	0	16
XH[C*(SH)]-CX <sub>3</sub>	1	1	3	0	3	3	0	3	1	0	1	0	16
X <sub>2</sub> [C*(SH)]-CX <sub>3</sub>	1	2	3	1	6	3	3	6	1	3	2	1	32

Таблица 2. Числовые значения параметров схем (2) – (5) для расчета энтальпий образования меркаптанов в разных приближениях, кДж/моль.

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^{\circ}_{жидк\ 298,К}$ (C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> S), кДж/моль				
	(2)	(3)	(4)	(5)	(5)
p <sub>0</sub>	-46,323	-44,322	-47,105	-45,917	-45,558
p <sub>1</sub>	-29,690	-32,487	-29,246	-30,650	-30,940
p <sub>2</sub>	-23,559	-25,752	-19,762	-22,067	-23,283
p <sub>3</sub>		4,311	-2,782	-2,200	-2,297
p <sub>4</sub>			-10,606	-7,250	3,170
p <sub>5</sub>				2,100	-4,568
Статистические характеристики*					
N	7	7	7	7	10
n	3	4	5	6	6
R	3	4	5	6	6
r	0,99444	0,99851	0,99949	0,99996	0,99987
ε	2,23	1,21	0,64	0,21	0,37
ε <sub>max</sub>	3,80	2,27	1,12	0,37	1,04
ε <sub>max</sub> в точке	H <sub>2</sub> [C*(SH)]-CX <sub>2</sub> H	H <sub>2</sub> [C*(SH)]-CXH <sub>2</sub>	X <sub>2</sub> [C*(SH)]-CH <sub>3</sub>	XH[C*(SH)]-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> [C*(SH)]-CXH <sub>2</sub>

\*N - число опытных данных; n - число постоянных в формулах (2) – (5); R – ранг матрицы коэффициентов схемы; r - коэффициент корреляции; |ε| – среднее абсолютное отклонение; ε<sub>max</sub> - максимальное отклонение

Таблица 3. Расчет энтальпий образования меркаптанов в разных приближениях как X-замещенных этантиола (X = CH<sub>3</sub>) по схемам (2) – (5), в кДж/моль.

X зам. этанола	Опыт [3], $\Delta_f H^{\circ}_{жидк\ 298,К}$	Расчет, $\Delta_f H^{\circ}_{жидк\ 298,К}$				
		по (2)	по (3)	по (4)	по (5)	по (5)*
H <sub>2</sub> [C*(SH)]-CH <sub>3</sub>	-46,1	-46,32	-44,32	-47,10	-45,92	-45,56
XH[C*(SH)]-CH <sub>3</sub>	-76,2	-76,01	-76,81	-76,35	-76,57	-76,50
H <sub>2</sub> [C*(SH)]-CXH <sub>2</sub>	-67,8	-69,88	-70,07	-66,87	-67,98	-68,84
X <sub>2</sub> [C*(SH)]-CH <sub>3</sub>	-109,6	-105,70	-109,30	-108,38	-109,42	-109,73
XH[C*(SH)]-CXH <sub>2</sub>	-96,9	-99,57	-98,25	-96,11	-96,53	-96,61

$H_2[C^*(SH)]-CX_2H$	-97,3	-93,44	-95,83	-97,24	-97,30	-96,69
$X_2[C^*(SH)]-CXH_2$	-127,1	-129,26	-126,43	-128,14	-127,28	-126,68
$XH[C^*(SH)]-CX_2H$	-121,3	-123,13	-119,69	-126,48	-123,75	-121,29
$H_2[C^*(SH)]-CX_3$	-129	-117,00	-121,58	-138,21	-133,87	-129,11
$X_2[C^*(SH)]-CX_2H$	-147,9	-152,82	-143,55	-158,51	-152,40	-148,19
$XH[C^*(SH)]-CX_3$		-146,69	-141,13	-167,46	-158,22	-150,54
$X_2[C^*(SH)]-CX_3$		-176,38	-160,68	-199,49	-184,77	-174,27

Научный руководитель работы - В.М. Смоляков.

Список литературы.

1. Д.Ю. Нилов, В.М. Смоляков. Построение графовых моделей расчета свойств изомеров замещения базисных структур на основе аддитивности энергетических вкладов. Журнал физической химии. 2012, том 86, № 5, с. 819–825.

2. Смоляков В.М. // Расчетные методы в физической химии: Межвузовский тематический сборник научных трудов / КГУ. – Калинин, 1988. с 39 – 68.

3 E. Goos, A. Burcat, B. Ruscic. Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Data base for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables. Report ANL 05/20 and TAE 960 Technion-ИТ, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, September 2005.

4. Гребешков В.В., Петришин В.В. // Тез. докл. X науч. конф. аспирантов и студентов химико-технологического факультета. г. Тверь. 19 мая 2011. С. 10-11.

5. Гребешков В.В. // Тез. докл. XII Всерос.научно-практич. конф. аспирантов и студентов «Химия и химическая технология в XXI веке». г. Томск. 2011. С. 260-261.

6. Гребешков В.В. // Тез. докл. V Всерос. конф. студ. и аспирантов «Химия в современном мире». С-Петербург. 2011. С. 505-506. 2.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЫРЦА ПЕНОСТЕКЛА

Дёмин А.М.

Россия, СПбГАСУ, ad2271@ya.ru

При моделировании тепловой обработки сырца в процессе производства пеностекла по бесформовому способу [1] возникает задача определения его эффективных теплофизических характеристик. Это связано с необходимостью уточнения коэффициентов уравнения теплопроводности, являющегося основой модели.

Сырцом называется прессованный брикет из обводненного стеклянного порошка. С физической точки зрения он представляет собой дисперсную систему. Дисперсионная среда – стекло, а дисперсная фаза – воздух и вода.

Тепловая обработка сырца происходит в диапазоне температур от 20 °С до 1000 °С. При температурах выше температуры спекания начинается процесс вспенивания сырца, сопровождающийся изменением его пористости и геометрических размеров, свойства сырца, в свою очередь, находятся в сложной зависимости от температуры и времени тепловой обработки. В настоящей работе определяются температурные зависимости эффективных плотности  $\rho_{eff}$ , теплоёмкости  $C_{eff}$  и теплопроводности  $\lambda_{eff}$  сырца в интервале температур от 20 °С до температуры спекания ( $T_{sim}$ ). Предлагается определять характеристики сырца, как производные характеристик его основных компонентов.

Эффективные характеристики сырца во многом зависят от характеристик его основного компонента – стекла. В качестве исходных данных для вычислительного эксперимента были выбраны силикатные щелочные стекла с различным химическим составом (табл. 1) [2, 3].



Таблица 1

## Химический состав силикатных щелочных стекол (в масс. %)

№	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
T1	71,5	14,0	11,0	3,5	-	-
T2	71,5	14	9	3	0,5	2
T3	69,5	14,5	9,5	3,2	0,8	2,5
T4	73,5	13,5	8,5	2,8	0,2	1,5
O1	72	15	7	1,9	0,1	4
П1	74	18	7,5	0,5	-	-

Вода в сырце присутствует в свободном и химически связанном виде. В модели делается допущение, что свободная вода испаряется и удаляется при температуре 100 °С. Таким образом, при этой температуре происходит скачок свойств сырца. Массовое содержание воды в сырце до 100 °С находится в пределах 5%, а от 100 °С до  $T_{\text{сint}}$  считается пренебрежимо малым.

Для нахождения характеристик стекла используется комбинация аддитивных методов и качественных температурных зависимостей [4, 5]. Теплофизические характеристики воды и воздуха определяются на основании справочных данных. Температурные зависимости эффективных характеристик сырца определяются как производные соответствующих характеристик его компонентов [6, 7]. Результаты расчетов для одного из образцов записаны в табл. 2 ( $T_{\text{сint}}=660$  °С).

Таблица 2

## Эффективные характеристики сырца

№	$\rho_{\text{эф}}, \text{кг/м}^3$	$C_{\text{эф}}, \text{Дж/(кг} \cdot \text{°C)}$	$\lambda_{\text{эф}}, \text{Вт/(м} \cdot \text{°C)}$
T1	$\begin{cases} -0.051T + 1400.8, & T \in [20, 570], \\ -0.092T + 1424, & T \in (570, T_{\text{сint}}]. \end{cases}$	$\begin{cases} 0.107T + 833.3, & T \in [20, 570], \\ 15.3T - 7821.7, & T \in (570, 591], \\ 0.075T + 1169.5, & T \in (591, T_{\text{сint}}]. \end{cases}$	$\begin{cases} 0.000698T + 0.48, & T \in [20, 570], \\ 0.000809T + 0.417, & T \in [570, T_{\text{сint}}]. \end{cases}$

Результаты моделирования подогрева сырца с использованием полученных характеристик сопоставимы с экспериментальными данными.

Благодарности: автор выражает благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Фролькису В.А.

## Литература:

1. Баранов Е. В. Технология получения теплоизоляционных материалов на основе использования эффекта вспучивания и поризации обводненного техногенного стекла. Дисс. ... к. т. н. – Воронеж, 2006. – 160 с.
2. ГОСТ Р 52022-2003. Тара стеклянная для пищевой и парфюмерно-косметической продукции. Марки стекла. – М.: ГОССТАНДАРТ РОССИИ, 2006. – 6 с.
3. Большая Советская Энциклопедия: в 30 т. Т.24, кн. 1/ глав. ред. Прохоров М. В., 3-е изд. – М.: Советская Энциклопедия, 1976. – 608 с.
4. Schmelzer J. W. P., Gutzow I. S. Glasses and the Glass Transition. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2011. – 408 p.
5. Properties of glass forming melts/ edited by L. David Pye, A. Montenaro, I. Joseph. – Boca Raton: CRC Press, 2005. – 492 p.
6. Cellular and Porous Materials/ edited by A. Öchsner, G.E. Murch, M.J.S. de Lemos. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2008. – 422 p.
7. Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications/ edited by M. Scheffler, P. Colombo. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – 640 p.

# НОВЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ВЕРОЯТНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ УДАРНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ

Демина Ю. А.

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

**Введение** Вероятностные методы расчета прочности и ресурса силовых элементов конструкции широко используются для изучения процессов деформирования и разрушения.

Много работ посвящено исследованию особенностей кривых распределения долговечности и прочности [1-3]. Более ограниченными в исследованиях остаются вопросы взаимосвязи статистических характеристик и механизмов разрушения [4-6].

*Целью исследования* является развитие альтернативного вероятностного подхода, позволяющего установить взаимосвязь между угловым коэффициентом вероятностных кривых распределения и физическими характеристиками (механизмами разрушения) в условиях ударного и циклического нагружений.

**Материалы и методы исследования** Для установления взаимосвязи статистических и физических характеристик разрушения проведены ударные испытания [7] образцов из трубной стали 09Г2С в широком интервале температур на копке Amsler RKP 450 и анализ вероятностных кривых распределения ударной вязкости ( $KCV - P$ ). Кроме этого, выполнен детальный анализ кумулятивных вероятностных кривых распределения долговечности ( $N - P$ ) алюминиевого сплава 2024-T4 при различных амплитудах нагружения, построенных по данным работы [2].

При построении вероятностных кривых ( $KCV - P$ ,  $N - P$ ) были использованы экспоненциальные соотношения (1) и координаты, обратные общепризнанным:

$$X = A \cdot \exp(\gamma P), \text{ где} \quad (1)$$

$X$  – исследуемая характеристика ( $KCV$  или  $N$ ),  $P$  – кумулятивная вероятность распределения,  $\gamma$ ,  $A$  – параметры распределения.

**Результаты исследования** На рис. 1. а представлены кумулятивные вероятностные кривые распределения ударной вязкости стали 09Г2С, построенные при различных температурах. Сплошные линии на рис. 1. а отвечают экспоненциальным соотношениям (1) с коэффициентом корреляции ( $r$ ) не ниже 0,95.

Показатель  $\gamma$  в этих соотношениях имеет сложную зависимость от температуры  $T$  (см. рис. 1. б): наблюдаются как области спада, так и подъема указанной характеристики.

Из рис. 1. б следует, что смена характера зависимости ( $\gamma$ ) от температуры связана с изменением механизма разрушения в области перехода от хрупкого разрушения к полностью вязкому, сопровождающегося увеличением доли вязкой составляющей в изломе ( $B$ ). В области КТХ наблюдается “пик” в указанной зависимости. При этом можно выделить 3 области, отражающих смену механизма разрушения: стадия I, хрупкого разрушения, стадия II, переходная; стадия III, вязкого разрушения.

Статистические распределения долговечности алюминиевого сплава 2024-T4 также подчиняются экспоненциальной зависимости (рис.1. в) с коэффициентом корреляции не ниже 0,93. При переходе от мало- к многоциклового усталости, на зависимости  $\gamma - \sigma$ , также как и на усталостной кривой, наблюдается перелом. Наличие данного перелома связано с изменением механизма усталостного разрушения, сопровождающегося изменением длины трещины стабильного роста и микрорельефа усталостных изломов.

Полученные данные хорошо согласуются с ранее проведенными исследованиями [6] и предположением о взаимосвязи механизмов разрушения и резких количественных изменений статистических параметров.

## Заключение

Проведенный анализ характеристик ударного и циклического видов разрушения позволил:

- описать вероятностные кривые ( $KCV - P$ ,  $N - P$ ) простыми экспоненциальными соотношениями;
- установить взаимосвязь статистических ( $\gamma$ ) и физических характеристик ( $B$ ,  $N$ ) разрушения в широком диапазоне температур;
- связать количественные изменения параметров ( $\gamma$ ) со сменой механизмов разрушения.

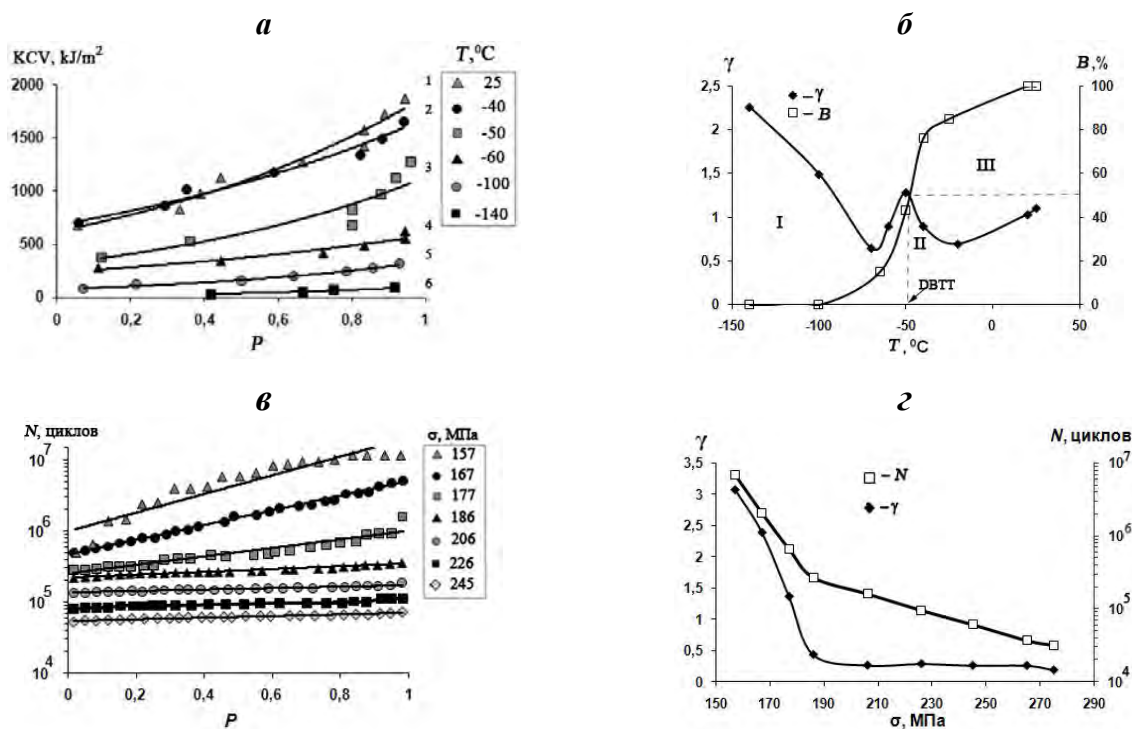


Рис. 1. Кумулятивные вероятностные кривые распределения ударной вязкости ( $KCV$ ) (а) и температурные зависимости показателя ( $\gamma$ ) и доли вязкой составляющей в изломе ( $B$ ) для стали 09Г2С (б), а также кумулятивные вероятностные кривые распределения долговечности ( $N$ ) алюминиевого сплава 2024-T4 (в), построенные по данным работы [2], и зависимости показателя ( $\gamma$ ) и долговечности ( $N$ ) от напряжения (г)

Следует отметить, что предложенный подход является альтернативным ранее развитым подходам и требует дальнейшего изучения вида зависимостей показателей ( $\gamma$ ) в экспоненциальных соотношениях.

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

#### Литература

1. Weibull W.A. // J. Appl. Mech. 1951. N 9. P. 293 - 297.
2. Sakai T., Okado K., Nishikawa I. et al. In Proc. ECF13, Fracture Mechanics: Applications and Challenges, (2000), 8 pages.
3. Okada K., Nishikawa I., Sakai T. et. al. In Proc.of the Eighth Intern. Conf. on the Mechanic. Behaviour. of Materials (ICM8). 1999. V.1. P. 231 - 236.
4. Сосновский Л.А., Махутов Н.А., Кебиков А.А.//Заводская лаборатория. Диагностика материалов.2007.№11.Т. 73. С. 59-62.
5. Harlow D.G. // In Proc.of Fourth Intern. Conf. on Very High Cycle Fatigue. 2007. P. 361-368.
6. Ботвина Л. Р., Демина Ю.А. // Доклады академии наук. 2010. т. 431.№ 4. С. 475-478.
7. Махутов Н. А., Пермяков В.Н. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.2007. №2.Том 73.С.54-59.

### ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В БИКРИСТАЛЛЕ С ГРАНИЦЕЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ ПОРЫ Дешевых В.В.

Россия, Филиал национального исследовательского университета «МЭИ». в г. Волжском, Deshevyh@list.ru

Рассматривается двумерная модель, в основе которой лежит граница зерна, содержащая цилиндрические поры с одинаковыми поперечными сечениями, расположенные на равных расстояниях друг от друга. Под действием периодического внешнего напряжения  $\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t$ , направленного вдоль границы перпендикулярно осям порам, вблизи последних образуется краевая дислокация на

границе зерна между порами. Такая же дислокация, но с противоположным знаком появляется и с другой стороны поры. Проскальзывание зерен происходит в результате перемещения таких дислокаций навстречу друг другу с их последующей аннигиляцией.

В результате описанного процесса происходит поперечный «срез» пор, при котором верхняя и нижняя их часть смещаются друг относительно друга в противоположных направлениях с образованием двух дополнительных ступенек в каждой поре. Таким образом, протяженность границы между порами сокращается на длину одной такой ступеньки. При этом сдвиговое напряжение, обусловленное образованием ступенек, находится из баланса энергий на плоском сегменте границ.

Так как процесс деформации носит пороговый характер, скорость проскальзывания  $v'(t)$  будет изменяться по тому же синусоидальному закону, что и внешнее напряжение  $\sigma(t)$  за вычетом его порогового значения. Если учесть так же напряжения самих ступенек, которое носит линейный характер и изменяет свой знак одновременно с внешним напряжением, то полное напряжение сдвига будет определяться суммой внешнего напряжения и напряжения ступенек. Таким образом, зависимость  $v'(t)$  будет носить более сложный характер, чем предполагалось выше. При превышении сдвиговым напряжением некоего порогового значения, скорость проскальзывания будет синусоидально увеличиваться до того момента, пока внешнее приложенное напряжение не изменит направление. В этой точке произойдет резкий скачок скорости, она уменьшится на величину, пропорциональную напряжению ступенек и далее будет уменьшаться также по синусоидальному закону. В момент, когда сдвиговое напряжение станет меньше порогового значения, проскальзывание прекратится.

В целях упрощения можно принять зависимость скорости проскальзывания от напряжения в области низких частот линейной с коэффициентом подвижности границы  $I$  по отношению к проскальзыванию. Выражение для скорости проскальзывания запишется в следующем виде:

$$v(t) = I(\sigma_0 \cos \omega t - \bar{\sigma} - \sigma_1 \operatorname{sgn} u), \quad t_1 < t < t_2. \quad (1)$$

Внутреннее трение найдем из соотношения  $Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W}$ , где  $\Delta W$  – энергия, рассеянная за цикл,

$W$  – максимальная упругая энергия.  $\Delta W$  можно найти определив работу внешнего напряжения.

Таким образом, выражение для внутреннего трения будет зависеть от соотношения величины порогового и сдвигового напряжения.

При  $\bar{\sigma} > \sigma_1$ :

$$Q^{-1} = \frac{\chi I \mu}{2\pi \omega d} \left( \arccos \frac{\bar{\sigma} + \sigma_1}{\sigma_0} + \arccos \frac{\bar{\sigma} - \sigma_1}{\sigma_0} + \frac{\bar{\sigma} + \sigma_1}{\sigma_0} \sqrt{1 - \left( \frac{\bar{\sigma} + \sigma_1}{\sigma_0} \right)^2} + \right. \\ \left. + \frac{\bar{\sigma} - \sigma_1}{\sigma_0} \sqrt{1 - \left( \frac{\bar{\sigma} - \sigma_1}{\sigma_0} \right)^2} \right) + \frac{\chi I \mu \sigma_1}{\pi \omega d \sigma_0} \left( \sqrt{1 - \left( \frac{\bar{\sigma} - \sigma_1}{\sigma_0} \right)^2} - \sqrt{1 - \left( \frac{\bar{\sigma} + \sigma_1}{\sigma_0} \right)^2} \right), \quad (2)$$

При  $\bar{\sigma} < \sigma_1$ :

$$Q^{-1} = \frac{\chi I \mu}{2\pi \omega d} \left( \arccos \frac{\bar{\sigma} + \sigma_1}{\sigma_0} - \arccos \frac{\bar{\sigma} - \sigma_1}{\sigma_0} + \pi + \frac{\bar{\sigma} + \sigma_1}{\sigma_0} \sqrt{1 - \left( \frac{\bar{\sigma} + \sigma_1}{\sigma_0} \right)^2} - \right. \\ \left. - \frac{\bar{\sigma} - \sigma_1}{\sigma_0} \sqrt{1 - \left( \frac{\bar{\sigma} - \sigma_1}{\sigma_0} \right)^2} \right) + \frac{\chi I \mu \sigma_1}{\pi \omega d \sigma_0} \left( \sqrt{1 - \left( \frac{\bar{\sigma} - \sigma_1}{\sigma_0} \right)^2} - \sqrt{1 - \left( \frac{\bar{\sigma} + \sigma_1}{\sigma_0} \right)^2} \right). \quad (3)$$

Здесь принято  $S/V = \chi/d$ , а  $\chi$  – геометрический фактор.

В первом частном случае, когда  $\bar{\sigma} + \sigma_1 \ll \sigma_0$  и  $\bar{\sigma} - \sigma_1 \ll \sigma_0$ , наблюдается обратно пропорциональная зависимость внутреннего трения от частоты напряжения и куба его амплитуды, а так же его связь с величиной порогового напряжения. В случае, если  $\bar{\sigma} = 0$  или  $\sigma_1 = 0$ , второе слагаемое в выражении исчезнет.

Во втором случае, когда  $\sigma_1 = 0$  и  $\bar{\sigma} > 0$ , становится очевидным тот факт, что при повышении значения порогового напряжения снижается как эффективное напряжение в системе, так и период деформации, что в свою очередь приводит к уменьшению внутреннего терния.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору кафедры физики твердого тела Воронежского государственного технического университета Короткову Леониду Николаевичу.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕГРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ БАЗ ДАННЫХ ДЛЯ ПОИСКА НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Дударев В.А.**

*Россия, ИМЕТ РАН, vic@ultra.imet.ac.ru*

Задача конструирования новых неорганических соединений может быть сформулирована следующим образом: необходимо найти совокупность химических элементов и их соотношение (т.е. качественный и количественный состав) для создания (при заданных внешних условиях) определенной пространственной молекулярной или кристаллической структуры соединения, позволяющей реализовать необходимые функциональные свойства. Исходной информацией для расчетов должны быть только свойства химических элементов и данные о других уже изученных соединениях. Таким образом, речь идет о поиске зависимостей между свойствами систем (например, свойствами соединений) и свойствами химических элементов, образующих эти системы.

Одним из наиболее эффективных путей решения задачи конструирования многокомпонентных неорганических соединений является компьютерный анализ информации баз данных (БД) с целью поиска сложных закономерностей образования соединений определенных типов с использованием методов обучения ЭВМ распознаванию образов. Чем представительнее выборка для анализа, тем более точный прогноз можно ожидать от прогнозирующей системы. В этом контексте интеграция БД является естественным шагом к разработке интеллектуальных информационных систем.

Интегрированная информационная система БД по свойствам неорганических веществ, разработанная в ИМЕТ РАН, решает проблему поиска сведений об определенных неорганических веществах в различных БД. Дальнейшая интеллектуализация интегрированной информационной системы непосредственно связана с ее оснащением программными комплексами анализа огромных массивов химической информации, содержащейся в интегрированной системе БД. Найденные закономерности (знания), которые в дальнейшем будут храниться в специальной базе знаний, позволяют сконструировать еще неполученные вещества с заданными свойствами, что расширяет возможности БД, превращая их из компьютерного справочника в интеллектуальные информационные системы. Такие интеллектуальные информационные системы дают возможность прогнозировать еще экспериментально неизученные вещества, оценивать их параметры и принимать решение о путях поиска новых веществ с заданными свойствами [1].

Физико-химической основой разработки такой интеллектуальной системы является Периодический закон, из которого следует, что существуют периодические зависимости между свойствами соединений и свойствами элементов, входящих в их состав. Более того, уже известные соединения, информация о которых хранится в БД, должны подчиняться этим периодическим закономерностям. Следовательно, возможен поиск таких закономерностей образования соединений определенных типов на основе анализа информации БД. Переменными найденных закономерностей, как правило, являются свойства химических элементов. В качестве целевого параметра могут быть выбраны некоторые дискретные характеристики: возможность образования соединения или тип его кристаллической структуры при заданных условиях, некоторое пороговое значение физического параметра, например, критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние: выше 4,2 К или ниже и т.д.

Приведем пример компьютерного конструирования новых полупроводников для использования в электронике на основе информации интегрированной системы БД [2]. На основе анализа информации БД "Vandgar" и "Диаграмма" были отобраны тройные полупроводниковые соединения-прототипы с различными стехиометрическими составами и осуществлено конструирование еще неполученных фаз-аналогов полупроводниковых соединений. Матрица информации для компьютерного анализа формировалась на основе данных БД "Фазы". Специальная программная система была использована для прогноза новых соединений состава  $ABX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ), перспективных для поиска новых

полупроводниковых и нелинейно-оптических веществ. Для описания химических соединений были использованы параметры химических элементов, хранящиеся в БД "Elements": распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов, электроотрицательности по Полингу, первые три потенциала ионизации, ковалентные радиусы и т.д., а также энтальпии образования и энтропии соответствующих простых халькогенидов (сульфидов или селенидов) при стандартных условиях.

В таблице 1 даны результаты сравнения полученных прогнозов с экспериментальными данными. Приняты следующие обозначения: "+" – прогноз образования соединений состава  $ABX_2$  при нормальных условиях; "-" – прогноз отсутствия соединений состава  $ABX_2$  в системе A-B-X при нормальных условиях; "⊕" – соединение состава  $ABX_2$  существует и этот факт использован для обучения ЭВМ; "↔" – соединение состава  $ABX_2$  не образуется в системе A-B-X и этот факт использован для обучения ЭВМ; "⊙" – прогноз образования соединения состава  $ABX_2$  подтвержден экспериментом; "○" – прогноз отсутствия соединения состава  $ABX_2$  в системе A-B-X подтвержден экспериментом; "∅" – прогноз отсутствия соединения состава  $ABX_2$  в системе A-B-X не подтвержден экспериментом; пустые клетки – неопределенный прогноз. Отметим, что из 61 проверенного прогноза только 3 оказались неправильными.

Таблица 1. Фрагмент таблицы прогноза соединений состава  $A^I B^{III} X_2$ .

X A <sup>I</sup> B <sup>III</sup>	S					Se					Te							
	Na	Rb	Ag	Cs	Tl	Li	Na	K	Rb	Ag	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl
Al	⊕		⊕	+	⊕		⊕	⊕	+	⊕	⊙	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊙
Cr	⊕	⊕	⊕	?	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	+	+	+		-	⊙	+	⊕
Mn	+	-	-	-	+	⊙	⊙	+	⊙	+	⊙	⊙	⊙	-	⊙	⊙	⊙	+
Fe	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕	+	⊕	+	⊙
Ga	⊕	⊕	⊕	⊙	⊙		+	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕		⊕	+	⊕
Y	⊕		⊕		⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	⊕	+	⊕	+	⊕
In	⊕	⊙	⊕	⊙	⊕	⊕	⊕	⊕	⊙	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊙	⊕	+	⊙
Sb	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊙	○	○	⊕	⊕	⊕	⊕
La	⊕	⊕	⊕	⊕	↔	⊕	⊕	+	⊙	∅	+	+	+	⊕	+	+	+	↔
Ce	⊕	⊕	⊕	⊕	↔	⊕	⊕	+	⊙	↔	+	+	+	⊕	+	+	+	+
Pr	⊕	⊕	⊕	↔	↔	+	⊕	+	⊙	↔	+	+	+	⊕	+	+	+	⊕
Nd	⊕	⊕	⊕	↔	↔	⊙	⊕	+	⊙	⊕	+	+	+	⊕	+	+	+	⊕
Pm	+					+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sm	⊕	⊕	⊕		⊕	⊙	⊕	+	⊙	↔	+	+	⊙	⊕	+	+	+	⊕
Eu	⊕	⊕	⊕	-	⊕	+	⊕	+	+	↔	+	+	+	+	+	+	+	↔
Gd	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	⊙	∅	+	+	+	⊕	+	⊕	+	⊕
Tb	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	⊙	∅	+	+	+	⊕	+	+	+	⊕
Dy	⊕	↔	⊕		⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	⊕	+	⊕	+	⊕
Ho	⊕	⊙	⊕		⊕	⊕	⊕	+	⊙	⊕	+	+	+	⊕	+	⊕	+	⊕
Er	⊕	⊙	⊕		⊕	⊕	⊕	+	⊙	⊕	+	+	⊙	⊕	+	⊕	+	⊕
Tm	⊕	⊙	⊕		⊕	+	+	+	+	⊕	+	+	+	⊕	+	⊕	+	⊕
Yb	⊕	⊙	⊕	+	⊕	+	⊙	⊙	+	⊕	+	+	+	⊕	+	+	+	⊕
Lu	⊕	⊙	⊙	+	⊕	+	+	+	⊙	⊕	+	+	+	⊕	+	⊕	+	⊕
Tl	+	⊙	⊕	⊙	+	⊙	⊙	⊙	+	⊕	+	+	+	⊕	+	⊕	+	+

На основе анализа полученных результатов сделан вывод о перспективности использования разработанной интегрированной информационной системы как информационной основы для программного комплекса компьютерного конструирования неорганических соединений.

#### Литература

1. Н.Н.Киселева. Компьютерное конструирование неорганических соединений: использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005. – 289 с.

**Благодарности** Киселева Н.Н. – д.х.н., зав. лаб. № 11 ИМЕТ РАН.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

**Ефимова Е.Д.**

*Россия, ИФМ УрО РАН, kapitu@mail.ru*

Целью работы был расчет фазовых диаграмм двойных систем с ограниченной растворимостью компонентов с неизоморфными кристаллическими решетками в рамках термодинамической модели, основанной на концепции неравновесного термодинамического потенциала. Данная модель сочетает модель регулярного раствора с положительной энергией смешения и вариант модели фазового превращения первого рода с двухкомпонентным параметром порядка.

Удельный неравновесный термодинамический потенциал двойного сплава  $G(c, T, \varphi)$  моделируется как сумма избыточной свободной энергии регулярного раствора с положительной энергией (энтальпией) смешения  $\varepsilon$  и полиномиального выражения от двух параметров порядка  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ :

$$G(c, T, \varphi) = G_{pec}(c, T) + G_A(c, T, \varphi_1)(1-c) + G_B(c, T, \varphi_2)c,$$



$$G_{A,B}(c, T, \varphi_i) = 12g_i \left( \frac{p_i(c, T)}{2} \varphi_i^2 - \frac{p_i(c, T)+1}{3} \varphi_i^3 + \frac{1}{4} \varphi_i^4 \right), \quad i=1,2.$$

Последнее слагаемое описывает фазовые переходы первого рода на двух линиях, которые заданы условиями  $p_1(c, T)=1/2$  и  $p_2(c, T)=1/2$ , в плоскости температура-концентрация. Таким образом, участки этих линий являются бинадами четырех возможных фаз сплава с замороженным случайным размещением атомов и делят его температурно-концентрационную плоскость на четыре части: области с равновесными значениями  $\varphi_1=\varphi_2=0$  (симметричные фазы), области с неравновесными значениями  $\varphi_1=1, \varphi_2=0$  и  $\varphi_1=0, \varphi_2=1, \varphi_1=\varphi_2=1$  (несимметричные фазы). Два параметра порядка данной модели  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  могут быть интерпретированы как маркеры четырех соответствующих состояний гомогенного раствора с подавленным расслоением (распадом).

В приложении модели к плавлению естественно связать симметричную фазу с жидким состоянием, а несимметричные фазы с кристаллическими фазами. Отметим, что из трех кристаллических фаз, фаза с  $\varphi_1=\varphi_2=1$  при положительной энергии смешения имеет свободную энергию, которая при любых температурах лежит выше свободной энергии других фаз. Поэтому в дальнейшем эта фаза исключается из рассмотрения. Две другие кристаллические фазы  $\varphi_1=1, \varphi_2=0$  и  $\varphi_1=0, \varphi_2=1$  описывают  $\alpha$ - твердый раствор и  $\beta$ - твердый раствор соответственно.

Для «запуска» модели нужно конкретизировать функциональный вид выражений  $p_1(c, T)$  и  $p_2(c, T)$ . Простейшей аппроксимацией этих выражений является линейная зависимость температуры плавления от концентрации  $p_1(c, T)=1/2+a_1(T-[T_1+c(T_{10}-T_1)])$ ,  $p_2(c, T)=1/2+a_2(T-[T_2+c(T_{20}-T_2)])$ , где  $T_1, T_2$  - температуры плавления чистых компонентов  $A$  и  $B$  соответственно,  $T_{10}, T_{20}$  - предельные температуры плавления компонентов  $A$  и  $B$ , растворенных в чистых кристаллах  $B$  и  $A$ . Помимо подгоночных параметров  $T_{10}$  и  $T_{20}$  в термодинамическом потенциале модели остаются три независимых параметра: энергия смешения  $\varepsilon$  и безразмерные параметры  $\check{g}_i=g_i a_i$ , задающие половину скачка энтропии при плавлении  $\alpha$ - и  $\beta$ - твердых растворов. Согласно известному эмпирическому правилу скачок энтропии на атом при плавлении металлов близок к единице, поэтому параметры принимались равными 0,5.

Адекватность модели в приложении к плавлению двойных систем была проверена на примере расчета модельных фазовых диаграмм с эвтектическим превращением, а также с эвтектическим и монотектическим превращениями. Варьирование параметров функций  $p_1(c, T)$  и  $p_2(c, T)$  позволяет легко описывать асимметрию концентрационных интервалов существования  $\alpha$ - твердого раствора и  $\beta$ - твердого раствора.

Автор выражает благодарность Русакову Г.М., к.ф.-м.н., за помощь в подготовке материалов работы.



# ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ОТТАЛКИВАЮЩЕЙ ВЕТВИ МЕЖИОННОГО ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Жилина Е. М.

Россия, ИМЕТ УрО РАН, ezhilina@bk.ru

В металлургии важно знать термодинамические свойства расплава – это позволяет предсказать поведение металла при тех или иных условиях. В работе для прогнозирования свойств металлов и их сплавов используется оригинальный вариант метода первопринципного псевдопотенциала [1], [2], позволяющий рассматривать довольно широкий круг свойств и дающий хорошие количественные и качественные результаты для простых металлов и сплавов в твердом состоянии. При расчете потенциала электронов проводимости, необходимого для построения псевдопотенциала, в отличие от других исследований, используются истинные электронные волновые функции.

Эффективное парное межоионное взаимодействие в методе псевдопотенциала имеет вид:

$$\varphi(r) = \frac{z^2}{r} + \frac{\Omega_0}{\pi^2} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq,$$

где  $z$  - заряд иона,  $\Omega_0$  - средний атомный объем,  $F(q)$  - характеристическая функция зонной структуры,  $q$  – вектор обратного пространства.

В рамках используемой нами термодинамической теории возмущений, парное межоионное взаимодействие имеет вид:

$$\varphi(r) = \varphi_0(r) + \varphi_1(r),$$

где  $\varphi_0(r)$  – межоионное взаимодействие в системе сравнения, а  $\varphi_1(r)$  – его возмущение.

Ранее нами в качестве системы сравнения была использована система твердых сфер [3]. На основе полученных данных был сделан вывод о том, что метод первопринципного псевдопотенциала может быть применен для прогнозирования термодинамических свойств жидких металлов и расплавов, однако для уточнения расчетов необходимо учитывать «мягкость» отталкивающей ветви межоионного парного взаимодействия. Исходя из этого, было решено использовать для расчета подход, предложенный Уиксом, Чандлером, Андерсенем (WCA) [4], в котором разбиение парного потенциала проводится следующим образом:

$$\varphi_{0WCA}(r) = \begin{cases} \varphi(r) - \varphi(\lambda), & r < \lambda \\ 0, & r \geq \lambda \end{cases}, \quad \varphi_{1WCA}(r) = \begin{cases} \varphi(\lambda), & r < \lambda \\ \varphi(r), & r \geq \lambda \end{cases},$$

где  $\lambda$  – положение первого минимума  $\varphi(r)$ .

В данной работе были рассчитаны такие термодинамические свойства жидких щелочных металлов как свободная энергия, энергия связи и энтропия системы.

При расчете свободной энергии использовалась формула, предложенная в работе [5]:

$$F_{WCA} = \frac{3k_B T}{2} - TS_{HS} + 2\pi \frac{1}{\Omega_0} \left( \int_\sigma^\infty \varphi(r) g_{HS}(r) r^2 dr - \int_\sigma^\lambda \varphi_{0WCA}(r) g_{HS}(r) r^2 dr + \right. \\ \left. + [\varphi(\lambda) - k_B T] \int_0^\infty (g_{0WCA}(r) - g_{HS}(r)) r^2 dr \right),$$

где  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура,  $g_{HS}(r)$  - парная корреляционная функция системы твердых сфер,  $g_{0WCA}(r)$  - парная корреляционная функция системы сравнения в методе WCA,  $\sigma$  – эффективный диаметр твердой сферы.

Энергия связи рассчитывалась по формуле [5]:

$$E_{WCA} = \frac{3k_B T}{2} + U_{0WCA} + 2\pi \frac{1}{\Omega_0} \int_\sigma^\infty \varphi(r) g_{HS}(r) r^2 dr - 2\pi \frac{1}{\Omega_0} \int_\sigma^\lambda \varphi_{0WCA}(r) g_{HS}(r) r^2 dr,$$

где  $U_{0WCA}$  - потенциальная энергия системы сравнения.

Энтропия рассчитывалась по формуле:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\Omega_0, \sigma}.$$

Для определения диаметра твердых сфер применялась минимизация по нему свободной энергии.

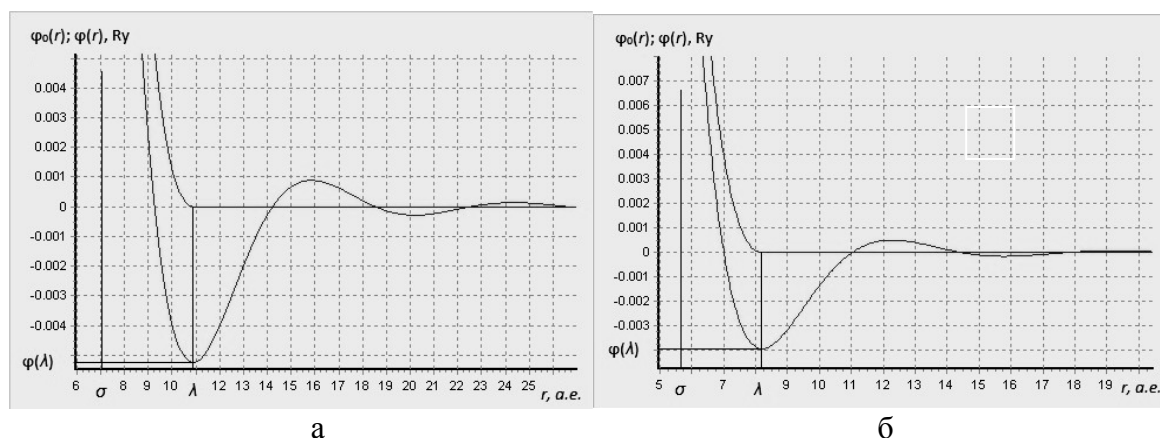


Рисунок - эффективное парное межионное взаимодействие металлов вблизи температуры плавления: а) Na при среднем атомном объеме  $\Omega_0 = 278$  (а.е.)<sup>3</sup>, б) K при среднем атомном объеме  $\Omega_0 = 531$  (а.е.)<sup>3</sup>

Таблица - сравнение расчетных и экспериментальных [6] данных для термодинамических свойств металлов вблизи температуры плавления при средних атомных объемах, близких к экспериментально наблюдаемым

Металл		Свободная энергия $F, \text{Ry}$	Энергия связи $E, \text{Ry}$	Энтропия $S, k_B$	Эффективный диаметр твердой сферы $\sigma, \text{a.e.}$
Li	теор.	-0.524	-0.512	5.57	4.50
	эксп.				
Na	теор.	-0.468	-0.452	7.66	5.62
	эксп.	-0.470	-0.450	7.79	
K	теор.	-0.424	-0.407	8.34	7.01
	эксп.	-0.402	-0.380	9.45	
Rb	теор.	-0.431	-0.412	9.34	7.52
	эксп.	-0.387	-0.360	10.95	
Cs	теор.	-0.456	-0.436	10.25	8.24
	эксп.	-0.369	-0.340	12.12	

В результате проведенных исследований сделан вывод о том, что учет отталкивающей ветви межионного парного взаимодействия в рамках метода первопринципного псевдопотенциала позволяет улучшить согласие расчетных данных с экспериментальными.

Автор выражает благодарность научному руководителю к. ф.-м. н. Крашанинину В.А.

1. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов.- М.: Мир, 1968.- 366с.
2. Крашанинин В.А. О методе псевдопотенциала из первых принципов для расчета свойств жидких и твердых металлов // Расплавы.- 1999.- №4- с.3-15
3. Жилина Е. М. Первопринципный расчет термодинамических свойств расплавов простых металлов // сборник материалов конференции «Физико-химия и технология неорганических материалов».-2011. - с.166-168
4. Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C . Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. – J. Chem. Phys.-1971, № 54, p. 5237–5247
5. N.E. Dubinin, A.A. Yuryev, N.A. Vatolin. Straightforward calculation of the WCA entropy and internal energy for liquid metals // Thermochemica Acta.- 2011.-№ 518- p. 9 - 12
6. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of the thermodynamic properties of the elements // Metals Park, Ohio. Am. Soc. Metals- 1973. - 636 p

# ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛОМАССОБМЕНА ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ

Зуй О.Н.

Украина, Одесский Национальный университет имени И.И. Мечникова, oks-zuj@rambler.ru

В работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований динамики окисления, воспламенения и горения углеродных частиц в горячей газообразной среде. Изучено влияние неоднородности поля температур по частице на характеристики высокотемпературного окисления.

Рассмотрим задачу нестационарной теплопроводности сферической частицы угля, помещенной в газовую окислительную среду. Изменение температуры поверхности частицы происходит за счет конвективного и радиационного теплообмена с окислительной средой и стенками камеры, тепла экзотермических реакций окисления, а также за счет теплопроводности вглубь частицы. Дифференциальное уравнение теплопроводности для сферической частицы без внутренних источников теплоты записывается в виде:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right),$$

где  $\lambda$ ,  $\rho$  и  $C$  – теплопроводность, плотность и теплоемкость частицы топлива, радиальная координата  $r$  изменяется в пределах  $0 \leq r \leq d/2$  ( $d/2 = r_s$ ),  $r_s, d$  – радиус и диаметр частицы,  $T$  – температура частицы.

Краевые условия для решения задачи: начальное условие:  $t=0$  и  $0 \leq r \leq r_s$ ,  $T = T_b$ ; граничные условия: а) граничное условие в центре частицы  $r=0$  и  $t > 0$ :  $|\partial T / \partial r|_{r=0} = 0$ ; б) граничное условие на нагреваемой поверхности частицы при  $r=r_s$  и  $t > 0$  запишется в виде:  $\lambda(\partial T / \partial r)|_{r=r_s} = q_{ch} - q_h$ . Здесь  $q_{ch}$  – плотность тепловыделений, обусловленная химическими реакциями;  $q_h = q_\alpha + q_{rad}$  – общий теплоотвод от частицы;  $q_\alpha$  – плотность теплового потока молекулярно-конвективным путем,  $q_{rad}$  – плотность теплового потока излучением, находятся согласно законам Ньютона-Рихмана и Стефана-Больцмана.

Основными химическими реакциями, протекающими на поверхности углеродной частицы в сухом воздухе, являются реакции с образованием окиси и двуокиси углерода:  $C + O_2 = CO_2 + Q_1$ ,  $2C + O_2 = 2CO + Q_2$ . Протекание химических реакций на поверхности углеродной частицы приводит к изменению ее диаметра:

$$-\frac{1}{2} \rho \frac{\partial d}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) C_{O_2,s}, \quad d(t=0) = d_b,$$

где  $M_C$ ,  $M_{O_2}$  – молярные массы углерода и кислорода;  $k_1, k_2$  – константы скоростей химических реакций;  $C_{O_2,s}$  – относительная массовая концентрация кислорода у поверхности углеродной частицы.

На рис.1 представлены, в сравнении, временные зависимости температуры, диаметра частицы и производной  $\partial T / \partial t$ , полученные нами экспериментальным и расчетным путем. Зависимость  $\partial T / \partial t(t)$  для центра частицы, как экспериментальная, так и расчетная, характеризует увеличение скорости нарастания температуры в частице после момента ввода в высокотемпературную печь, а затем ее уменьшение практически до нуля в режиме высокотемпературного окисления (рис.1в). Температура центра частицы, измеренная термопарой (кривая 2) хорошо совпадает с действительной температурой частицы, измеренной при помощи яркостного пирометра (звездочки).

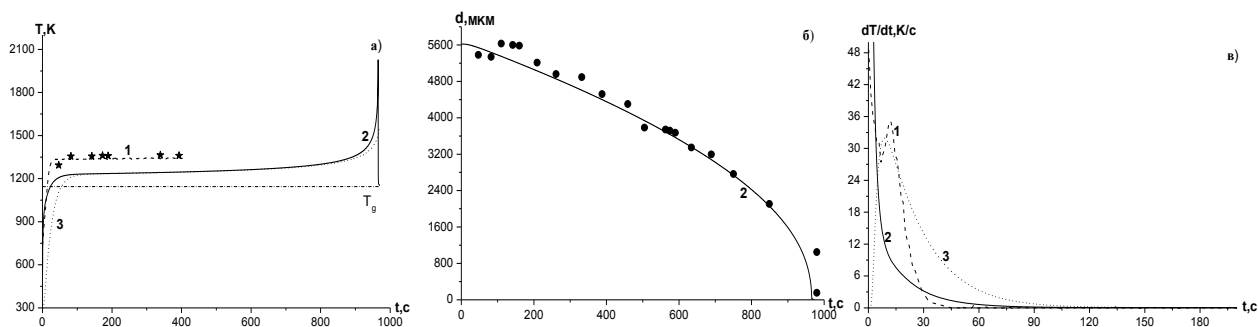


Рис. 1. Зависимости температуры (а), диаметра (б), скорости изменения температуры (в) углеродной частицы  $d_b = 5,6$  мм от времени.  $T_g = T_w = 1145$ К. 1- эксперимент (центр), 2- расчет (поверхность) при  $\rho = 1700$ кг/м<sup>3</sup>, 3- расчет (центр), ★ - температура, измеренная при помощи яркостного пирометра, ● - эксперимент.

Через 400 секунд после начала опыта измерения температуры прекратились в результате падения углеродной частицы на кварцевую подложку, расположенную под термопарой в печи.

Из анализа зависимости диаметра частиц (рис.1б) следует хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Цифровая съемка частицы в процессе высокотемпературного окисления позволила проследить динамику изменения ее диаметра до момента потухания.

Через некоторое время после потухания частицы, кварцевая подложка, на которой окислялась частица, изымалась из печи и исследовалась под микроскопом. На подложке была обнаружена затухшая частица неправильной формы, которая являлась несгоревшим остатком углеродной частицы. При помощи компьютерной программы была определена площадь частицы и под микроскопом измерена ее высота. Вычисление объема несгоревшей частицы позволило определить эффективный ее диаметр, если бы она была сферической. Измеренный таким образом диаметр оказался равным  $d_E = 150$ мкм. Расчет  $d_E$  по физико-математической модели дал значение  $d_E = 35$ мкм для чистого от золы углерода.

Таким образом, в результате проведенного опыта было доказано существование недогоревшего при данной температуре газа остатка частицы углерода. Рассчитанный эффективный диаметр частицы превышает теоретическое значение. Причиной этому могут быть наличие в углероде золы, теплоотвод к подложке, колебания температуры газовой среды в результате естественной конвекции. В расчетах температура газа считалась постоянной, зольность не учитывалась.

Выражаю благодарность научному руководителю к.ф.-м. н. доц. Орловской Светлане Георгиевне.

## ПРИМЕНЕНИЕ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ РАЗРУШЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ТЕПЛОМЕХАНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ АЭС Иванов С.О.

*Россия, ФГБОУ ВПО «НИУ МЭИ», IvanovSO@mpei.ru.*

Безопасная эксплуатация энергоблоков атомных электрических станций (АЭС) и мероприятия по продлению их срока службы невозможны без тщательного соблюдения норм, правил эксплуатации и обслуживания, а также прогнозирования ресурсных характеристик тепломеханического оборудования АЭС, основывающихся на определении долговечности их конструкционных материалов. На работу энергоблока АЭС кроме условия безопасности накладывается и условие экономической эффективности эксплуатации, зависящее от времени простоя блока, связанного с проведением профилактики или с устранением причин отказов оборудования АЭС, в том числе и тепломеханического. Приведенная в документах МАГАТЭ классификация оборудования, важного с точки зрения влияния на безопасность обозначила основные типы оборудования, которые следует учитывать при принятии решения о продлении срока службы АЭС. Тепломеханическое оборудование АЭС в этом плане играет особую роль, т.к. его конструкционные материалы подвержены разным процессам старения (деградации), работают в различных условиях и замена этого оборудования имеет достаточно высокую стоимость.

На сегодняшний момент нормативная база по расчету долговечности основана на подходах механики сплошного деформируемого тела или эмпирических подходах (математическую аппроксимацию экспериментальных результатов полученных при кратковременных испытаниях), которые не учитывают всех факторов влияющих на долговечность материала тепломеханического оборудования АЭС и требует в каждом конкретном случае привлечения дополнительных подходов к обоснованию его долговечности.

Таким образом, учитывая необходимость совершенствования методов расчета долговечности для принятия решений о продлении срока службы АЭС, а так же отсутствие в международном научном сообществе общепринятого подхода к ее определению, решение проблемы долговечности материалов тепломеханического оборудования АЭС является одной из основных задач.

Анализ существующего многообразия подходов к определению долговечности позволяет свести их к нескольким типам:

- подходы механики сплошного деформируемого тела;
- эмпирические подходы;
- полуэмпирические подходы к определению долговечности материалов, представляющие собой математическую аппроксимацию экспериментальных результатов включающие параметры, для каждого из которых установлена связь с физико-механическими свойствами материалов, характеристиками процессов и т.д.;
- синергетические подходы к определению долговечности материалов, основанные на термодинамическом анализе процесса их разрушения с применением молекулярно-кинетической теории, теории фазовых переходов, теории информации, фракталов и т.д.;
- кинетические подходы к определению долговечности материалов, в частности, опирающиеся на флуктуационно-кинетическую теорию.

Однако ограниченность применения вышеуказанных подходов (не возможность с достаточной для инженерных расчетов точностью учесть все факторы, влияющие на долговечность) указывает, что наиболее адекватный подход к определению долговечности материалов можно построить только путем их частичного объединения. Учитывая вышеизложенное, для моделирование процесса разрушения материала теплообменного оборудования АЭС и определения его долговечности были выбраны кинетический (флуктуационно-кинетическая теория) и синергетический подходы, как подходы наиболее полно описывающих процесс разрушения материала на различных (нано, микро, мезо и макро) уровнях и дающие возможность учесть влияние контактирующих с разрушаемым материалом сред.

В флуктуационно-кинетической теории процесс разрушение материала рассматривает как процесс накопления разорванных межатомных связей в результате нарушения растягивающим напряжением динамического равновесия между диссоциирующими и рекомбинирующими атомами материала. Долговечность или зависимость времени разрушения материала от приложенного напряжения в флуктуационно-кинетической теории представлена эмпирической формулой, носящей имя одного из основоположников этой теории академика С.Н. Журкова.

$$t_p = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right) \quad (1)$$

где:  $t_p$ - время разрушения материала;  $\tau_0$ - период колебаний атомов;  $U_0$ - энергия диссоциации межатомных связей для данного тела (соответствует энергетическому барьеру);  $\gamma$ - постоянная (активационный объем);  $\sigma$ - значение приложенного растягивающего напряжения;  $k$ - постоянная Больцмана;  $T$ - температура в градусах Кельвина.

Однако формуле (1) присущ ряд известных недостатков:

- возникновение понятия «времени самопроизвольного разрушения материала»;
- не соответствие расчетов времени разрушения по данной формуле реальному времени разрушения при больших и маленьких значениях внешнего растягивающего напряжения;
- необходимость дополнительных теоретических предпосылок для определения степени перенапряжения.

Вышеперечисленные недостатки устраняются при рассмотрении процесса разрушения материала как процесса «распада» межатомных связей под влиянием совместного действия внешнего растягивающего напряжения и термофлуктуаций.

Затем на основе первого закона термодинамики (постоянства энергии в изолированной (замкнутой) системе) было произведено объединение двух подходов. Данное объединение позволило избавиться от противоречий в каждом из подходов отдельно взятых:

- не учета влияния тепловой энергии тела в процессе разрушения материала;
- не раскрытия в полной мере значение работы внешних сил, в процессе разрушения материала, отвод ей второстепенной (или вспомогательной) роли.

Полученная после моделирования процесса разрушения материала (в рамках объединенного подхода) формула позволила устранить ограниченность основной формулы флуктуационно-кинетической теории в области малых и больших величин внешнего растягивающего напряжения, а также показала, что в процессе разрушения материала, участвует как внешняя сила, так и управляемая этой силой тепловая энергия твердого тела.

Выражение благодарности

Автор выражает признательность за внимание к работе проявленное его научным руководителем д.т.н., профессором кафедры Атомных электрических станций ФГБОУ ВПО «НИУ МЭИ» - Горбатов Валерием Павловичем.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ**

**Ким Д.А.**

*Россия, Тверской государственный университет, nsdobnyakov@mail.ru*

С течением времени методы измерения совершенствуются, добавляя новое в общепринятые основы и создавая новые методы с помощью современных технологий. В последние годы наука быстро продвигается в исследовании микро- и наноразмерных структур. Для успешного продвижения вперед в области нанотехнологий необходимо создание приборной базы, которая будет пригодной для научных исследований, и для технологического контроля в процессе производства. Причем, это может быть как создание новых методов исследования, так и совершенствование, и расширение областей применения существующих. Среди последних - такие общеизвестные методы, как электронная микроскопия [1], зондовая микроскопия [2], метод малоуглового рентгеновского рассеяния [3], а также относительно менее известные, к которым относится эллипсометрия [4].

В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» было проведено определение толщины слоя  $SiO_2$ , полученного разными способами на кремниевой подложке  $Si$ , а также проведено определение толщины слоя полимера на кремниевой подложке  $Si$ , также построение 3D модели поверхности образца, слоя диоксида кремния напыленного на кремниевую подложку. Одной из важных характеристик контролируемой методом эллипсометрии является изготовление профиля слоя с четко заданной толщиной (диапазоном допустимых значений). Возможности спектральной эллипсометрии хорошо видны в частности на примере исследования структур «кремний на изоляторе», с отсеченным слоем кремния, полученных методом сращивания (Smart-Cut технология) [5]. Нами получен профиль поверхности слоя  $SiO_2$  на напыленной кремниевой подложке  $Si$  (см. рис. 1, 2). Анализируя этот профиль, можно прийти к выводу, что лишь на небольших участках поверхности образца можно получить приблизительно одинаковые значения оптических постоянных. При этом как отмечается в [5] спектры оптических постоянных исследуемых слоев тесно связаны с энергетической структурой кристаллов, и спектральная эллипсометрия широко применяется в качестве инструмента для исследования зонной структуры кристаллов.

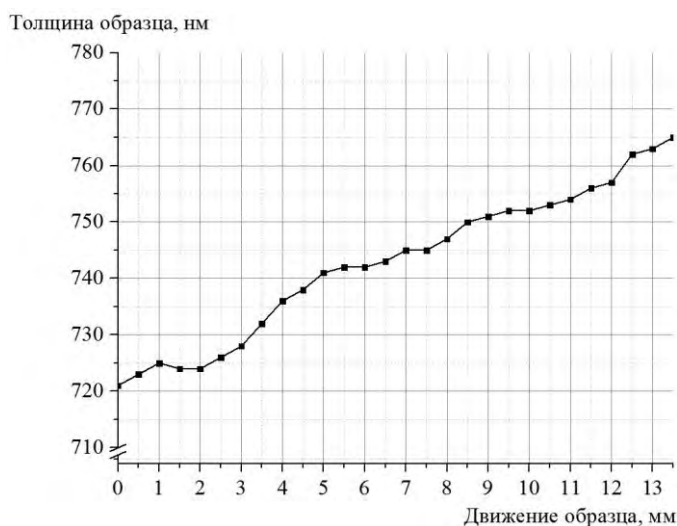


Рис. 1. Профиль толщины образца, слоя диоксида кремния, напыленного на кремниевую подложку. Измерения толщины образца проводились от края до края с интервалом движения измеряемых участков 0,5 мм

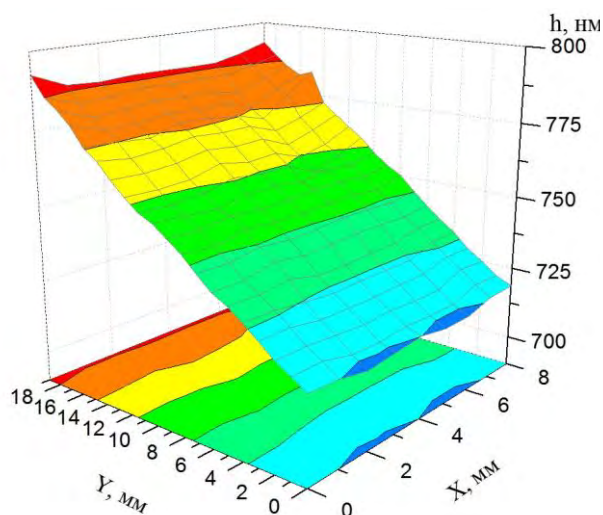


Рис. 2. 3D модель поверхности образца, слоя диоксида кремния напыленного на кремниевую подложку. Измерения проводились на участке размером 8×19 мм с шагом 1 мм.

Эллипсометрия является прецизионным и неразрушающим средством исследования свойств и структуры перспективных для нанотехнологии материалов. Кроме того, эллипсометрия широко применяется в нанотехнологии как средство технологического контроля. При этом очень часто комплекс данных, получаемых с помощью эллипсометрии, не может быть получен никаким другим методом исследования. Методы электронной и зондовой микроскопии, достоинства которых в исследовании наносистем неоспоримы, дают информацию о локальных участках образца. Для множества задач хорошее пространственное разрешение этих методов является весьма ценным качеством. Однако в ряде случаев, например, при исследовании структуры нанокompозитов или многослойных структур, часто требуется информация, обобщенная по плоскости образца. Эллипсометрия позволяет получать информацию о составе и структуре образцов, обобщенную по площади, но дифференцированную по глубине. Кроме того, как показано в работе [6] для высокопреломляющих подложек нанесение специально подобранной диэлектрической пленки может существенно повысить чувствительность эллипсометрического метода для исследования нанослоев.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. Автор выражает благодарность научному руководителю Сдобнякову Н.Ю. и сотрудникам-консультантам Соколову Д.Н., Вороновой Е.А., Михайловой О.В., Зыкову Т.Ю., Антонову А.С.

1. Сушкин Н.Г. Электронный микроскоп. – М.-Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1949. – 276 с.
2. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Нижний Новгород: РАН, Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.
3. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1987. – 280 с.
4. Ржанов А.В., Свиташев К.К. и др. Основы эллипсометрии. – Новосибирск: Наука, 1979. – 422 с.
5. Рыхлицкий С.В., Швец В.А., Спесивцев Е.В., Михайлов Н.Н. Эллипсометрия физико-химических процессов на межфазных границах // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т.8. – №4. – С. 327-333.
6. Романенко А.А. О повышении чувствительности эллипсометрического метода исследования нанослоев // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. – Вып. 14. – С. 18-23.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ КРАСНЫХ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН

Князева А. Н.

Россия, ФГБОУ ВПО «Оренбургский Государственный Университет», himichkaanka@mail.ru

Красная каолиновая глина является основной сырьевой составляющей в производстве керамического гранита. В результате ее использования для такого керамогранита характерны высокая стойкость к истиранию, хорошие огнеупорные свойства, прочность и твердость изделий. Физические свойства получаемых керамогранитных изделий напрямую зависят от характеристики используемого материала. В свою очередь, основные физико-технические свойства глины зависят от особенностей ее структуры: фазового состава и пористости.

Фазовый состав глин представлен кристаллической фазой и аморфной. Кристаллическая фаза глин - химические соединения, твердые растворы, фазы внедрения; аморфная - диоксид кремния.

Пористость глиняных частиц характеризуется наличием открытых (сообщающимися с окружающей средой) и закрытых (не сообщающимися с окружающей средой) пор. В зависимости от характера пористой структуры, формы и размера частиц меняется плотность единицы объема материала. Изделия с оптимальной плотностью достаточно хорошо отвечают потребительским запросам: обладают высокой износостойкостью, низким водопоглощением, устойчивы к воздействию агрессивных химических средств и пр. Различают истинную, кажущуюся и насыпную плотность.

Целью данной работы являлось изучение зависимости истинной плотности красной каолиновой глины от фракционного, фазового и химического составов.

Задачи:

- 1) Пикнометрическое определение истинной плотности фракций красной каолиновой глины.
- 2) Расчет теоретического значения истинной плотности фракций красной каолиновой глины на основании количественного рентгеноструктурного анализа (полиминерального состава) и справочных значений истинных плотностей компонентов глины.
- 3) Сравнение результатов значений истинных плотностей, полученных расчетным методом на основании количественного рентгеноструктурного анализа и экспериментальных значений определения истинной плотности пикнометрическим методом.

Исследуемые образцы глины были разделены ситовым методом на три фракции, в соответствии с номинальными значениями размеров отверстий на ситах (1-0,63 мм; 0,63-0,16 мм; 0,16-0,04 мм).

Проведено экспериментальное определение значений истинной плотности.

Результаты работы – значения истинных (расчётной и экспериментальной) плотностей глины - можно представить в виде следующей таблицы:

Табл. 1

Размер ч-ц фрак.	1-0,63 мм	0,63-0,16 мм	0,16-0,04 мм
Ист. плотность			
$\rho_{\text{расч}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,71	2,86	2,68
$\rho_{\text{эксп}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,61	2,64	2,37

где

$\rho_{\text{расч}}$  – истинная плотность, рассчитанная на основании данных количественного рентгеноструктурного анализа с использованием справочных значений истинных плотностей компонентов глины;

$\rho_{\text{эксп}}$  – среднее значение истинной плотности, определённое экспериментально пикнометрическим методом;

В ходе экспериментального пикнометрического определения истинной плотности было установлено, что плотность глин одного вида, но разного фракционного состава, имеет неодинаковые значения.

Это признак того, что размер частиц исследуемых образцов обусловлен минеральным составом фракций и этот состав в рамках одного вида глин, количественно отличается.

В качестве эталона определения истинной плотности был использован порошок полупроводникового кремния ( $\text{Si}_{\text{крист}}$ , размер частиц  $d=0,16\div 0,04$  мм). Относительная ошибка пикнометрического определения плотности эталона составляет 0,214 %.

Для вычисления относительной ошибки определения плотности кирпичной глины за истинное значение приняли величину  $\rho_{\text{расч}}$ .

Табл. 2

Размер ч-ц фрак.	1-0,63 мм	0,63-0,16 мм	0,16-0,04 мм
Относ. ошибка			
$\delta_x, \%$	3,69	7,69	11,57

Увеличение относительной погрешности измерения можно объяснить тем, что с уменьшением размера фракционных частиц увеличивается их удельная поверхность. Развитая удельная поверхность препятствует полному высвобождению воздуха из внутренних пор и, соответственно, заполнению водой, что мешает определению истинной плотности пикнометрическим методом.

Таким образом, показана зависимость истинной плотности от фракционного состава, который в свою очередь, зависит от фазового и химического составов кирпичной глины.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, доктору физико-математических наук Каныгиной Ольге Николаевне.

## РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛА НА АГРЕГАТЕ КОВШ-ПЕЧЬ

**Комолова О.А.**

*Россия, ИМЕТ РАН, o.a.komolova@gmail.com*

В мировой практике производства высококачественной стали широко применяются агрегаты внепечной обработки металла, в данной работе рассмотрен агрегат ковш-печь (АКП).

Задачей данной работы было создание математической модели процесса обработки металла на АКП, а в последствие и программного тренажера, который в режиме реального времени позволит моделировать различные технологии обработки металла, так же тренажер может быть использоваться в качестве обучающего модуля. В модели учтены такие процессы, как перемешивание, усвоение присадок, нагрев металла и т.д.

Была проведена проверка адекватности модели реальным промышленным условиям по паспортам плавок Литейно-прокатного комплекса Выксунского металлургического завода (ЗАО «Объединенная металлургическая компания»).

Научный руководитель работы: чл.-корр. РАН Григорович К.В.

## РАЗВИТИЕ МНОГОУРОВНЕВОГО ПОДХОДА К ЧИСЛЕННОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ХРУПКИХ СРЕД С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРОЙ В РАМКАХ МЕТОДА ПОДВИЖНЫХ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ

**Коноваленко И.С.**

*Россия, ИФПМ СО РАН, igkon@ispms.tsc.ru*

При численном исследовании отклика пористых материалов в рамках одноуровневого подхода явный учет особенностей их структуры и поведения на каждом из масштабных уровней невозможен. В связи с этим, целью работы является развитие многоуровневого подхода и разработка иерархической модели для описания деформации и разрушения наноструктурных пористых материалов при простом сдвиге и одноосном сжатии на основе метода подвижных клеточных автоматов [1]. Расчеты проводились для модельного материала со свойствами спеченной керамики  $ZrO_2$  со средним размером пор, превышающим размер зерна, и двумя максимумами на гистограмме распределения пор по размерам [2]. Построение многоуровневой модели проводилось поэтапно.

На первом этапе осуществлялось определение представительного объема и соответствующих ему эффективных функций отклика автоматов макромасштабного уровня. На «микромасштабном» уровне (уровень, на котором учет поровой структуры образцов с размерами  $20 \div 250$  мкм осуществлялся явным образом) представительный объем определялся на основе анализа сходимости упругих и прочностных характеристик модельных пористых образцов по мере увеличения их размеров.

Моделировалось механическое поведение шести групп пористых керамических образцов в условиях простого сдвига и одноосного сжатия. Внутри групп образцы характеризовались одинаковыми размерами, но различным пространственным расположением пор. Каждая группа содержала шесть образцов. Рассматривались квадратные образцы, со сторонами 20, 60, 100, 150, 200 и 250 мкм соответственно своей группе. Размер пор материала составлял 3 мкм, клеточного автомата - 1 мкм. Поровая структура образцов задавалась явно – удалением в случайном порядке автоматов из поля. Пористость образцов составляла 7%. Задачи решались в условиях плоской деформации. Функция отклика автоматов соответствовала диаграмме нагружения моделируемой керамики с пористостью 2%.

Анализ сходимости механических свойств образцов с увеличением их размеров проводился на основе оценки отклонения эффективных упругого модуля образца  $E_{\text{eff}}$  и его прочности  $\sigma_c$  от соответствующих средних по группе  $\langle E_{\text{eff}} \rangle$ ,  $\langle \sigma_c \rangle$  (для сдвига  $G_{\text{eff}}$   $\tau_c$  от  $\langle G_{\text{eff}} \rangle$   $\langle \tau_c \rangle$ ). Расчеты показали нелинейную сходимость прочностных и упругих характеристик образцов. Величины относительного отклонения  $E_{\text{eff}}$ ,  $\sigma_c$  и  $G_{\text{eff}}$   $\tau_c$  для образцов со сторонами 150 мкм от соответствующих средних по группе составляют 0.51, 6% и 0.38, 7.6%. Таким образом, пористые образцы со сторонами 150 мкм являются представительными на данном масштабном уровне. Значения  $\langle E_{\text{eff}} \rangle$  и  $\langle \sigma_c \rangle$  приняты в качестве параметров функции отклика автоматов на макромасштабном уровне.

*Второй этап* заключался в проведении расчетов на макроуровне с явным учетом поровой структуры материала. Моделировались девять квадратных пористых образцов со стороной 22.5 мм. Диаметр автомата составлял 150 мкм. Перенос информации о структуре и механических свойствах материала с микро– на макромасштабный уровень осуществлялся путем использования для автоматов макроуровня функций отклика с параметрами диаграмм нагружения представительных объемов материала на микроуровне. Функция отклика автоматов макроуровня имела линейный вид, а ее параметры (максимальное значение удельной силы сопротивления нагружению и упругий параметр, соответствующий модулю Юнга) составляли 846 МПа и 112 ГПа. Учет поровой структуры образцов на макроуровне осуществлялся явным образом, так же как и на первом (микромасштабном) уровне. В соответствии с гистограммами распределения пор по размерам пористость образцов составляла 28%, размер пор – 450 мкм. Схема приложения механической нагрузки и предположение о виде напряженного состояния аналогичны используемым в задаче об определении представительного объема.

На *третьем этапе* проводилась проверка адекватности модели. Критериями адекватности модели рассматриваемой керамике выступали: 1. Линейный вид диаграммы нагружения модельных образцов с наличием горизонтального плато, соответствующего квазивязкому поведению хрупких материалов с пористостью выше 20%. 2. Качественное взаимное соответствие картин разрушения модельных образцов и реальной керамики. 3. Попадание прочностных характеристик образцов в определенный интервал, найденный на основе обработки результатов натурального эксперимента.

Вычисления и сравнение расчетных диаграмм модельных образцов с соответствующими диаграммами нагружения хрупких пористых тел показали их хорошее качественное соответствие. В частности, на расчетных диаграммах также присутствует горизонтальное плато со множественными «колебаниями» напряжения, характерное для квазивязкого разрушения материала с величиной пористости более 20%. Таким образом, первый критерий адекватности модели на макромасштабном уровне выполняется.

Расчеты показали, что образцы разрушаются в результате развития в них несимметричной системы макротрещин, имеющих достаточно сложный путь распространения. Кроме того, в образцах также имеет место генерация множественных отдельных повреждений вблизи трещин. В случае квазивязкого разрушения генерация повреждений и рост трещин происходят локально, сразу в нескольких местах образца. До определенного момента отдельные трещины не сливаются в магистральную – стадия ее роста как бы «растягивается». Это приводит к обширным локальным растрескиваниям материала без потери целостности образца, и, как следствие, к существенной диссипации упругой энергии и снижению эффективных упругих свойств материала. Таким образом, выполняется второй критерий адекватности построенной модели.

Для проверки выполнения третьего критерия адекватности модели были найдены средние по группе модельных образцов эффективные значения их упругого модуля ( $\langle E_{\text{eff}} \rangle$ ) и максимальной удельной силы сопротивления нагружению ( $\langle \sigma_{c \text{ eff}} \rangle$ ). Они сравнивались с соответствующими величинами, найденными из натуральных экспериментов. Было показано, что отклонение  $\langle \sigma_{c \text{ eff}} \rangle$  и  $\langle E_{\text{eff}} \rangle$  модельных образцов от экспериментальных данных не превосходит 30% и 12%, соответственно, что является достаточно хорошей точностью при моделировании высокопористых сред в плоском приближении, т.е. выполняется третий критерий адекватности модели.

Таким образом, развитый в настоящей работе на основе метода подвижных клеточных автоматов многоуровневый подход и разработанная соответствующая иерархическая модель позволяют адекватно описывать деформацию и разрушение пористых сред при механическом нагружении. Предложенный подход является общим, и при необходимости, на его основе можно моделировать гетерогенные среды содержащие любое число масштабных структурных уровней.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-00379-а) и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 66.

Автор выражает благодарность А.Ю. Смолину, С.Н. Кулькову, С.П. Буяковой и С.Г. Псахье за внимание к работе полезные обсуждения и замечания.

1. Псахье С.Г. Остермайер Г.П., Дмитриев А.И. и др. // Физическая мезомеханика. – 2000, Т. 3, № 2, С. 5-13.

2. Буякова С.П. Свойства, структура, фазовый состав и закономерности формирования пористых наносистем на основе ZrO<sub>2</sub>.: Дисс. ... докт. техн. Наук, Томск, 2008, – 309 с.

## МОДЕЛЬ АДСОРБЦИИ ОЛИГОМЕРНОЙ СМОЛЫ В ПРОЦЕССЕ ПРОПИТКИ СВЯЗУЮЩЕГО

**Косарев А.В.**

*Россия, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
Email: aleteia@inbox.ru*

Одним из существенных факторов, определяющих технологическое качество композиционного материала на основе полимерного связующего является способность последнего к адсорбции на развитой поверхности армирующего компонента. Эффективность этого процесса определяется как природой функциональных групп взаимодействующих компонентов композиционного материала, так и геометрическими характеристиками пористой структуры арматуры. Важное значение здесь имеет радиус кривизны пор, поскольку он определяет как химическую активность компонентов, так и физические условия адсорбционного процесса. Ввиду этого, является актуальным термодинамический анализ процесса адсорбции олигомерной смолы на армирующем компоненте и определение константы равновесия  $K$  данного процесса.

Величина  $K$  имеет важное значение с точки зрения технологии получения композитов на полимерной основе, поскольку характеризует распределение связующего на армирующем волокне, а также позволяет оценить термодинамику процесса их взаимодействия между собой. Поэтому определение этой величины является актуальным с производственной точки зрения.

С целью оценки величины  $K$  нами вначале определено соотношение между концентрацией олигомерной смолы, которая может быть связана на поверхности за счет адсорбции и концентрацией смолы, адсорбированной на волокне. В качестве характеристики адсорбционного процесса может выступать соотношение концентраций смолы, адсорбированной на волокне и в исходном растворе  $C_{ads}/C_0$ , которое определяется так:

$$\frac{C_{ads}}{C_0} = \frac{m_{res+f} V_0}{m_{res} V_{ads}}, \quad (1)$$

где  $m_{res+f}$  и  $m_{res}$  – значения массы смолы, адсорбированной на волокне и в исходном растворе соответственно;  $V_{ads}$  и  $V_0$  – значения объемов раствора, соответствующего адсорбированной смоле, и исходного раствора соответственно. Выражение (1) может быть представлено следующим образом:

$$\frac{C_{ads}}{C_0} = \frac{\omega}{\varphi}, \quad (2)$$

где  $\omega$  и  $\varphi$  - массовая и объемная доли адсорбированной смолы в растворе.

Эксперимент повторяют для серии начальных концентраций  $C_0$  олигомерной смолы. На основании проведенных измерений строится зависимость  $C_{ads}/C_0 = f(C_0)$ , выход которой на плато соответствует концентрации  $C_{0p}$  олигомерной смолы, отвечающей состоянию равновесия адсорбции.

Это значение концентрации применяется при расчете константы равновесия адсорбции в рамках подхода Ленгмюра.

Степень заполнения  $\Theta$  поверхности адсорбента определяется как отношение площади адсорбента (волокон), занятых адсорбатом (олигомерной смолой)  $S_{res}$  к общей площади адсорбента  $S_f$ :

$$\Theta = \frac{S_{res}}{S_f} \quad (3)$$

Показано, что степень заполнения  $\Theta$  поверхности адсорбента адсорбатом может быть определена так:

$$\Theta = \frac{N_A m_{res+f} \Omega}{M_{res} m_f S_{y\partial}} \quad (4)$$

где  $M_{res}$  и  $\Omega$  – средняя молекулярная масса и сечение молекулы олигомерной смолы соответственно;  $m_f$  и  $S_{y\partial}$  – масса и удельная поверхность волокна соответственно;  $N_A$  – число Авогадро.

В рамках изотермы Ленгмюра константа равновесия адсорбционного процесса  $K$  определяется следующим образом [1]:

$$K = \frac{\Theta}{(1 - \Theta)C_0} \quad (5)$$

С учетом выражения (4) и значения  $C_0 = C_{0p}$  соотношение (5) может быть представлено следующим образом:

$$K = \frac{N_A m_{res+f} \Omega}{(M_{res} m_f S_{y\partial} - N_A m_{res+f} \Omega) C_{0p}} \quad (6)$$

Итак, в данной работе предложен подход, позволяющий учесть вклад адсорбционного фактора в процесс пропитки волокна олигомерным связующим, принимая во внимание молекулярные параметры адсорбента (волокна) и адсорбата (олигомерной смолы). Результаты работы могут применяться для решения задач химической технологии, связанных с процессами синтеза и исследования свойств композиционных материалов на полимерной основе.

Выражение благодарности. Автор приносит благодарность своему научному руководителю – Студенцову Виктору Николаевичу, доктору технических наук, профессору кафедры «Химическая технология» ЭТИ СГТУ имени Гагарина Ю.А.» за ценные обсуждения.

#### Литература

1. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. - Новосибирск: Наука, 1999 - 470 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОСОСТАВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Курганова А.Е.

*Россия, Институт химии высокочистых веществ РАН им. Г.Г.Девярых, kursa85@mail.ru*

Привлекательность высокочистых стекол системы As-S-Se как материалов для изготовления волоконных световодов состоит в высокой прозрачности в среднем ИК-диапазоне. Многие эксплуатационные характеристики волоконных световодов определяются составом стекол сердцевины и оболочки. При создании световодной структуры необходимо обеспечивать заданное соотношение между одноименными характеристиками стекол сердцевины и оболочки, зависящими от состава.

Для определения макросостава различных систем методом рентгенофлуоресцентного анализа применяют образцы сравнения (ОС). Их подготовка является трудоемким процессом, а используемые вещества могут быть дорогостоящими. В связи с этим возникает проблема сокращения числа ОС. Решением проблемы обычно является теоретический расчет содержания исследуемых образцов из измеренных интенсивностей рентгеновского излучения одним из подходящих методов. В полученные значения вносятся поправки на погрешности модели и конкретные параметры прибора с помощью небольшого количества ОС [1].

Как правило, теоретические модели обладают точностью, зависящей от содержания элемента, а имеющиеся в наличии ОС могут существенно отличаться по составу от определяемого образца. Проверка правильности моделей чаще всего проводилась на системе Fe-Ni-Cr, под которую они оптимизировались. Система As-S-Se отличается тем, что расчетное содержание As существенно отклоняется от известного содержания в ОС. В силу неточности модели при введении поправок с помощью ОС эти погрешности могут остаться неустранимыми.

В данном исследовании для оценки влияния количества ОС на результаты определения макросостава системы As-S-Se на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL OPTIM'X использовали набор из 10 ОС, описанный в работе [2]. Для безэталонового определения применили программный пакет OptiQuant™ 5 с последующим введением поправок при различном числе ОС. Параллельно для расчета состава использовали Интернет-сервис XRFDirect (Fernand Claisse inc.), также при различном числе ОС. В обоих случаях достигаемая высокая правильность слабо зависела от количества использованных ОС для Se и S, результаты прямого определения содержания As были существенно хуже. Для этого элемента значительно более точные значения содержания получили при косвенном определении.

Полученные результаты сопоставлены с результатами определения состава методом построения градуировочной характеристики, основанном на относительных значениях интенсивностей излучения и содержаний, позволяющей получить ГХ в виде прямой, при различном количестве ОС. Сформулированы предположения о неудовлетворительной правильности прямого определения содержания As в стеклах системы As-S-Se.

Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность к.х.н. Сучкову А.И. за многолетнее сотрудничество и консультации при выполнении работы.

Литература:

1. Rousseau R.M. The quest for a fundamental algorithm in X-ray fluorescence analysis and calibration //The Open Spectroscopy Journal, 2009, v.3, pp.31-42
2. Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Сучков А.И. Определение макросостава халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // Неорганические материалы, 2009, том 45, №12, С.1506-1510.

## СВЯЗЬ СРЕДНЕГО КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА С МОДУЛЕМ ЮНГА ДЛЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Лисовенко Д.С.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлунского РАН, lisovenk@ipmnet.ru*

У многих кристаллических веществ такая характеристика упругости, как коэффициент Пуассона, может изменять свой знак при изменении ориентации деформируемых кристаллов. Особенно много подобных материалов обнаружено среди кристаллов кубического типа [1]. С помощью достаточно простого анализа показано, что при осреднении по поперечным направлениям коэффициента Пуассона одноосно растягиваемых образцов количество кубических кристаллов с отрицательным коэффициентом Пуассона очень сильно снижается.

Коэффициент Пуассона  $\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m})$  анизотропных кристаллов при одноосном растяжении зависит от единичного вектора  $\mathbf{n}$  и ортогонального ему единичного вектора  $\mathbf{m}$ , характеризующих направление деформирования кристалла. Общий вид этой зависимости для произвольных анизотропных материалов хорошо известен

$$\frac{\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m})}{E(\mathbf{n})} = -s_{ijkl} n_i n_j m_k m_l.$$

Для кубических кристаллов тензор податливости  $s_{ijkl}$  в кристаллографической системе координат имеет наиболее простой вид с тремя независимыми матричными коэффициентами податливости  $s_{11}$ ,  $s_{12}$ ,  $s_{44}$ . При одноосной деформации растяжения технические коэффициенты упругости кубических кристаллов зависят от ориентации кристалла (с параметризацией тремя углами Эйлера) следующим образом

$$\frac{1}{\epsilon(\varphi, \theta)} = 1 - \frac{\delta}{2} M(\varphi, \theta), \quad \frac{\nu(\varphi, \theta, \psi)}{\epsilon(\varphi, \theta)} = -\frac{\delta}{2} [N(\varphi, \theta, \psi) - \Pi],$$

$$M(\varphi, \theta) \equiv \sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi,$$

$$N(\varphi, \theta, \psi) \equiv \left\{ 3 \cos^2 \theta \cos^2 \psi + (\cos \theta \cos 2\varphi \cos \psi - \sin 2\varphi \sin \psi)^2 \right\} \sin^2 \theta.$$

Здесь использована безразмерная форма записи с безразмерным модулем Юнга  $\epsilon(\varphi, \theta) = s_{11} E(\varphi, \theta)$  и двумя упругими безразмерными параметрами  $\delta \equiv \Delta / s_{11}$ ,  $\Pi \equiv -2s_{12} / \Delta$ , где  $\Delta \equiv s_{11} - s_{12} - 0.5s_{44}$ .

Среди трех углов Эйлера  $\psi$  есть угол некоторого поперечного направления продольно растягиваемого кристалла. Если вместо значения коэффициента Пуассона при фиксированном поперечном направлении рассмотреть его среднее по всем поперечным направлениям, то для среднего коэффициента Пуассона  $\langle \nu \rangle$  имеем

$$\frac{\langle \nu \rangle}{\epsilon(\varphi, \theta)} = -\frac{\delta}{2} \left[ \frac{1}{2} M(\varphi, \theta) - \Pi \right].$$

Кубические кристаллы можно разделить с точки зрения знака их коэффициента Пуассона на три категории. Кристаллы с положительным коэффициентом Пуассона именуют *неауксетиками*. Кристаллы с отрицательным знаком коэффициента Пуассона называют *полными ауксетиками*. *Умеренными ауксетиками* можно назвать кристаллы, знак коэффициента Пуассона которых может меняться с изменением ориентации кристаллов. Границы области этих категорий отражены на Рис. 1а.

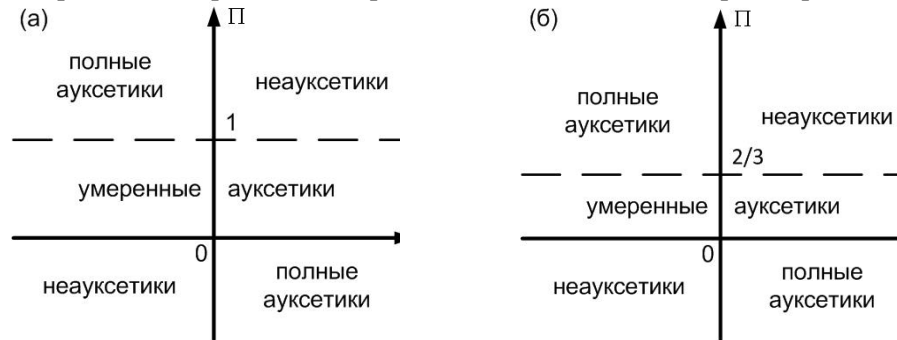


Рис. 1. Сравнение классификационных диаграмм для а) ауксетиков и б) ауксетиков в среднем.

Разбиение на три категории можно применить к *ауксетикам в среднем*. С учетом неравенств  $0 \leq N(\varphi, \theta, \psi) \leq 1$ ,  $0 \leq M(\varphi, \theta) \leq 4/3$  очевидна замена верхней границы по  $\Pi$  для *умеренных в среднем ауксетиков* с  $\Pi = 1$  на  $\Pi = 2/3$  (Рис.1б). В работе было обнаружено 14 умеренных в среднем и 6 полных в среднем ауксетиков. Вместе с тем следует отметить, что согласно некоторым экспериментальным данным из [2] кристаллы  $\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{S}$  и  $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$  не относятся к полным ауксетикам (для них  $\nu_{\max} = 0.004$ ,  $\Pi = 0.987$  и  $\nu_{\max} = 0.07$ ,  $\Pi = 0.8$  соответственно). Однако все осредненные данные характеризуют указанные кристаллы как полные в среднем ауксетиками.

Умеренные в среднем ауксетиками характеризуются величиной одного параметра  $\Pi$  из диапазона  $0 < \Pi < 2/3$ . С изменением его величины меняется вид угловых областей с различными знаками коэффициентов Пуассона и границ раздела между ними для умеренных в среднем ауксетиков. Причем, существует критическое значение параметра  $\Pi_{\text{cr}} = 0.5$ , при котором происходит топологическое изменение структуры областей и границ. От знака другого параметра  $\delta$  зависит только то, с какой стороны от границ раздела находятся угловые области с отрицательным средним коэффициентом Пуассона (Рис.2).



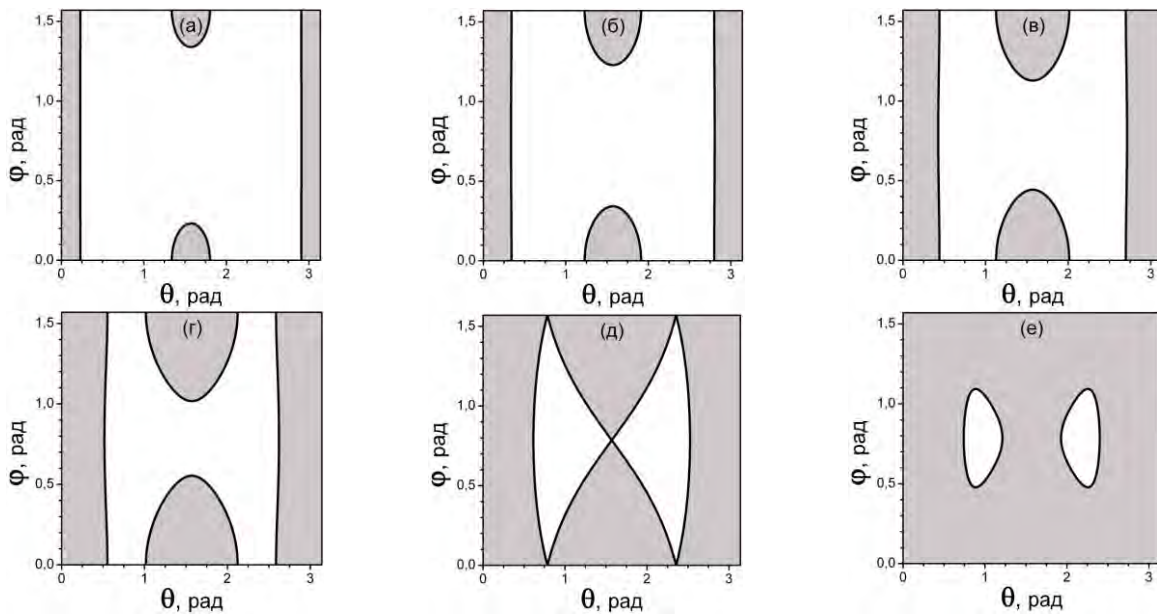


Рис.2. Угловые области с отрицательными и положительными средними коэффициентами Пуассона и разделяющие их кривые  $M(\varphi, \theta) = 2\pi$  при значениях  $\Pi$  : а) 0.1, б) 0.2, в) 0.3, г) 0.4, д) 0.5, е) 0.6. Затенены области с  $\delta < 0$ .

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 25 и МК-565.2012.1.

Выражаю благодарность своим научным руководителям член-корр. РАН Р.В. Гольдштейну и проф. В.А. Городцову.

1. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. // ДАН. 2011. Т.439. №2. С.184-187.
2. Landolt-Börnstein – Group III: Crystal and Solid State Physics. Vol.29a. Second and Higher Order Constants. Berlin: Springer, 1992. 743p.

## ДИАГНОСТИКА КРУПНОМАСШТАБНЫХ ОБРАЗЦОВ ГРАФЕНА С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Лобанов С.В.**

*Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ggle.org@gmail.com*

Необычайный интерес, проявляемый в настоящее время к графену, обусловлен перспективами его практического использования и уникальностью фундаментальных свойств. В данном сообщении мы представим результаты наших исследований электродинамических характеристик крупномасштабных образцов графена, выполненных с помощью методов терагерцовой (ТГц) монохроматической [1] и инфракрасной (ИК) Фурье спектроскопии. В отличие от большинства аналогичных исследований, выполняемых на высококачественных «монокристаллических» образцах с размерами порядка нескольких микрометров, наша цель состояла в получении *крупномасштабных* – с площадью порядка квадратного сантиметра – образцов и в характеристике их свойств в интервале частот ТГц и дальнего ИК диапазонов, поскольку: а) столь большие размеры задаются требованиями ряда практических применений (например, экранов); б) рабочие частоты микронных приборов всё более приближаются к терагерцовым-субтерагерцовым; в) низкоэнергетическое (энергии кванта порядка и менее миллиэлектронвольта) зондирующее ТГц излучение позволяет исследовать особенности динамики релятивистских носителей заряда, «расположенных» вблизи точки Дирака.

Исследовались два типа образцов, полученных методом CVD (chemical vapor deposition) на медных вольгах [2] и редуцированием окиси графена, RGO (reducing graphene oxide) с применением  $\text{NaBH}_4$  [3]. Слои наносились на кремниевые и сапфировые подложки, прозрачные для ТГц и далёкого ИК излучения. Измерения спектров контактанса слоёв выполнялись в интервале частот 300 ГГц – 1000 ГГц при температурах 5 К – 300 К. Разработанные нами конфигурации «front-gate» и «back-gate» позволили выполнить измерения при электронном и дырочном легировании образцов напряжением до

5 В. Нами продемонстрирована высокая чувствительность измеряемых спектров коэффициента пропускания слоёв к наличию микрочастиц меди, остающихся после процесса переноса графена на прозрачные подложки.

Выражение благодарности. Автор благодарен Б.П.Горшуну и сотрудникам Университета г. Штутгарта и Института Макса Планка (Штутгарт) за помощь в работе над данной темой. Работа выполнена при поддержке Программы РАН «Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах» и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

#### Литература

1. V.Gorshunov et al. Int. J. of Infrared and Millimeter Waves, 26 1217 (2005).
2. X. Li et al. Science 324, 1312 (2009).
3. Shin, Hyeon-Jin et al, Adv. Funct. Mat., 19, 1987 (2009).

### **СПОСОБЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ МЕТАЛЛОВ ВВ ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ АЭС С ИСП**

**Мансурова Е.Р.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), katrina.ssh@gmail.com*

Свойства изделий для специальной техники определяются и напрямую зависят от чистоты материалов, из которых они изготовлены. Присутствие даже следовых количеств некоторых элементов может неблагоприятно повлиять на свойства изделий, поэтому важно уметь надежно анализировать эти материалы.

Для выполнения элементного анализа методом ИСП-АЭС необходимо переведение анализируемых образцов в раствор. Растворение пробы является наиболее трудоемкой операцией и зачастую является главным источником ошибок, тем более что изучаемые материалы - достаточно сложные объекты исследования не только из-за трудностей переведения образцов в раствор, но и из-за получения устойчивых растворов высоких концентраций легко гидролизующихся матричных элементов: ванадия, ниобия и тантала.

Получить раствор анализируемой пробы твердого вещества можно, разложив пробу «мокрым» (разложение растворами кислот и щелочей) и «сухим» (разложение при помощи сплавления или спекания с различными плавнями) способами, а также путем использования некоторых специальных методов. Каких-либо общих правил для выбора способа разложения не существует, однако, главная цель - полнота вскрытия анализируемого образца. Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы, особенно спектральных помех, возникающих при вводе в плазму элементов, обладающих многолинейчатым спектром. Эта задача решается путем отделения элемента основы или выделения примесей на сорбентах, что связано со значительными трудностями (каждая новая стадия анализа вносит дополнительные погрешности за счет увеличения величины контрольного опыта).

Таблица 1

Соединения	Реактивы для растворения	Условия растворения	Реактивы для удержания матричных и определяемых элементов в растворе
V, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> VC, VN, V-Fe	HCl + HNO <sub>3</sub> (1:1)	Нагревание в стеклянной посуде	HCl (1-2N) HF NH <sub>4</sub> F H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Nb, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> NbC, NbN Nb-Si, Nb-Cr Nb-Zr(Nb-Fe) Nb-Mo-Si Nb-Cu-Si Nb-Mo-Al Nb-W-Si Nb-Zr-V Nb-Zr-Ti-Al Nb-Ti-W-Al Nb-W-Mo-Ti-Ni Nb-Ta-Zr Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> TaC, TaN Ta-Si, Ta-Cr Ta-Fe Ta-Zr	HF + HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  HF + HNO <sub>3</sub>  (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Нагревание в Pt, тефлоновой, стеклоглеродной посуде (от 5 минут до 5 часов)  Растворение в микроволновой печи MARC 5 (от 5 минут до 50 минут)  Нагревание в стеклянной, стеклоглеродной посуде от 1 до 5 часов	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% - для V; (1N) - для Nb; (жест.) - для Ta (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 2% или 4%
Колумбит Танталит Нильменгорутиль Титаношюбит	Сплавление с: K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> NaKCO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> NaOH KOH Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	в Pt посуде в Pt посуде в Pt посуде Ni тигель Ni тигель	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (шавелевая) H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (вытая) H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (штормовая)

Методов переведения проб в раствор существует множество. Выбор метода разложения диктуется конкретной задачей исследования и ограничивается, с одной стороны, составом пробы, а с другой – возможностями измерительной техники. Поэтому перечисление их всех задача чрезвычайно большая.

Цель данной работы ознакомление с методами вскрытия **Ta**, **Nb**, **V** и их соединений, проводимыми в ИМЕТ РАН. В таблице 1 представлены способы растворения Ta, Nb, V и их соединений.

Предложены схемы переведения пробы в раствор как с применением закрытых систем (микроволновая печь Марс 5), так и классических способов растворения в открытых сосудах.

Металлы и их соединения весьма устойчивы к действию реагентов: чистые ниобий и тантал не реагируют ни с какими кислотами, кроме плавиковой. Ванадий растворяется не только в HF, но и в кислотах — окислителях: азотной кислоте, царской водке. Химические свойства Nb и Ta имеют между собой значительно больше сходства, чем с V.

Металлические Nb, Ta их оксиды нитриды карбиды, силициды и разнообразные сплавы чаще всего растворяют в смеси фтороводородной и азотной кислот при нагревании в платиновой, тефлоновой или стеклоглеродной посуде. В случае прокаленных оксидов металлов (в β-форме) растворение в HF + HNO<sub>3</sub> в открытых сосудах затруднено, или требует много времени (более 5 часов) и большого количества реактивов, что увеличивает величину холостого опыта. В таком случае следует применять растворение в микроволновой системе. Большие навески растворяются в меньшем количестве реагентов и за короткий промежуток времени.

Для получения устойчивых растворов высоких концентраций легко гидролизующихся элементов тантала и ниобия проще всего использовать фторид-ионы. Но это можно делать только при наличии в спектрометрах специальных распылителей и распылительных систем из тетрафторэтилена для работы с плавиковой кислотой. В противном случае необходимо применять другие реагенты, которые показаны в таблице 1: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2% для Nb, или 4% для Ta) и др.

Способность соединений пятивалентных элементов V, Nb, Ta гидролизаться увеличивается от ванадия к танталу. Растворы V устойчивы даже в соляной кислоте. Раствор, содержащий 10000 ppm V надежно сохраняется в 2N HCl или 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Таблица 2

Соединения	Метод разложения	Определяемые элементы	Метод анализа (найденные содержания примесей)
V, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> VC, VN, V-Fe Nb, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> NbC, NbN Nb-Si, Nb-Cr, Nb-Zr, Nb-Fe Nb-Mo-Si Nb-Cu-Si Nb-Mo-Al Nb-W-Si Nb-Zr-V Nb-Zr-Ti-Al Nb-Ti-W-Al Nb-W-Mo- -Ti, Hf Nb, Ta-Zr Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> TaC, TaN Ta-Si, Ta-Cr Ta-Fe Ta-Zr	«мокрое» растворение минеральными кислотами	Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ta, Ti, V, W, Y, Zr	АЭС-ИСП (10 <sup>-4</sup> -n%) ААС-пламенный вариант (10 <sup>-4</sup> -n%)
	«мокрое» сплавление (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, V, W, Y, Zr	АЭС-ИСП (10 <sup>-4</sup> -n%) ААС-пламенный вариант (10 <sup>-4</sup> -n%)
	«сухое» растворение	Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zr	АЭС-ИСП (10 <sup>-2</sup> -n%) ААС-пламенный вариант (10 <sup>-3</sup> -n%)
Колумбит Танталит Ильмениторунит Титаноннобит			

Все предложенные способы пробоподготовки применяются в Аналитической лаборатории ИМЕТ РАН при определении примесей с использованием метода ИСП-АЭС. Исследуются не только природные и промышленные образцы, но и новые функциональные материалы. Существует возможность анализа этих материалов и определения в них как примесей (без предварительного отделения основы) на уровне 10<sup>-4</sup> % (S<sub>r</sub><0,09), так и матричных элементов с хорошими метрологическими характеристиками (S<sub>r</sub><0,01).

Автор выражает благодарность Волченковой В.А и Григоровичу К.В.

## ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕКАСКАДНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН НА МАЛЫЕ ВАКАНСИОННЫЕ СКОПЛЕНИЯ

Маркидонов А.В.

Россия, Филиал «Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева» в г. Новокузнецке, markidonov\_artem@mail.ru

Известно, что при облучении металлов высокоэнергетическими частицами, образуется высокая концентрация точечных дефектов. Часть этих дефектов практически сразу аннигилирует, другая – стекает на естественные стоки, а третья часть дефектов образует различные комплексы. Дальнейший приток точечных дефектов к таким скоплениям приводит к изменению их размеров или структурной перестройке.

Считается, что дислокации и дислокационные петли сильнее взаимодействуют с межузельными атомами из-за их большей подвижности в кристаллической решетке (явление преференса). Несмотря на то, что это различие составляет всего 1–2% [1], в облученном материале возникает поток смещенных атомов к дислокациям. Из-за возникшего избытка, вакансии образуют различные скопления, в частности поры. Гомогенный рост поры начинается с образования малых вакансионных комплексов, например, тетравакансий. Дальнейшее разрастание поры может приводить к набуханию материала, что в некоторых случаях является крайне нежелательным.

Для роста поры необходимо наличие достаточно высокого вакансионного пересыщения, подвижности вакансий и стабильности вакансионного скопления. Очевидно, что для выполнения последних двух условий, температура, при которой происходит рост поры, должна быть достаточной для дрейфа вакансий, но не должна вызывать разрушение вакансионного скопления.

Образование каскада атомных смещений при радиационном облучении материала может вызывать также образование ударных волн, получивших название послекаскадных [2]. Их возникновение обусловлено различием между временем термализации атомных колебаний в некоторой конечной области и временем отвода из нее тепла. В результате резкого расширения сильно разогретой области формируется почти сферическая ударная волна.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния ударных послекаскадных волн на процессы зарождения и роста радиационной поры.

В связи с тем, что исследуемые процессы отличается высокая скорость протекания и малые размеры, наиболее рациональным видится использование методов компьютерного моделирования.

Эксперимент проводился на расчетном блоке, имитирующем трехмерный кристалл чистого алюминия, состоящем из 30000 атомов. Взаимодействие между атомами описывалось с помощью парного потенциала Морзе. Температура расчетной ячейки задавалась через начальные скорости атомов в соответствии с распределением Максвелла. Направление скоростей задавалось случайно, но с условием, что суммарный импульс атомов равнялся нулю. Компьютерный эксперимент выполнялся по методу молекулярной динамики с использованием программы [3]. За пределами расчетный блок повторялся введением периодических граничных условий. Время одной итерации равнялось  $10^{-14}$  с.

При конструировании расчетного блока, в зависимости от условия задачи, создавалась определенная конфигурация вакансий. При старте эксперимента группе атомов присваивалась одинаковая по величине начальная скорость вдоль плотноупакованного направления типа  $\langle 110 \rangle$ . Таким образом в кристалле создавалась волна. Необходимо оговорить, что благодаря фокусировке атомных столкновений послекаскадные ударные волны трансформируются во фрагменты плоских волн [4], поэтому подобное приближение оправдано. В дальнейшем включалась процедура релаксации структуры, посредством разогрева возле 0 К. Через определенные интервалы времени фиксировалось изменение структуры кристалла, происходящее в процессе релаксации без диссипации энергии за пределы расчетного блока.

Для начала рассмотрим различные малые вакансионные комплексы. Необходимо оговорить, что однотипным дефектам в облученной кристаллической структуре, гораздо выгоднее образовывать комплексы, так как в данном случае вероятность их рекомбинации с дефектами противоположного знака значительно ниже, чем в случае хаотического распределения [5]. Кроме этого, объединение дефектов в различные конфигурации приводит к энергетическому выигрышу, обусловленному уменьшением суммарной поверхности, что обеспечивает устойчивость спаренной конфигурации дефектов [6]. В работе [7] показано, что наиболее выгодной конфигурацией вакансионных комплексов в ГЦК-металлах являются тетраэдры дефектов упаковки. Грани таких тетраэдров ориентированы вдоль плоскостей типа  $\{111\}$  и являются дефектами упаковки, а ребра ориентированы вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$  и представляют собой вершинные дислокации. В этой же работе показано, что малые вакансионные комплексы, можно представить либо в виде элементарных тетраэдров дефектов упаковки, либо в виде нескольких тетраэдров.

Исследование, проведенное в настоящей работе, показало, что прохождении ударных волн через различные вакансионные скопления вызывает их трансформации, в результате которых образуются комплексы, представляющие собой несколько тетраэдров дефекта упаковки. Так, например, рассмотрим линейное скопление четырех вакансий, представляющее собой цепочку вдоль плотноупакованного кристаллографического направления типа  $\langle 110 \rangle$ . При нагреве кристалла до 200 К данное скопление трансформируется в сдвоенный тетраэдр. Такая конфигурация дефектов является энергетически выгодной. Разность значений потенциальных энергий расчетного блока содержащего один из подобных комплексов показывает, что выигрыш энергии составляет около 0.003 %. Ударная волна, проходящая через линейное скопление вакансий, также вызывает его трансформацию в сдвоенный тетраэдр. Необходимо оговорить, что в модели кристалла, используемой для экспериментов, полная энергия остается постоянной. Поэтому, при создании в расчетном блоке волны, температура кристалла повышается, и в дальнейшем остается постоянной. Тем не менее данной температуры было не достаточно для активации перестройки вакансионного скопления. Таким образом, ударная волна может вызывать трансформацию вакансионных комплексов даже при температурах недостаточных для начала диффузионных процессов. Перестройка вызывается тем, что во фронте ударной волны образуется область повышенного давления, куда и устремляются вакансии при приближении фронта к скоплению. Поэтому трансформации будут вызывать не любые волны, а только ударные. Так, например, волна, распространяющаяся в кристалле со скоростью 3000 м/с не вызывает никаких перестроек комплекса.

Последующие волны уже не вызывают трансформации комплексов, состоящих из нескольких тетраэдров. Таким образом, именно тетраэдр дефекта упаковки можно считать центром последующего вакансионного объединения перерастающего в пору.

Интересен также тот факт, что упругие волны практически не рассеиваются на тетраэдрах, в особенности кооперативные атомные смещения достаточно легко пересекают их вершины. Волны, проходя через тетраэдр дефекта упаковки, продолжают свое распространение в кристалле и притягивают к нему все новые вакансии. Возможно, именно такой механизм гомогенного образования вакансионных пор реализуется в условиях интенсивного радиационного облучения материалов.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., проф. Старостенкову М.Д., за ценные замечания при выполнении работы

#### Список литературы

1. Калин Б.А. Физическое материаловедение. Том 4. – М.: МИФИ, 2008. - 696 с.
2. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук. 2008. т.178. №9. С. 991 – 1001.
3. Полетаев Г.М. Моделирование методом молекулярной динамики структурно-энергетических превращений в трехмерных ГЦК металлах (MD3). Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ №2008610486 от 25.01.2008.
4. Гарбер Р.И., Федоренко А.И. Фокусировка атомных столкновений в кристаллах // Успехи физических наук. 1964. т.83. Вып.3. С. 385 – 432.
5. Винецкий В.Л., Калнинь Ю.Х., Котомин Е.А., Овчинников А.А. Радиационно-стимулированная агрегатизация дефектов Френкеля в твердых телах // Успехи физических наук. 1990. т.160. вып.10. С.1-33.
6. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: Металлургия, 1983. - 232 с.
7. Полетаев Г.М. Атомные механизмы структурно-энергетических превращений в объеме кристаллов и вблизи границ зерен наклона в ГЦК металлах / Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. д.ф.-м. н. Барнаул, 2008. 40 с.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОЙ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗЁРЕННОЙ СТРУКТУРЫ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ

**Маркова Е.В.**

*Россия, Тульский Государственный Университет, nbfb2@yandex.ru*

Для решения количественного описания структур коррозионно-стойких сталей 25X17H2 и 09X16H4Бл применяли параметризацию, основанную на использовании теории фракталов [1,2,3].

Исследования зёрненной структуры сталей проводили после компьютерной обработки фотографий микроструктуры с помощью программы Adobe Photoshop CS 5 путём удаления тёмной составляющей структуры и обвода линий границ зёрен.

Расчёт традиционных мультифрактальных характеристик  $-f(\alpha)$  - спектров и  $D_q$  – спектров размерностей Реньи проводили с использованием программы MFRDrom [3].

Применение мультифрактальных представлений позволило дополнить традиционные методы описания структур стали и выявить ряд не обнаруживаемых ими закономерностей формирования структур при проведении цикла продолжительных термических термообработок.

Отмечено, что мультифрактальные параметры структуры  $f_{200}$  и  $\Delta_{200}$  отслеживают изменение структуры в ходе термической обработки. При этом оценка однородности структуры и соотношения в ней характеристик «порядок-беспорядок» коррелирует с размером зерна.

При варьировании температурно-временными параметрами термической обработки процессы самоорганизации структур коррозионно-стойких сталей протекают в различных термодинамических условиях, которые формируют структурное разнообразие, что находит своё отражение в значениях мультифрактальных характеристик.

Научный руководитель работы - Гринберг Е.М.

#### Список использованной литературы

1. Синергетика и фракталы в материаловедении. В.С.Иванова,[и др.]. М.:Наука,1994. 383с.
2. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Москва – Ижевск: Научно – издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 116с.
3. Встовский Г.В. Фрактальная параметризация структур в металлах и сплавах: дис... д-ра физ.-мат. наук. М., 2001. 257с.

### ИЗУЧЕНИЕ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДАМИ 3D EBSD

Меледин А.А.

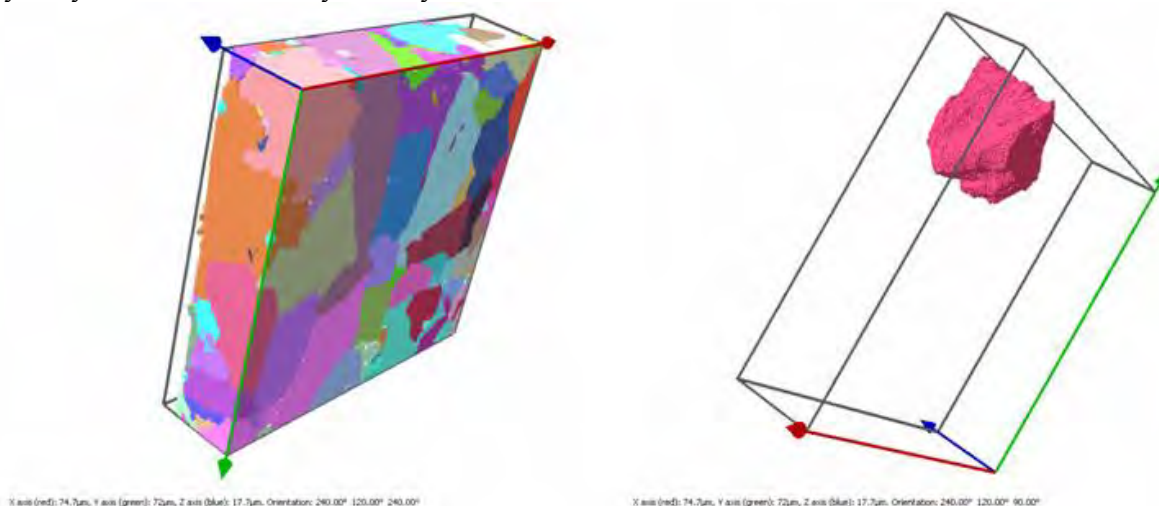
Россия, ИМЕТ РАН, alex.meledin@gmail.com

Размер зерен является основной характеристикой микроструктуры поликристаллических материалов. Традиционный подход при определении размера зерен основан на модельных представлениях: введение предположений о форме зерен (многогранниках) и заполнении ими объема материала, а также требуют травления поверхности, для визуализации зеренной структуры. Сами размеры зерен определяется либо методом секущих, либо сравнением с эталонными шкалами. В отличие от них метод дифракции отраженных электронов (EBSD) основан на детектировании дифракционных картин, генерируемых рассеянными электронами в приповерхностных слоях нанометровой глубины, и использует критерий - критический угол разориентации.

Однако при таком подходе исследуются лишь плоские сечения материала. Такие методики позволяют достаточно неплохо количественно оценить размеры зерен, в какой-то мере их морфологию и расположение, однако не позволяют достоверно судить об объемном взаиморасположении зерен, их форме, сростках, объемных распределениях размеров кристаллитов и микровключений. Метод реконструкции трехмерной микроструктуры из карт EBSD, снятых с сериальных сечений, имеет все преимущества EBSD, при этом уже позволяет изучать реальную трехмерную микроструктуру.

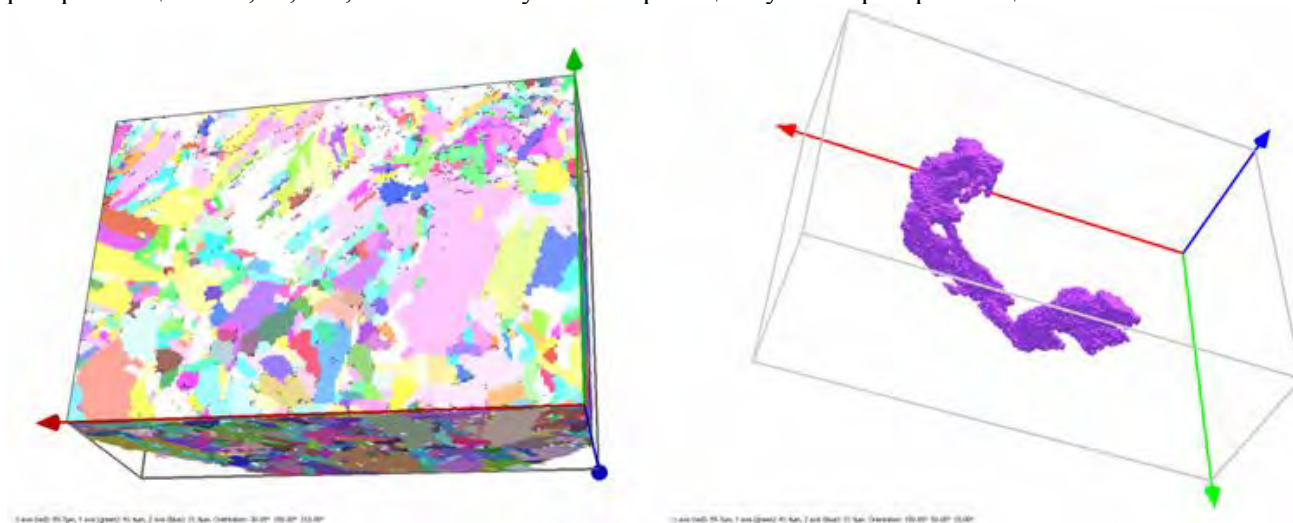
Образцы приводились к удобным для исследования размерам. Две смежные грани получившихся параллелепипедов полировали в автоматизированном режиме. При этом угол между подготавливаемыми гранями выдерживался около  $90^\circ$ , что необходимо для правильной геометрии съемки. При этом было важно достигнуть ровной и чистой кромки. После чего образец помещался в прибор CrossBeam 1540EsB, представляющий собой растровый электронный микроскоп оснащенный ионной колонной и EBSD-приставкой. Исследуемая область подготавливалась с помощью ионного пучка. Сериальные сечения производились с помощью ионного пучка. Для трехмерной реконструкции использовали до 150 сечений.

В качестве иллюстрации возможностей метода приводятся результаты исследования низколегированной стали в двух структурных состояниях: после горячей прокатки и после термического улучшения. После горячей прокатки форма зерен приближена к традиционному описанию полиэдрами. Присутствуют как малоугловые границы, так и высокоугловые границы. При этом их распределение приближено к распределению произвольно ориентированных зерен, однако присутствуют пики на малых углах и углах близких к  $60^\circ$ .





В случае же стали после термического улучшения размер зерен заметно меньше, при этом форма зерен различная. Встречаются торообразные образования, преимущественно в виде сростков. Сильно развита поверхность зерен. Помимо этого в объеме зерен присутствует значительное количество малоугловых границ. Распределение границ по углу значительно отличается от распределения произвольно ориентированных зерен. Четко выделяются малоугловые границы с углами разориентации в  $1^\circ$ ,  $6^\circ$ ,  $12^\circ$ ,  $16^\circ$  и высокоугловые границы с углами разориентации в  $53^\circ$  и  $60^\circ$



Автор выражает благодарность своим научным руководителям академику Солнцеву К.А. и к.т.н. Кантору М.М.

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАЧАЛА ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЕФОРМАЦИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ, ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ В РЕАКТОРЕ ВВР-К**

**Мережко М.С.**

*Республика Казахстан, Институт ядерной физики, merezhko.mihail@gmail.com*

Интенсивная пластическая деформация в тонкостенных конструкциях атомных реакторов как правило сопровождается явлением локализации пластической деформации. При этом пластичность конструкционных реакторных сплавов может значительно уменьшиться, что в отдельных случаях может привести к хрупкому разрушению оболочек и чехлов тепловыделяющих сборок. Настоящая работа посвящена изучению закономерностей и особенностей локализации деформации в процессе растяжения облученных материалов и сплавов.

Образцы стали 12X18H10T цилиндрической формы аустенизировали ( $1050^\circ\text{C}$ , 30 минут), а затем облучали в активной зоне исследовательского реактора ВВР-К при температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$  до максимального флюенса нейтронов  $1,3 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$ . Проводили механические испытания на растяжение со скоростью 0,5 мм/мин при комнатной температуре. В процессе пошаговой пластической деформации регистрировали количество мартенситной  $\alpha'$  фазы, индуцируемой в образце, а также изменение его геометрических размеров.

Критические параметры локализации деформации ( $\sigma_{кр}$ ,  $\epsilon_{кр}$ ) определяли различными методами: визуально, на пересечении кривой деформационного упрочения с ее производной, по значению предела прочности и др. Наряду с этим, использовался новый метод, разработанный в лаборатории радиационного материаловедения ИЯФ НЯЦ РК, основанный на определении  $\sigma_{кр}$  и  $\epsilon_{кр}$  с помощью анализа «истинных» кривых всей рабочей части образца и участка наибольшего утонения.

В работе показано, что параметры начала локализованного течения, полученные различными способами, в пределах ошибки совпадают. Установлено, что «истинные» напряжения, необходимые для образования шейки лежат в диапазоне 900-1000 МПа, что соответствует изменению «истинных» деформаций от 20 до 30%.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, доктору физико-математических наук, Максимкину Олегу Прокофьевичу.

## ОЦЕНКА ДОЛГОВЕЧНОСТИ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ УСКОРЕННЫМИ КЛИМАТИЧЕСКИМИ ИСПЫТАНИЯМИ

Мусафилова Г.Я.

*Республика Беларусь, Полесский государственный университет, Musafirov@bk.ru*

Для оценки и прогнозирования долговечности разработанных материалов их подвергали испытаниям, которые наиболее вероятны в процессе эксплуатации, например: устойчивость к действию УФ, воздействию перепада температур и морозостойкость. Для получения достоверных представлений о долговечности разработанных материалов в атмосферных условиях требуется много времени (месяцы, годы) на проведение испытаний, что не всегда возможно. Поэтому для ускоренных испытаний применяли камеру искусственной погоды ИП-1-3 и низкотемпературную установку НС 280/75.

В настоящей работе при проведении ускоренных климатических испытаний исследовали разработанные материалы на основе отходов пенополистирола – ППС (ГОСТ 15588-86) в т.ч. вторичный ударопрочный полистирол – ВУПС (ТУ 6-19-153-80) и защитно-герметизирующие композиции на основе ВУПС (ППС), каучука синтетического натрийбутадиенового – К (ТУ 38.103284-85) – ВУПС+К, ППС+К, а также защитно-герметизирующие композиции на основе ВУПС (ППС), К и нефтяного битума – Б (ГОСТ 6617-76) – ВУПС+К+Б, ППС+К+Б [1, 2]. В составы пластифицированных ВУПС и ППС вводили каучук (25-30% от количества ВУПС (ППС)) для увеличения эластичности и снижения хрупкости покрытий, в другие для предотвращения появления необратимых деформаций при воздействии малых нагрузок и температурных воздействий – битум (10-15% от количества ВУПС+К, ППС+К).

Термодинамическое совмещение взаимодействующих компонентов обеспечивалось подбором смеси органических растворителей: ацетон ч.д.а. (ГОСТ 2768-84) и гексан (ТУ 2631-00305807999-98), обладающей удовлетворительной совместимостью с основными компонентами разрабатываемых полимерных композиций в соответствующем соотношении. Смесь растворителей рассчитана с помощью разработанного метода анализа трехмерных параметров растворимости взаимодействующих компонентов [1].

Разработанные материалы проверялись на устойчивость к действию УФ-излучения с длиной волны 220-320 нм, воздействию перепада температур  $-40+50^{\circ}\text{C}$  и морозостойкость.

ВУПС, ППС, ВУПС+К, ППС+К, ВУПС+К+Б, ППС+К+Б наносили на металлические и деревянные пластины, бетонные балочки толщиной 0,1 см в виде покрытий, а также склеек. Образцы высушивались в с.у., затем помещались в камеру искусственной погоды и устанавливали соответствующий режим: 3 часа исследуемые образцы выдерживали в камере при  $+50^{\circ}\text{C}$  и УФ-облучении с длиной волны 220-320 нм, затем 3 часа в низкотемпературной установке при  $-40^{\circ}\text{C}$  затем снова 3 часа в камере ИП-1-3.

Все испытанные образцы, кроме ВУПС и ППС – образцов на металлических подложках выдержали испытания и качество покрытий не ухудшилось.

Морозостойкость разработанных материалов определяли по стандартной методике. После 10 циклов попеременного замораживания и оттаивания внешний вид бетонных балочек, склеенных разработанными материалами и физико-механические характеристики не изменились.

Проведенные ускоренные климатические испытания разработанных материалов на устойчивость к действию УФ-излучения, воздействию перепада температур  $-40+50^{\circ}\text{C}$  и морозостойкость свидетельствуют о том, что разработанные герметизирующие материалы на основе ВУПС+К, ППС+К, ВУПС+К+Б, ППС+К+Б выдержали все климатические испытания и могут применяться в качестве защитных покрытий для дерева, металла, бетонных и железобетонных конструкций.

Выражение благодарности.

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору А.С. Неверову.

Список использованных источников.

1. Мусафилова Г.Я., Неверов А.С. Патент РБ №7687 от 16.08.2005г. по заявке №а20020400. // Полимерная композиция для защитно-герметизирующих покрытий / Официальный бюллетень – 2005, №4 – С. 37.

2. Мусафилова Г.Я., Неверов А.С. Патент РБ №10284 от 11.06.2007г. по заявке №а20050163. // Полимерная композиция для защитно-герметизирующих покрытий / Официальный бюллетень – 2008, №1. – С. 96.

# КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ Т-х-у ДИАГРАММЫ Ag-Cu-Sn ДЛЯ БЕССВИНЦОВЫХ ПРИПОЕВ

Нефедов Ю.Ю.

Россия, Институт физического материаловедения СО РАН, vluts@pres.bscnet.ru

При построении 3D модели Т-х-у диаграммы Ag-Cu-Sn приходилось достраивать субсолидус, потому что Атлас [1], несмотря на многочисленные эксперименты и расчеты, содержит только сведения о ликвидусе, 3 изотермы и 5 изоплет. Из 8-ми бинарных соединений, R3, R4 и R5 имеют верхнюю и нижнюю температуры разложения (без плавления), а R7 - низкотемпературная аллотропия R8. Шесть невариантных реакций ликвидуса (Q1: L+B→A+R3, Q2: L+R3→A+R6, Q3: L+A→R1+R6, Q4: L+R1→R2+R6, Q5: L+R6→R2+R8, E: L→C+R2+R8) были дополнены 4-хфазными превращениями твердых фаз: Y1: R4→R3+R5+R6, U1: A+R5→R3+R6, Y2: R3→A+B+R5, U2: C+R6→R2+R8, Y3: R5→A+B+R6, U3: R6+C→R2+R7, где буквы Y и U соответствуют эвтектоидной и перитектоидной реакциям. В системе происходит 14 не- и 37 моновариантных превращений: 13 - с расплавом и 24 - без (рис. 1). Аллотропия олова (C и C1) и бинарного соединения (R8 и R7) приводит к превращениям V1: R8→C+R6+R7 и V2: C→C1+R2+R7.

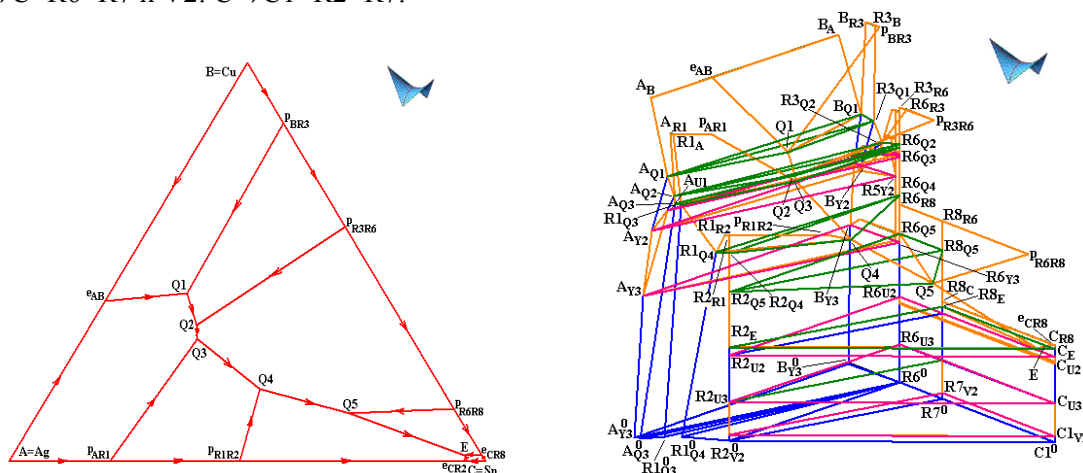


Рис. 1. Проекция ликвидуса и 3D схема моно- и невариантных состояний системы Ag-Cu-Sn

В диаграмме 8 пар ликвидус-солидус, 4 трансуса,  $14 \times 4 = 56$  симплексов,  $37 \times 3 = 111$  линейчатых поверхностей и 54 сольвуса, (33 вырождены на ребро призмы). Всего: 241 поверхность и 88 фазовых областей. 3D модель можно использовать для поиска ошибок Атласа в описании системы. Так, например, при 221°C изображена область L+C+R2 (рис. 2), которая не может существовать при этой температуре, так как задана интервалом 219.8-217.5 между тройной E и бинарной  $e_{CR2}$  эвтектиками.

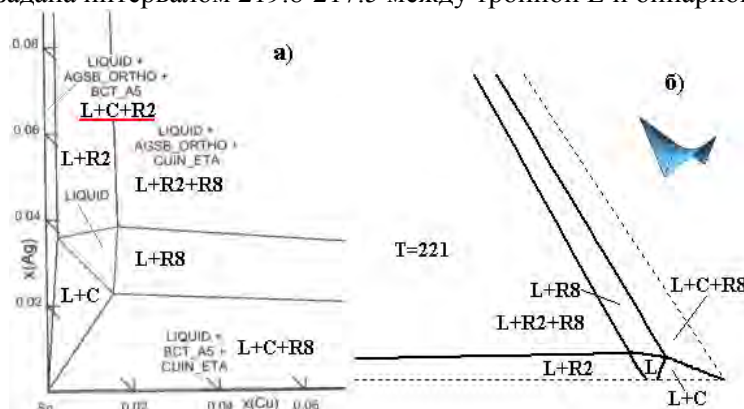


Рис. 2. Разрез 221°C Т-х-у диаграммы Атласа [4] (а) и модели (б)

Несмотря на то, что большинство данных (бинарные системы, таблица невариантных реакций, х-у и Т-х(Ag) проекции ликвидуса, изотермические разрезы) даны в мольных долях, все 5 изоплет Атласа приведены в массовых долях. Поэтому координаты базовых точек дополнительно переведены в массовые доли и построена дополнительная версия 3D модели, а уже ее изоплеты сравниваются с изоплетами Атласа. На трех изоплетах противоречий с модельными рисунками нет, а вот на разрезах S<sub>1</sub>-S<sub>2</sub> (рис. 3) и A-S<sub>3</sub> (рис. 4) они есть. Если подставить в уравнение отрезка S<sub>1</sub>-S<sub>2</sub> приведенные в Атласе

координаты точки E, то окажется, что эта изоплета проходит через точку E и поэтому не может пересекать фазовую область L+R2+R8, как это изображено на разрезе S<sub>1</sub>-S<sub>2</sub> Атласа (рис. 3). На изоплете A-S<sub>3</sub> (рис. 4) ошибочно обозначено соседство двух двухфазных областей L+R6 и L+R3, нарушающее правило о соприкасающихся пространствах состояния. На самом деле области L+R3 на разрезе не должно быть, а область L+R6 отделена от L+R8 трехфазной областью L+R6+R8.

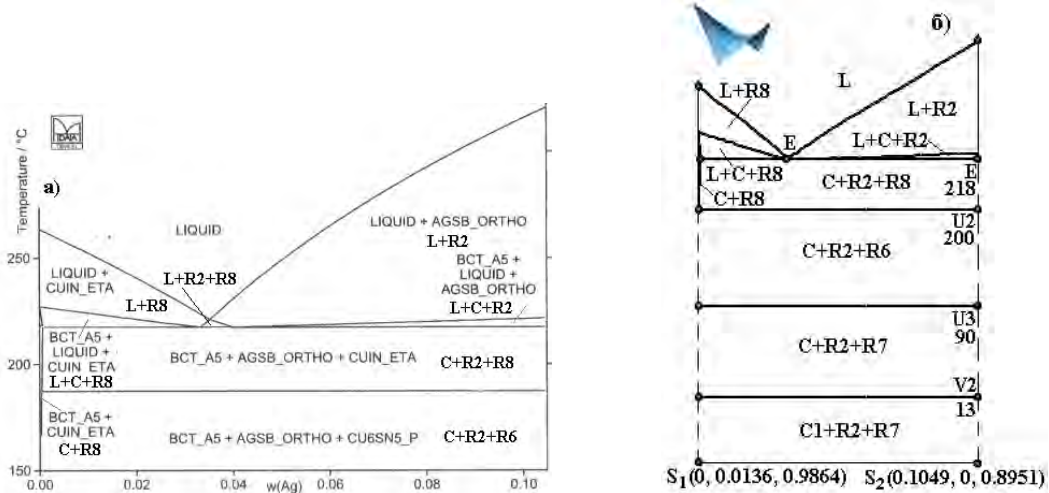


Рис. 3. Изоплета S<sub>1</sub>(0, 0.0136, 0.9864)-S<sub>2</sub>(0.1049, 0, 0.8951) T-x-у диаграммы Ag-Cu-Sn Атласа [4] (а) и 3D модели (б)

Между сечениями плоскостей Q4 и Q5 на изоплете A-S<sub>3</sub> появляется сечение неизвестной горизонтальной плоскости и примыкающих к ней необозначенных фазовых областей (рис. 4), тогда как между областями L+R2+R6 и L+R2+R8 есть только плоскость Q5.

На разрезе плоскостью A-S<sub>3</sub> также неверно обозначена область A+R3 (рис. 4). Вместо нее должна быть область A+R6, потому что она соседствует с L+A+R6, которая примыкает к плоскости Q3 реакции L+A→R1+R6, в которой не участвует R3.

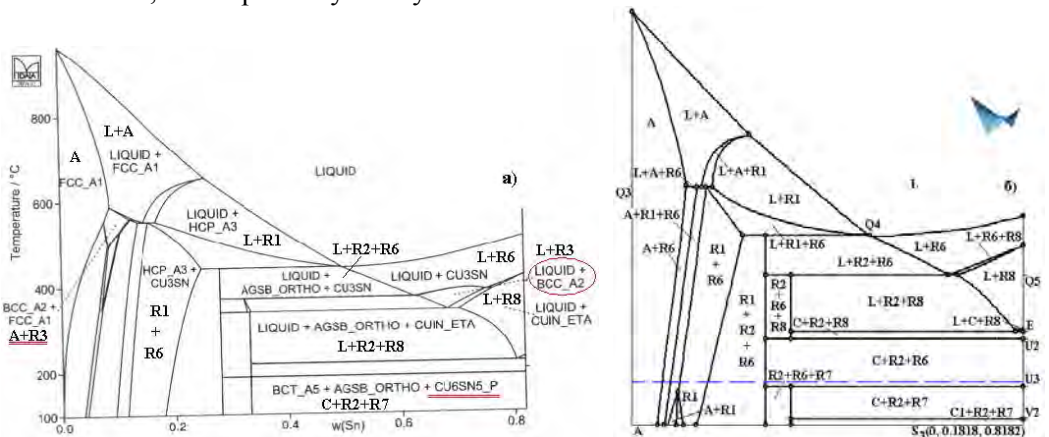


Рис. 4. Изоплета A-S<sub>3</sub>(0, 0.1818, 0.8182) Атласа (а) и модели (б)

Ниже области C+R2+R8 на изоплете A-S<sub>3</sub> Атласа сразу следует область C+R2+R7 (рис. 4), однако на трех других изоплетах, например, S<sub>1</sub>-S<sub>2</sub> (рис. 3), между областями C+R2+R8 и C+R2+R7 присутствует область C+R2+R6 (все области, естественно, разделяются сечениями плоскостей U2 и U3). Кроме того, изоплета A-S<sub>7</sub> обрывается при 100°C, а фазовое превращение U3, после которого появляется область C+R2+R7, происходит ниже 100°C (в 3D модели взята температура ~90°).

Таким образом, 3D модели обеспечивают единство всех элементов T-x-у диаграммы и поэтому являются необходимым инструментом для верной интерпретации экспериментального материала и корректного отображения результатов термодинамических расчетов.

#### Литература

1. Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering (compiled by A. Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa, J. Vrestal, A. Zemanova and J. Vizdal). Brno: KNIHAR, 2008. V. 1. 289 p.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.х.н., профессору Луцкы В.И. и д.ф.-м.н., доценту Воробьевой В.П.

## СХЕМЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ХУ-ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛАМИНА В АТОМ-АТОМНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Нилов Д.Ю.

Россия, Тверской государственный университет, smolyakov@inbox.ru

На примере ряда ХУ-замещенных метиламина  $Y_n X_l H_{2-l-n} N - CH_{3-k-m} X_k Y_m$  (где X= F, Cl, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OH,... - одновалентные заместители, а k, m, l, n - число соответствующих заместителей у атома углерода и азота соответственно) излагается способ построения аддитивных моделей расчета свойств изомеров замещения базисной структуры на основе подобия подграфов в графах ряда молекул и разложения треугольных чисел треугольника Паскаля [1]. Данная схема учитывает парные невалентные взаимодействия через один и через два атома по цепи молекулы ХУ-замещенного метиламина и позволяет различать структурные изомеры ряда молекул и получать числовые значения параметров для прогноза исследуемого свойства P в разных приближениях.

Попарные атом-атомные взаимодействия в метиламине и его ХУ-замещенных  $Y_n X_l H_{2-l-n} N - CH_{3-k-m} X_k Y_m$  разделяются на валентные  $\xi_{NC}, \xi_{CH}, \xi_{CX}, \xi_{NX}, \xi_{NH}, \xi_{CY}, \xi_{NY}$  и на невалентные взаимодействия соответственно через один углеродный атом  $\eta_{HN}^C, \eta_{XN}^C, \eta_{HN}^C, \eta_{HX}^C, \eta_{HY}^C, \eta_{XX}^C, \eta_{YY}^C, \eta_{XY}^C$ , невалентные взаимодействия через один атом азота  $\eta_{NC}^N, \eta_{XC}^N, \eta_{HN}^N, \eta_{HX}^N, \eta_{HY}^N, \eta_{XX}^N, \eta_{YY}^N, \eta_{XY}^N$ , невалентные взаимодействия через два скелетных атома.

Числа атом-атомных взаимодействий можно выразить в терминах чисел заместителей k, m, l, n у атома углерода и азота соответственно [2]. Так, для ХУ-замещенных метиламина с формулой  $Y_n X_l H_{2-l-n} N - CH_{3-k-m} X_k Y_m$  будем иметь:

$$\begin{aligned} \xi_{CH_0} &= 3 - k - m, & \xi_{NH_0} &= 2 - l - n, & \xi_{CX_0} &= k, & \xi_{NX_0} &= l, & \xi_{CX_0} &= k, & \xi_{NY_0} &= n, \\ \eta_{HH_1}^C &= 1/2 \cdot (3 - k - m) \cdot (2 - k - m), & \eta_{HH_1}^N &= 1/2 \cdot (2 - l - n) \cdot (1 - l - n), & \eta_{HX_1}^C &= (3 - k - m) \cdot k, \\ \eta_{HX_1}^N &= (2 - l - n) \cdot l, & \eta_{HY_1}^C &= (3 - k - m) \cdot m, & \eta_{HY_1}^N &= (2 - l - n) \cdot n, & \eta_{XX_1}^C &= 1/2 \cdot k \cdot (k - 1), \\ \eta_{XX_1}^N &= 1/2 \cdot l \cdot (l - 1), & \eta_{XY_1}^C &= k \cdot m, & \eta_{XY_1}^N &= l \cdot n, & \eta_{YY_1}^C &= 1/2 \cdot m \cdot (m - 1), & \eta_{YY_1}^N &= 1/2 \cdot n \cdot (n - 1), \\ \zeta_{HH_2}^{CN} &= (3 - k - m) \cdot (2 - l - n), & \zeta_{HX_2}^{CN} &= (3 - k - m) \cdot l, & \zeta_{XH_2}^{CN} &= k \cdot (2 - l - n), & \zeta_{HY_2}^{CN} &= (3 - k - m) \cdot n, \\ \zeta_{YH_2}^{CN} &= m \cdot (2 - l - n), & \zeta_{XX_2}^{CN} &= k \cdot l, & \zeta_{XY_2}^{CN} &= k \cdot n, & \zeta_{YX_2}^{CN} &= m \cdot l, & \zeta_{YY_2}^{CN} &= m \cdot n. \end{aligned} \quad (1)$$

1. Простые схемы игнорируют взаимное влияние между несвязанными атомами. Предполагается, что свойство P записывается как сумма связей, различающихся только по химической индивидуальности связанных атомов и кратности связей. Запишем свойство P ряда ХУ-замещенных метиламина как сумму парциальных свойств, приходящихся на связи

$$P_{Y_n X_l H_{2-l-n} N - CH_{3-k-m} X_k Y_m} = n_{NC_0} \xi_{NC_0} + n_{NH_0} \xi_{SiH_0} + \dots + n_{NY_0} \xi_{NY_0} \quad (2)$$

Раскрывая скобки в (1) и группируя члены при учете (2), для  $Y_n X_l H_{2-l-n} N - CH_{3-k-m} X_k Y_m$  получим схему по связям.

$$P_{Y_n X_l H_{2-l-n} N - CH_{3-k-m} X_k Y_m} = a_0 p_0 + k p_1 + l p_2 + m p_3 + n p_4 \quad (3)$$

Здесь  $a_0, k, l, m, n$  - числа параметров схемы (3), а  $p_0, p_1, p_2, p_3, p_4$  - параметры схемы, определяемые по опытным данным для свойства P ХУ-замещенных метиламина. Формула (3) содержит 5 параметров и может быть использована для приближенного прогноза свойства P ХУ-замещенных метиламина.

2. В первом приближении учитывается взаимное влияние несвязанных атомов, удаленных не далее чем через один атом по цепи молекулы. Запишем свойство P ряда ХУ-замещенных метиламина как сумму парциальных свойств, приходящихся на связи и отдельные попарные взаимодействия атомов не далее чем через один атом в молекуле ХУ-замещенном метиламина:

$$P_{Y_n X_l H_{2-l-n} N - CH_{3-k-m} X_k Y_m} = n_{NC_0} \xi_{NC_0} + n_{NH_0} \xi_{SiH_0} + \dots + n_{NY_0} \xi_{NY_0} + n_{HH}^C \eta_{HH}^C + n_{HH}^N \eta_{HH}^N + n_{HN}^C \eta_{HN}^C + \dots + n_{HY}^N \eta_{HY}^N. \quad (4)$$

Раскрывая скобки в (1) и группируя члены при учете (4), для  $Y_nX_lH_{2-l-n}N-CH_{3-k-m}X_kY_m$  получим схему в первом приближении :

$$P_{Y_nX_lH_{2-l-n}N-CH_{3-k-m}X_kY_m} = a_0p_0 + kp_1 + lp_2 + mp_3 + np_4 + k^2p_5 + l^2p_6 + m^2p_7 + n^2p_8 + kmp_9 + \ln p_{10} \quad (5)$$

Здесь  $a_0, k, l, \dots, m^2, n^2, km, \ln$  - числа параметров схемы (5), а  $p_0, p_1, \dots, p_7, p_8, p_9, p_{10}$  - параметры схемы, определяемые по опытным данным для свойства  $P$  XY-замещенных метиламина. Параметрами схемы (5) учитываются валентные  $\xi$ -взаимодействия атомов и невалентные  $\eta$ -взаимодействия атомов через один атом в X-замещенном метиламина. Формула (5) содержит 11 параметров и может использоваться как рабочая.

3. Запишем свойство  $P$  ряда XY-замещенных метиламина как сумму парциальных свойств, приходящихся на связи и отдельные попарные (атом-атомные) взаимодействия атомов через один атом и через два атома соответственно в молекуле:

$$P_{Y_nX_lH_{2-l-n}N-CH_{3-k-m}X_kY_m} = n_{NC_0}\xi_{NC_0} + n_{NH_0}\xi_{SiH_0} + \dots + n_{NY_0}\xi_{NY_0} + n_{HH}^C\eta_{HH}^C + n_{HH}^N\eta_{HH}^N + n_{HN}^C\eta_{HN}^C + \dots + n_{HY}^N\eta_{HY}^N + n_{HH}^{CN}\zeta_{HH}^{CN} + n_{HX}^{CN}\zeta_{HX}^{CN} + \dots + n_{YX}^{CN}\zeta_{YX}^{CN} + n_{YY}^{CN}\zeta_{YY}^{CN} \quad (6)$$

Раскрывая скобки в (1) и группируя члены при учете (6), для  $Y_nX_lH_{2-l-n}N-CH_{3-k-m}X_kY_m$  получим схему во втором приближении (без учета поворотной изомерии и энантиомерии):

$$P_{Y_nX_lH_{2-l-n}N-CH_{3-k-m}X_kY_m} = a_0p_0 + kp_1 + lp_2 + mp_3 + np_4 + k^2p_5 + l^2p_6 + m^2p_7 + n^2p_8 + kmp_9 + \ln p_{10} + klp_{11} + knp_{12} + lmp_{13} + mnp_{14}, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} p_0 &= \xi_{NC} + 3\xi_{CH} + 3\xi_{NH} + 3\eta_{HN}^C + 3\eta_{HC}^N + 3\eta_{HH}^C + 9\zeta_{HH} + 3\eta_{HH}^N, \\ p_1 &= -\xi_{CH} + \xi_{CX} - \eta_{HN}^C + \eta_{XC}^N - 5/2\eta_{HH}^C - 3\zeta_{HH} + 3\eta_{HX}^C + 3\zeta_{XH}^{CN} - 1/2\eta_{XX}^C, \\ p_2 &= -\xi_{NH} + \xi_{NX} - \eta_{HC}^N + \eta_{CX}^N - 5/2\eta_{HH}^N - 3\zeta_{HH} + 3\zeta_{HX}^{CN} + 3\eta_{HX}^N - 1/2\eta_{XX}^N, \\ p_3 &= -\xi_{CH} + \xi_{CY} - \eta_{HN}^C + \eta_{NY}^C - 5/2\eta_{HH}^C - 3\zeta_{HH} + 3\zeta_{YH}^{CN} + 3\eta_{HY}^C - 1/2\eta_{YY}^C, \\ p_4 &= -\xi_{SiH} + \xi_{SiY} - \eta_{HC}^N + \eta_{CY}^N - 5/2\eta_{HH}^N - 3\zeta_{HH} + 3\zeta_{HY}^{CN} + 3\eta_{HY}^N - 1/2\eta_{YY}^N, \\ p_5 &= -\eta_{HX}^C + 1/2\eta_{HH}^C + 1/2\eta_{XX}^C, \quad p_6 = -\eta_{HX}^N + 1/2\eta_{HH}^N + 1/2\eta_{XX}^N, \\ p_7 &= -\eta_{HY}^C + 1/2\eta_{HH}^C + 1/2\eta_{YY}^C, \quad p_8 = -\eta_{HY}^N + 1/2\eta_{HH}^N + 1/2\eta_{YY}^N, \\ p_9 &= \eta_{HH}^C - \eta_{HX}^C - \eta_{HY}^C + \eta_{XY}^C, \quad p_{10} = \eta_{HH}^N - \eta_{HX}^N - \eta_{HY}^N + \eta_{XY}^N, \\ p_{11} &= \zeta_{HH}^{CN} - \zeta_{HX}^{CN} - \zeta_{XH}^{CN} + \zeta_{XX}^{CN}, \quad p_{12} = \zeta_{HH}^{CN} - \zeta_{XH}^{CN} - \zeta_{HY}^{CN} + \zeta_{XY}^{CN}, \\ p_{13} &= \zeta_{HH}^{CN} - \zeta_{HX}^{CN} - \zeta_{YH}^{CN} + \zeta_{YX}^{CN}, \quad p_{14} = \zeta_{HH}^{CN} - \zeta_{HY}^{CN} - \zeta_{YH}^{CN} + \zeta_{YY}^{CN}. \end{aligned} \quad (8)$$

- эмпирические параметры, выражающиеся через валентные и парные невалентные взаимодействия атомов, а  $a_0, k, l, \dots, k^2, \dots, n^2, km, \ln, \dots, mn$  - коэффициенты схемы.

Формула (7) является рабочей. Она содержит 15 параметров, выражающихся, согласно (8), через вклады атомов и взаимодействий несвязанных атомов через один атом и через два атома в  $Y_nX_lH_{2-l-n}N-CH_{3-k-m}X_kY_m$ . Необходимые параметры формулы (7) для расчета свойства  $P$  XY-замещенных метиламина определяются через экспериментальные данные.

Аналогичным образом можно учесть тройные невалентные взаимодействия через один скелетный атом по цепи молекулы и кратные (тройные) невалентные взаимодействия «атом-пара» через два атома по цепи молекулы  $Y_nX_lH_{2-l-n}N-CH_{3-k-m}X_kY_m$  и т. п. [1, 2].

Изложенные представления необходимы при формировании гомологических рядов новых структур и построении математических моделей для аппроксимации их физико-химических свойств.

При построении аддитивных схем на основе чисел треугольника Паскаля произвол в выборе параметров отсутствует.

Научный руководитель работы – Смоляков В.М.

Список литературы.



1. Смоляков В.М. // Расчетные методы в физической химии: Межвузовский тематический сборник научных трудов / КГУ. – Калинин, 1988. с 39 – 68.
2. Д.Ю. Нилов, В.М. Смоляков. Построение графовых моделей расчета свойств изомеров замещения базисных структур на основе аддитивности энергетических вкладов. Журнал физической химии. 2012, том 86, № 5, с. 819–825.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГРАНИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНО-КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Пальков Р.С.

*Россия, филиал ФГУП «НПЦАП им. академика Н.А. Пилюгина» «ПО-«Копнус», romankzcs@list.ru*

В работе методом граничных элементов (МГЭ) определяются механические характеристики будущего нанокompозита по свойствам, входящим в его состав компонентов. Рассматривается модель гексагональной области с кремниевыми включениями в матрицу из алюминия. Исследуются случаи, в которых включения имеют широкий диапазон концентрации. МГЭ позволяет точно вычислять эффективные упругие свойства нанокompозитных материалов. Для определения соотношений между заданными деформациями и соответствующими средними значениями напряжений необходимо решить две краевые задачи для упругого включения, описанные ниже. МГЭ идеально подходит для этого, так как вся информация относительно эффективных свойств доступна на границе упругой области. Цель данной работы разработать методику вычисления эффективных механических свойств нанокompозитных материалов с использованием МГЭ.

На рисунке 1 показана единичная ячейка гексагональной структуры. Единичная ячейка это прямоугольник с размерами  $2a \times 2b$  с  $b = \sqrt{3}a$ . Две четверти круглых упругих включений радиуса  $R$  показаны на рисунке штриховкой.

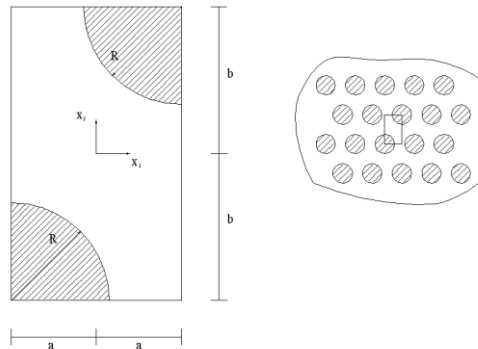


Рис. 1 - Единичная ячейка гексагональной структуры

Для композиционной задачи гранично-элементное уравнение составляется вдоль внешней границы матрицы, внешней границы волокон и поверхности стыковки матрицы - волокно. Непрерывность смещений и усилий накладывается на всей поверхности сопряжения матрицы – волокно.

Двухмерный объёмный модуль и модуль сдвига были вычислены после решения двух фундаментальных краевых задач с предписанными средними напряжениями и деформациями.

Пусть в первой задаче  $u_1=0, u_2=y$ . Следовательно

$$\varepsilon_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x} = 0; \quad \varepsilon_{12} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_2}{\partial x} \right) = 0; \quad \varepsilon_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial y} = 1.$$

Поэтому  $\varepsilon_{11}=0, \varepsilon_{22}=1, \varepsilon_{12}=0$  и  $\sigma_{12}=0$ , где средние по области деформации и напряжения определяются согласно выражениям

В задаче 2 положим  $u_1=y, u_2=0$ . Тогда,

$$\varepsilon_{11} = 0, \quad \varepsilon_{22} = 0, \quad \bar{\varepsilon}_{12} = 1/2, \quad \sigma_{12} = 2G \cdot \frac{1}{2} = G_e.$$

Для первой задачи имеем следующие краевые условия:

$$u_2(x_1, b)/b = -u_2(x_1, -b)/b = 1, \quad u_1(-a, x_2) = u_1(a, x_2) = 0, \\ \sigma_{12}(x_1, b) = \sigma_{12}(x_1, -b) = \sigma_{12}(-a, x_2) = \sigma_{12}(a, x_2) = 0.$$



Используя уравнения равновесия в напряжениях и теорему о дивергенции, можно показать, что среднее напряжение  $\bar{\sigma}_{22}$  может быть выражено как:

$$\bar{\sigma}_{22} = \frac{1}{2a} \int_{-a}^a \sigma_{22}(x_1, b) dx_1.$$

Таким образом, разность между эффективной объёмной жесткостью и модулем сдвига

$$k_e + G_e = \bar{\sigma}_{22}.$$

Для второй задачи граничные условия имеют вид:

$$u_1(x_1, b)/b = -u_1(x_1, -b)/b = 1, u_2(-a, x_2) = u_2(a, x_2) = 0,$$

$$\sigma_{22}(x_1, b) = \sigma_{22}(x_1, -b) = \sigma_{11}(-a, x_2) = \sigma_{11}(a, x_2) = 0.$$

Средние напряжения сдвига могут быть выражены при помощи граничного интеграла

$$\bar{\sigma}_{12} = \frac{1}{2a} \int_{-a}^a \sigma_{12}(x_1, b) dx_1.$$

Следовательно:

$$G_e = \bar{\sigma}_{12}.$$

По данному алгоритму была составлена программа и проведены математическое моделирование и расчеты. Результаты обрабатывались в программе MATLAB. В таблице 1 представлены результаты для различных концентраций включения  $0 \leq \phi_2 \leq 0.85$ .

Таблица 1 результаты вычислений эффективных упругих модулей

$\phi_2$	$E_e/E_1$	$G_e/G_1$	$k_e/k_1$	$\nu_e$
0.1	1.03902	1.04701	1.01482	0.50359
0.2	1.07820	1.09819	1.02019	0.48759
0.3	1.12000	1.15219	1.03017	0.47286
0.4	1.16588	1.21026	1.04599	0.45958
0.5	1.21146	1.26915	1.06079	0.44628
0.6	1.26254	1.33899	1.07138	0.41864
0.7	1.31486	1.40724	1.09102	0.41568
0.8	1.36812	1.48351	1.10060	0.3973
0.85	1.39376	1.52195	1.10333	0.38753

Из данных, приведенных в таблице видно, что при увеличении концентрации происходит увеличение эффективных механических свойств (модуль упругости, модуль сдвига, объемный модуль)  $E_e/E_1$ ,  $G_e/G_1$ ,  $k_e/k_1$ , в то время как значение  $\nu_e$  снижается. Также было проведено исследование с включениями эллипсоидальной, волнистой, кольцевой форм. Можно сделать вывод, что от формы включения эффективные упругие модули ( $E_e/E_1$ ,  $G_e/G_1$ ,  $k_e/k_1$ ) практически не зависят. Главным фактором изменения упругих модулей является концентрация включения.

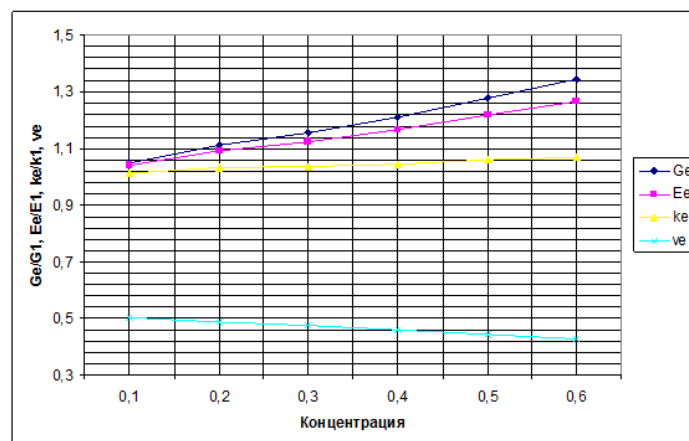


Рис. 2 - График зависимости  $G_e/G_1$ ,  $E_e/E_1$ ,  $k_e/k_1$ ,  $\nu_e$  от концентрации включения

На приведенном графике (рис. 2) видно, как изменяются эффективные упругие модули ( $E_e/E_1$ ,  $G_e/G_1$ ,  $k_e/k_1$ ,  $\nu_e$ ) композиционного материала, состоящего из гексагональных структур включений круглой формы, внедренных в матрицу.

Выражение благодарности. Выражаю благодарность научному руководителю доктору физ. мат. наук, профессору Павлову С.П за постановку задачи, постоянное внимание к работе и обсуждению результатов.

## ОРТОРЕКУРСИВНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ПО СИСТЕМАМ ВЛОЖЕННЫХ ПОДПРОСТРАНСТВ Паунов А.К.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, paunov\_ak@mail.ru*

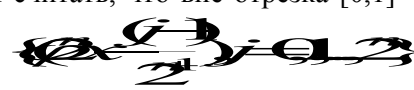
Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) в настоящее время стала доминирующим методом элементного анализа и широко используется для анализа различных химических соединений. Метод менее подвержен помехам, чем любой другой спектрометрический метод. Все влияния, которые имеют место, можно разделить на три группы: спектральные наложения, рассеянный свет и матричные помехи. Спектральные помехи и влияние рассеянного света связаны со спектрометром, в то время как матричные помехи более тесно связаны с введением пробы и источником возбуждения системы. Из различных типов помех лучше всего известны и понятны спектральные помехи. Часто они устраняются просто увеличением разрешения спектрометра или сменой спектральной линии. Расширяется использование голографических решеток, которые обладают меньшим светорассеянием. Часть помех можно избежать или уменьшить, если подобрать матричный состав стандартных образцов, идентичный основе проб. На фоне сложных матриц особенно затруднено определение элементов вблизи пределов их обнаружения. Это обусловлено и временным дрейфом фона, и сложной формой фона в области аналитической линии, и слабой интенсивностью сигналов. Увеличение времени интегрирования снижает пределы обнаружения, но не решает проблему влияния матричного эффекта. Это в первую очередь искривление градуировочных графиков вследствие заметного уменьшения аналитических сигналов ряда элементов вблизи пределов их обнаружения и, следовательно, ухудшение метрологических характеристик определения элементов.

Для решения данных проблем при нахождении значений функции концентрации в зависимости от интенсивности излучения предлагается использование метода орторекурсивных разложений (ОРР). Данный метод позволяет решать классическую задачу анализа, а именно разлагать фиксированный элемент Гильбертова пространства по базису этого пространства или другой системе элементов, в линейной оболочке которой лежит раскладываемый элемент. Для ортогонального базиса решение поставленной задачи связано с рядами Фурье, исследование которых было начато в работах Бернулли, Эйлера, Фурье и является актуальным в настоящее время. Однако методология рядов Фурье в случае неортогональной системы оказывается неприменимой. Один из подходов к решению этой задачи основан на орторекурсивных разложениях, которые были предложены Т.П.Лукашенко в 1999 году [1]. Данные разложения являются естественным обобщением рядов Фурье и обладают рядом свойств ортогональных разложений.

Введем определение орторекурсивных разложений [1]. Пусть  $H$  - Гильбертово пространство,  $\{e_n\}_{n=1}^{\infty}$  принадлежит  $H \setminus \{0\}$ . Для произвольного элемента  $f$  из  $H$  положим  $r_0(f) = f$ ; если уже определен  $r_n(f)$ , то положим  $f_{r_{n+1}} = \frac{(r_n(f), e_{r_{n+1}})}{(e_{r_{n+1}}, e_{r_{n+1}})} e_{r_{n+1}}$ ,  $r_{n+1} = r_n - f_{r_{n+1}}$ . Ряд  $\sum_{n=1}^{\infty} f_n e_n$  называется орторекурсивным разложением элемента  $f$  по системе  $\{e_n\}_{n=1}^{\infty}$ .

Для орторекурсивных разложений так же как и для рядов Фурье остаются верны неравенство Бесселя и равенство Парсеваля [1]. Одним из преимуществ данных разложений является отсутствие необходимости ортогонализации системы перед разложением по ней, что иногда невозможно сделать с нужной точностью [2].

Довольно часто орторекурсивные разложения выгодно рассматривать по переполненным системам для избежания ошибок в вычислениях. В качестве примера такой системы можно рассмотреть систему Фабера-Шаудера со сдвигами [3].

Пусть  $H=L^2[0,1]$ . Положим  $\varphi(x)$  равной  $2x$  на отрезке  $[0,1/2]$ ,  $2-2x$  на отрезке  $[1/2, 1]$  (эта функция является порождающей для системы Фабера-Шаудера. Будем считать, что вне отрезка  $[0,1]$  функция  $\varphi(x)$  равна нулю. Будем рассматривать пачки функций вида 

(порядок в каждой пачке может быть разным, например, есть два естественных способа: подряд, и когда сначала идут функции, соответствующие четным  $j$ , а затем соответствующие нечетным или можно рассматривать жадные разложения по пачкам). На самом деле  $n$ -я пачка является базисом в пространстве ломаных с вершинами в точках вида  $\frac{k}{2^{n+1}}$ . Для данной системы справедлив следующий результат о сходимости ОРР.

**Теорема 1**

Для любой функции  $f$  из  $L^2[0,1]$  ее орторекурсивное разложение по системе, состоящей из подпоследовательности пачек, упорядоченных произвольным способом, сходится к  $f$  в метрике  $L^2$ .

В случае, когда если раскладываемая функция непрерывна, имеет место усиление теоремы, а именно присутствует сходимость в метрике непрерывных функций.

Орторекурсивное разложение по данной системе выдерживает любое конечное число ошибок, допущенных при вычислении коэффициентов. Системы, обладающие таким свойством, также выдерживают бесконечные количества относительных и абсолютных ошибок из некоторых классов (результат В.В. Галатенко)[2].

Как уже было сказано, бывает удобно рассматривать орторекурсивные разложения по базисам систем вложенных подпространств. В качестве более общего результата для данных систем выступает следующая теорема.

**Теорема 2**

Пусть  $\{H_i\}_{i=1}^\infty$  - последовательность вложенных конечномерных Гильбертовых пространств;  $H = \bigcup_{i=1}^\infty H_i$ ;  $\{e_j^i\}_{j=1}^{d_i}$  - базис в  $H_i$ , где  $d_i = \dim H_i$ ;  $H^i$  - матрица Грама для  $H_i$  и базиса

$\{e_j^i\}_{j=1}^{d_i}$ ;  $c_i = \max_{j=1, \dots, d_i} \sum_{k=1}^{d_i-1} |(e_k^i, e_j^i)| - 1$ . Тогда если существует константа  $C$  и возрастающая

последовательность натуральных чисел  $l_k$ , такая что  $c_{l_k} < C < 1/2$ , то  $\forall f \in H$  ОРР<sub>f</sub> по системе  $\{\{e_j^i\}_{j=1}^{d_i}\}_{i=1}^\infty$  сходится к  $f$  по норме в  $H$ .

Данная теорема позволяет проводить орторекурсивные разложения для систем, не удовлетворяющим ранее полученным достаточным условиям сходимости.

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

Список литературы

1. Лукашенко Т. П. О свойствах орторекурсивных разложений по неортогональным системам. Вестник МГУ. Сер.1. Матем., мех. 2001, №1, с.51-53.
2. Кашин Б.С., Саакян А.А. Ортогональные ряды Изд.2, доп. М.: Изд-во АФЦ, 1999, с.127.
3. Лукашенко Т.П. Об орторекурсивных разложениях по системе Фабера- Шаудера. Тезисы докладов 10-й Саратовской зимней школы. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2000, с.168.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭДС В ГЕТЕРОГЕННОЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СМЕСИ Zn-S**

**Петров Е.В.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетике и проблем материаловедения РАН, petrow-ewgeni@mail.ru*

В исследованиях процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза основное внимание уделяется механизму и закономерностям горения. В работе [1] авторами были обнаружены и

описаны электрические явления, возникающие в волне горения и имеющие электрохимическую природу в системах, как с твердофазным, так и с жидкофазным механизмом взаимодействия реагентов.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что в процессе горения гетерогенного экзотермического состава Zn-S, регистрируется импульсная ЭДС различной амплитуды.

Целью работы является исследование возникновения электрического тока в процессе распространения волны горения в гетерогенной экзотермической смеси Zn-S.

При проведении экспериментов использовались цилиндрические образцы (3) диаметром  $d=2$  мм и высотой  $h=3$  мм с осевым отверстием диаметров  $d=0,25$  мм, которые прессовались из стехиометрической смеси Zn-S до плотности  $2,3 \text{ г/см}^3$ . Схема эксперимента была следующей. Образец подвешивался на вольфрамовой проволоке диаметром 100 мкм, которая является первым электродом (4). Другой электрод (5) из такой же проволоки подводился к поверхности образца. Для измерения температуры горения к поверхности образца устанавливалась термопара (6) из сплава ВР5/ВР20 толщиной 20 мкм, сваренная точечной сваркой из прокатанных в вальцах проволок диаметром 50 мкм. Для воспламенения образца использовалась лента (2), прокатанная из смеси Ti+W, которая помещалась под образец на расстоянии 0,5-1 мм. Устройство, закрепленное на затворе, помещалось в реактор, в который после откачки воздуха до 0,1 атм, напускался аргон до заданного давления. Лента инициировалась вольфрамовой проволокой (1) и по инициирующей ленте распространялась плоская волна горения, от тепла которой воспламенялся исследуемый образец. Сигналы от электродов и термопары с помощью программы ZetLab записывались на компьютер.

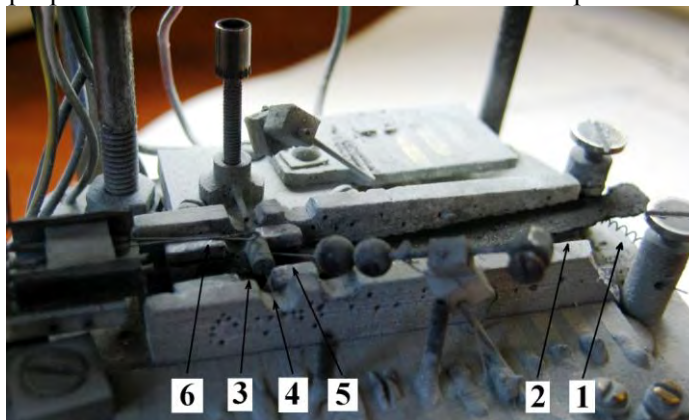


Схема эксперимента.

1 – поджигающая проволока; 2 – прокатанная лента; 3 – образец; 4 – первый электрод; 5 – второй электрод; 6 – термопара.

Получено стабильное горение исследуемых образцов. Установлено, что в процессе горения смеси Zn-S в аргоне наблюдается электрический сигнал, который имеет колебательный характер.

При дальнейших экспериментах планируется исследовать зависимость электрического сигнала, возникающего при горении гетерогенной смеси Zn-S от недостатка или переизбытка серы в смеси, а также от плотности исследуемых образцов.

Литература:

1. Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Нерсесян М.Д., Мержанов А.Г. Электрохимические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Доклады Академии Наук, 1996. Т.351. №.6. с. 780-782.

Автор выражает благодарность в помощи подготовки экспериментов и обсуждении полученных результатов с.н.с. Полетаеву А.В., в.н.с. Вадченко С.Г.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 11-08-00676-а

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТЕЛЛУРИТНОГО СТЕКЛА

Плехович А.Д.

Россия, ФБГОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,  
plehovich@gmail.com

Наиболее общее определение коэффициента теплопроводности  $\lambda$ , следующее из взаимосвязи потока энтальпии с градиентом ее объемной плотности, имеет вид

$$\lambda = D \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H}{V} \right)_P = D \frac{(C_p - \alpha H)}{V}. \quad (1)$$

При квазичастичной (фононной) трактовке переноса тепла в диэлектрических материалах [1], кроме коэффициента диффузии фононов  $D$  выражение (1) включает в себя изобарную теплоемкость  $C_p$ , определяемую по ней энтальпию нагревания и  $H$ , а также мольный объем  $V$  и связанный с ним коэффициент термического расширения  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ . Упрощенный вариант, не учитывающий температурную зависимость ( $\alpha = 0$ ) мольного объема, сводит формулу (1) к более известной [2] из кинетической теории газов:  $\lambda = D \rho \frac{C_p}{M} = D \rho c_p$ , где  $\rho = \frac{M}{V}$  – плотность,  $M$  – мольная масса.

Фундаментальное соотношение  $D = \frac{1}{3} cl$  выражает коэффициент диффузии фононов через скорость звука  $c$  и длину свободного пробега  $l$ . Для  $l$  использовано выражение  $l = \frac{1}{1/l_0 + \tilde{\nu}/c}$ , где параметр  $l_0$  ограничивает длину свободного пробега либо размерами образца, либо расстоянием между рассеивающими примесными центрами. Для частоты соударений фононов использовано выражение  $\tilde{\nu} = \gamma k_B T / h$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $h$  – постоянная Планка,  $\gamma$  – свободный параметр.

Приведенные ниже известные термодинамические соотношения, определяющие скорость звука  $c = \sqrt{\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S}$ , при использовании представленных в докладе зависимостей  $C_p$ ,  $H$ ,  $V$  от температуры и давления дают искомую температурную зависимость теплопроводности (1).

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S = - \frac{M}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = - \frac{\rho}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

Измерение теплопроводности стекла  $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$  в интервале температур от 430 К до 600 К (рис.) выполнено методом ДСК, идея которого предложена Хаквортом и Ван-Райеном [3].

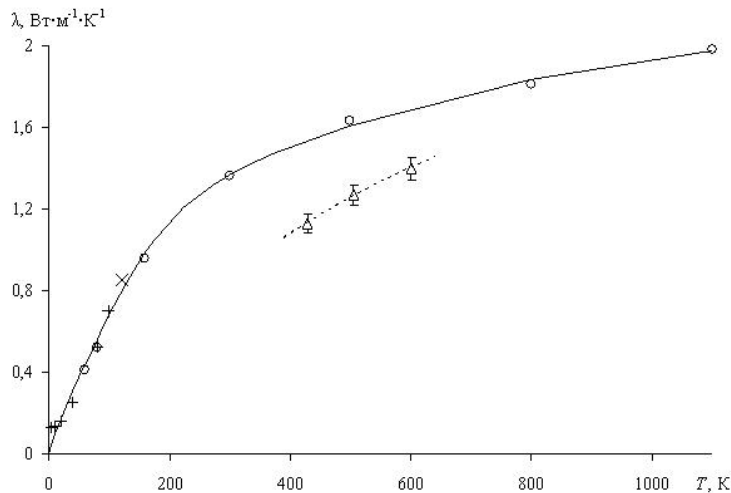


Рис.1. Измеренные значения теплопроводности для стекла  $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$  (треугольники и аппроксимирующая их линия) в сопоставлении с литературными данными коэффициента теплопроводности кварцевого стекла [4,5].

Развитая методика, кроме обработки полученных экспериментальных данных позволила экстраполировать теплопроводность за границы исследованного интервала температур.

Литература:

1. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. - 286 с.
2. Kittel С., Kroemer Н. Thermal Physics. – San Francisco: W.H. Freeman, 1980. P. 389.
3. Hakvoort G., Van Reijen L.L. Measurement of the thermal conductivity of solid substances by DSC in: Thermochemica Acta, - Amsterdam : Elsevier, Vol. 93 (1985), p. 317-320.
4. Физические величины: Справочник/ Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; Под. Ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е.З. – М.; Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
5. Сергеев О.А., Шашков А.Г., Уманский А.С.// Инженерно-физический журнал. 1982. Т. 43, № 6. С. 960-970.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Кутыну. А.М. (ИХВВ РАН).

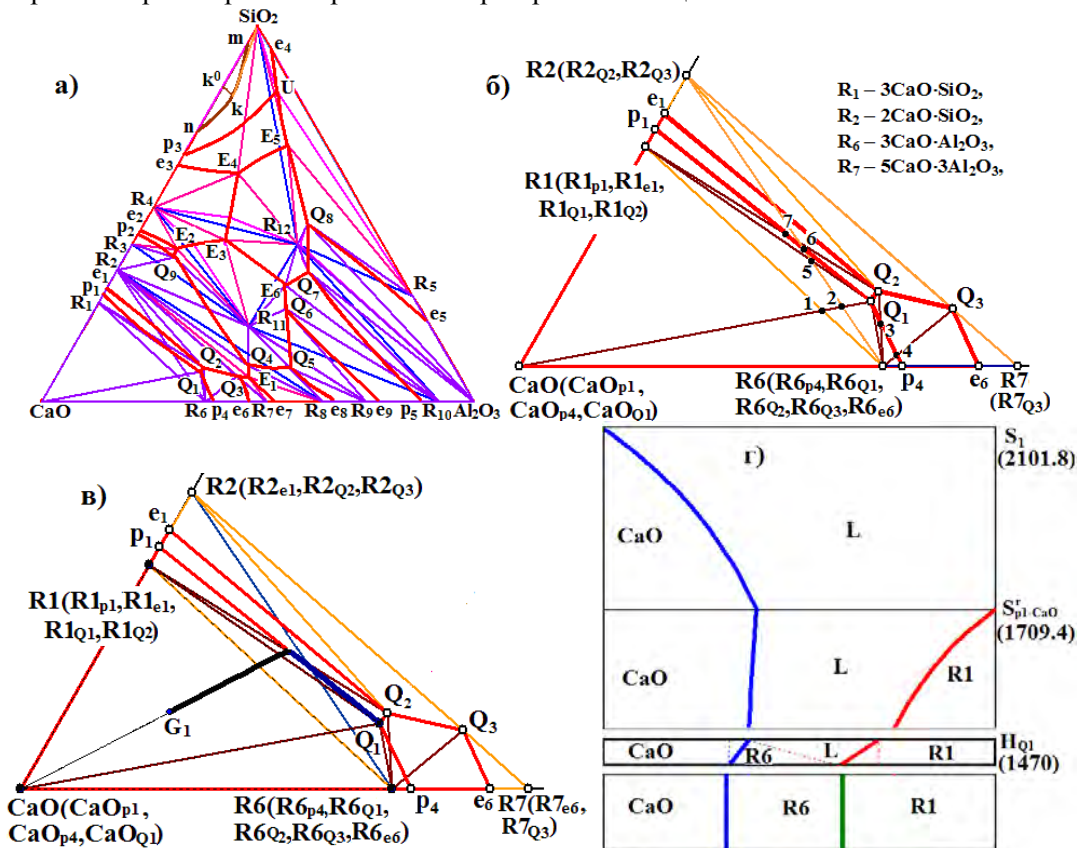
### 3D МОДЕЛИ Т-х-у ДИАГРАММ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ С МАТЕРИАЛЬНЫМИ БАЛАНСАМИ Савинов В.В.

Россия, Институт физического материаловедения СО РАН, vluts@pres.bscnet.ru

Ресурс нагревательных элементов из дисилицида молибдена-вольфрама (Mo,W)Si<sub>2</sub>, покрытого глазурью SiO<sub>2</sub> для устойчивости к окислителям, при термоциклировании невелик, так как вследствие различия в КТР (SiO<sub>2</sub> - 0,54·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, MoSi<sub>2</sub> - 8,3·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) покрытие быстро разрушается. При замене SiO<sub>2</sub> на MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> прочность покрытия растет как за счет увеличения КТР (5·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), так и за счет проникновения при жидкофазном спекании вглубь дисилицида [1-2]. Для усовершенствования подобных технологий создаются 3D модели фазовых диаграмм тройных систем [3-6].

#### Компьютерная модель системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Кальциевая система сложнее магниевой, но изучена она более детально. Только в ней проанализированы траектории ~10 расплавов при кристаллизации.



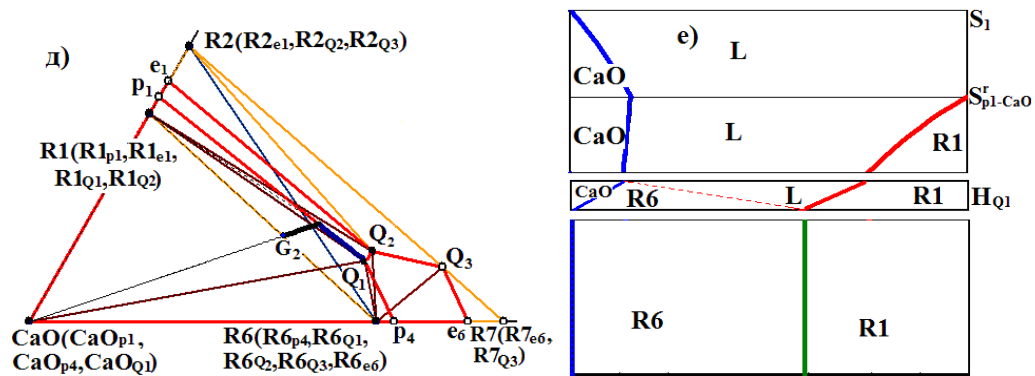


Рис. 1. XY проекция Т-х-у диаграммы (а) и ее фрагмент (б), пути кристаллизации и матбалансы расплавов  $G_1$  (в-г),  $G_2$  (д-е)

В диаграмме 33 двухфазные области (17 - с расплавом и 16 - без) и 46 трехфазных областей (31 - с расплавом и 15 - без). Треугольник составов делится на поля, различающиеся этапами кристаллизации: 117 двух-, 163 одно- и 45 нульмерных полей (рис. 1,а). Так, поле ликвидуса  $S_1(\text{CaO}p_1Q_1p_4)$  разбивается на 12 двух-, 20 одно- и 7 нульмерных полей (рис. 1,б).

Расплав  $G_1$  в поле  $\text{CaO-R1-1}$  в пределах  $\Delta R_1R_6\text{CaO}$  (рис.1,в) при прохождении области  $L+\text{CaO}$  изменяется по линии  $\text{CaO-G}_1$  до кривой ликвидуса  $p_1Q_1$ . Далее он попадает в область  $L+\text{CaO}+\text{R1}$  и перемещается вдоль линии моновариантного равновесия  $p_1Q_1$ . Реакция  $L(Q_1)+\text{CaO} \rightarrow \text{R}_1+\text{R}_6$  заканчивается с недостатком расплава на горизонтальном комплексе  $R_1Q_1R_6\text{CaO}$  при температуре  $Q_1$ , ниже которого остаются кристаллы  $\text{CaO}$ ,  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_6$ . Этапы кристаллизации подтверждаются матбалансами (рис. 1,г). Центр масс  $G_1$  пересекает поверхность ликвидуса  $S_1$  при  $2101.8^\circ$  и попадает в область  $L+\text{CaO}$ , где происходит уменьшение доли фазы  $L$  и нарастание доли  $\text{CaO}$ . При  $1709.4^\circ$  точка  $G_1$  достигает линейчатой поверхности  $S'_{p_1-\text{CaO}}$  и переходит в область  $L+\text{CaO}+\text{R1}$ , где происходит увеличение доли фазы  $\text{R}_1$  и уменьшение долей  $L$  и  $\text{CaO}$ . При достижении горизонтальной плоскости при температуре  $Q_1$  ( $1470^\circ$ ) фаза  $L$  исчезает и ниже состав попадает в область  $\text{CaO}+\text{R}_1+\text{R}_6$ . Для  $G_2$  на линии  $\text{R1R6}$  (в поле  $\text{R1-1}$ ) траектория аналогична (рис. 1,д), но ниже  $R_1Q_1R_6\text{CaO}$  состав попадает в область  $\text{R}_1+\text{R}_6$  (рис. 1,е).

### Компьютерная модель системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Модель диаграммы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  использовалась в качестве шаблона для построения диаграммы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (рис. 2), которая содержит 10 бинарных точек ( $e_{1-6}$ ,  $p$ ,  $m$ ,  $n$  и критическую точку расслоения  $k^0$ ), 12 тройных точек ( $E_{1-2}$ ,  $Q^{1-8}$ , точку четырехфазной перегруппировки масс с участием двух полиморфных модификаций  $U$ , критическую точку купола расслаивания  $k$ ), 4 бинарных ( $R_1=M_2S$ ,  $R_2=MS$  - инконгруэнтное,  $R_3=Al_3S_2$ ,  $R_4=MA$ ) и 2 тройных ( $R_5=M_4Al_5S_2$ ,  $R_6=M_2A_2S_5$ ) - оба инконгруэнтные) соединения. В диаграмме 10 поверхностей ликвидуса ( $\text{MgO}(\text{MgO}e_1E_1e_5)$ ,  $R_1(e_1E_1Q_1E_2p_1)$ ,  $R_2(p_1E_2Q_7Q_8e_2)$ ,  $\text{SiO}_2^{\text{cristobalit}}(e_2Q_8Ue_3\text{SiO}_2\text{mkn})$ ,  $\text{SiO}_2^{\text{tridimit}}(UQ_6Q_7Q_8)$ ,  $R_3(e_3UQ_6Q_4Q_3Q_5e_4)$ ,  $R_4(e_5E_1Q_1Q_2Q_3Q_5e_6)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(e_6Q_5e_4\text{Al}_2\text{O}_3)$ ,  $R_5(Q_2Q_3Q_4)$ ,  $R_6(E_2Q_1Q_2Q_4Q_6Q_7)$ , купол расслаивания ( $nk^0mk$ ) (рис. 2), 47 линейчатых поверхностей и 10 горизонтальных комплексов (плюс плоскости триангуляции).

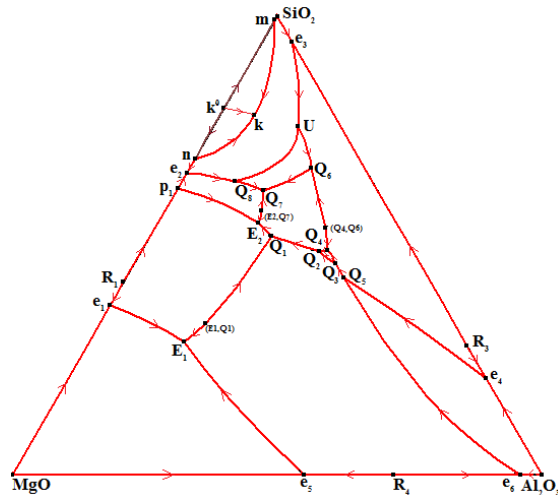


Рис. 2. Модель ликвидуса  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$



#### Литература

1. Houan Zhang, Ping Chen, Jianhui Yan, Sieven Tang. Intern. J. of Refractory Metals & Hard Materials. 2004. V. 22. P. 271-275.
2. Титов Д.Д. VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Сборник статей. М.: Интерконтакт Наука. 2010. С. 215-217.
3. Зеленая А.Э., Луцык В.И., Савинов В.В. Тез. докл. Межд. научно-техн. конф. «Функциональные и конструкционные материалы». Донецк. 2009. С. 23.
4. Зеленая А.Э., Луцык В.И., Савинов В.В. Науч. конф. "Байкальские чтения: наноструктурированные системы и актуальные проблемы механики сплошной среды". Тез. докл. Улан-Удэ - Энхалук. Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2010. С. 37-39.
5. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Savinov V.V. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2011. V. 18. No 11. P. 1-4. [http://iopscience.iop.org/1757-899X/18/11/112005/pdf/1757-899X\\_18\\_11\\_112005.pdf](http://iopscience.iop.org/1757-899X/18/11/112005/pdf/1757-899X_18_11_112005.pdf).
6. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Savinov V.V. Crystallography Reports. 2012. V. 57. No 7 (принято в печать).

Автор выражает благодарность научным руководителям д.х.н., профессору Луцыку В.И. и к.ф.-м.н. Зеленой А.Э.

### РЕГРЕССИОННАЯ МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ЛИТЕЙНЫЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА

Семина Е.И.

*Россия, Волгоградский государственный технический университет, merlin60@yandex.ru*

Жаропрочные композиционные сплавы на основе алюминиды никеля ( $Ni_3Al$ ) обладают высокими технологическими и эксплуатационными свойствами при высоких температурах. В своем составе, как правило, они могут содержать ряд легирующих элементов с различной температурой плавления, °С (Al – 660; Ni – 1453; W – 3410; Ta – 3000; Mo – 2610 и др), которые в целом влияют на технологические и эксплуатационные свойства.

Важнейшими характеристиками условий формирования макро- и микроструктуры структуры в отливках являются литейные свойства. Технические трудности, возникающие при экспериментальном изучении свойств связаны с тепловыми условиями, высокой температурой расплава, ограниченностью выбора материалов выдерживающих длительный контакт с расплавом. В связи с возникающими трудностями первым источником информации о литейных свойствах жаропрочного интерметаллида может явиться результат расчета.

Моделирование литейных свойств требует длительных расчетов. Эффективность применения компьютерного моделирования может быть существенно выше при наличии ясного представления о степени зависимости литейных свойств от химического состава. В связи с этим выявление данной закономерности является актуальной задачей.

Моделирование технологического процесса проходило в два этапа. На первом этапе были получены экспериментальные данные. На втором этапе строили регрессионную модель влияния химического состава на литейные свойства.

При исследовании данной зависимости проводили ряд опытов с различным содержанием легирующих элементов (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав жаропрочного интерметаллида

Элемент	Содержание элемента, % (ат.)
Ta	3.0 – 12.0
Ti	0.2 – 4.2
Co	3.0 – 12.5
Cr	2.0 – 10.0
Al	3.5 – 23
Mo	0.5 – 5.5
Ni	ост.

В каждом опыте определялись литейные свойства. Затем строили регрессионную модель зависимости химического состава на литейные свойства.

На основании полученных таким образом данных, методом наименьших квадратов, регрессионная модель зависимости жидкотекучести жаропрочного интерметаллида на никелевой основе от химического состава будет описываться выражением:

$$Q/\rho = 223.65 + 114.7 (Ta) + 1.18 (Ti) + 49.8 (Co) + 2.9 (Cr) + 16.1 (Al) + 56.44 (Mo) + 1 (Ni).$$

Таким образом, очень легко прогнозировать литейные свойства при разных содержаниях компонентов. Например, можно описывать уравнением изменение литейных свойств при постоянной концентрации одного легирующего элемента.

Автор выражает благодарность научному руководителю доц. Цурихину С.Н., оказавшему неоценимую помощь при выполнении данной работы.

## ИНТЕРВАЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСЧЕТАХ ПРОЧНОСТИ И ЖИВУЧЕСТИ

Сигова Е.М.

Россия, СКТБ «Наука» КНЦ СО РАН, e.sigova@gmail.com

Механические характеристики материалов являются исходными данными для расчета и проектирования машин и конструкций. В традиционных инженерных расчетах механические характеристики свойств материала, как правило, берутся в рассмотрение как детерминированные величины, коими, однако, не являются в силу своей природы. В явной или неявной форме статистический разброс механических свойств материалов учитывается в статистической теории надежности. Однако для определения параметров закона вероятностного распределения указанных характеристик необходимо значительное число экспериментов. Причем, как известно, на величины определяемых прочностных характеристик свойств материала оказывает воздействие значительное число факторов: на каких образцах производилось испытание, их форма и размеры, технологическая анизотропия, условия нагружения, температура, давление, агрессивность среды и т.д. Более простым и требующим меньшее количество исходной информации о свойствах материала является учет интервалов их изменения в расчетах на прочность и живучесть. Получаемые в результате таких расчетов диапазоны значений характеристик прочности и живучести оказываются более информативными и позволяют судить о влиянии некоторого разброса механических свойств конструкционных материалов на работоспособность конструкции.

В связи с изложенным выше в настоящей работе рассматриваются некоторые задачи оценки расчетных характеристик прочности и живучести в связи с доступной достоверной информацией об интервалах изменения механических свойств конструкционных материалов.

**Задача 1. Интервальная оценка запасов прочности.** Идеология расчетов в соответствии с ГОСТ 52857.1-2007 заключается в том, что нормируются величины запасов прочности по пределу текучести  $n_T = 1,5$  и пределу прочности  $n_B = 2,4$ . Вместе с тем, нормируются допускаемые напряжения  $[\sigma]$  (обязательное приложение А), расчетные значения пределов текучести  $R_b$  и временного сопротивления  $R_m$  (справочное приложение Б). Эти величины согласованы между собой:

$$[\sigma] = \frac{R_b}{n_T} = \frac{R_m}{n_B}.$$

Рассмотрим цилиндрическую оболочку с толщиной стенки  $s = 22$  мм, диаметром  $D = 3000$  мм, сталь 09Г2С, температура  $t = 20$  °С. Для этих условий  $R_b = 300$  МПа,  $R_m = 470$  МПа,  $[\sigma] = 196$  МПа. По ГОСТ 5520-79, 19281-89 механические характеристики стали 09Г2С заданы диапазонами

$$R_b = [295 \dots 305] \text{ МПа}, \quad R_m = [430 \dots 460] \text{ МПа}.$$

Допускаемое внутреннее избыточное давление

$$[P] = \frac{2[\sigma]\varphi_p(s-c)}{D+(s-c)} = \frac{2 \cdot 196 \cdot 1(22-0)}{3000+(22-0)} = 2,854 \text{ МПа}.$$

При этом давлении расчетное напряжение будет равно допускаемому  $\sigma = [\sigma] = 196$  МПа. Тогда с учетом изменения механических свойств

$$n_T = \left[ \frac{295}{196}; \frac{305}{196} \right] = [1,51; 1,56] \approx 1,5, \quad n_B = \left[ \frac{430}{196}; \frac{460}{196} \right] = [2,19; 2,35] < 2,4.$$

**Задача 2. Интервальная оценка запасов пластичности.** Запас пластичности определяется как  $\sigma_T / \sigma_B$ . Чем меньше запас пластичности, тем дольше материал может упругопластически деформироваться до достижения  $\sigma_B$  (тем больше его живучесть). При  $\sigma_T / \sigma_B \rightarrow 1$  приходим к хрупкому материалу. Для стали 09Г2С толщиной 20...32 мм предел текучести  $\sigma_T = [296...305]$  МПа, предел прочности  $\sigma_B = [430...460]$  МПа. Тогда диапазон изменения запаса пластичности

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_B} = \left[ \frac{295}{460} \dots \frac{305}{405} \right] = [0,64...0,71].$$

**Задача 3. Интервальная оценка критической силы сжатия.** Формула Эйлера для определения критической силы сжатого стержня (рис. 1)

$$P_k = \frac{\pi^2 EI}{(0,5l)^2}.$$

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-08-00945а)

Момент инерции стержня  $I = \frac{\pi d^4}{64} = \frac{3,14 \cdot 5^4}{64} = 30,66 \text{ мм}^4$ . Модуль упругости задан диапазоном  $E = [1,8...2,06] \cdot 10^5 \text{ МПа}$ .

$$P_{k \min} = \frac{3,14^2 \cdot 180000 \cdot 30,66}{(0,5 \cdot 1000)^2} = 217,65 \text{ Н}, \quad P_{k \max} = \frac{3,14^2 \cdot 206000 \cdot 30,66}{(0,5 \cdot 1000)^2} = 249,09 \text{ Н}.$$

Если, допустим, сжимающая сила составляет  $P = 230 \text{ Н}$ , то можно получить коэффициенты запаса по критической силе в диапазоне

$$n_p = \left[ \frac{217,65}{230}; \frac{249,09}{230} \right] = [0,946; 1,083].$$

**Задача 4. Интервальная оценка трещиностойкости.** Растягиваемый элемент конструкции со стыковым сварным швом представлен на рис. 2. Толщина элемента  $t = 18 \text{ мм}$ , глубина подреза  $a = 3 \text{ мм}$ . Коэффициент интенсивности напряжений [1]

$$K_I = \sigma \sqrt{t} \left[ 0,364 + 6,171 \frac{a}{t} - 33,17 \left( \frac{a}{t} \right)^2 + 125,4 \left( \frac{a}{t} \right)^3 - 162,8 \left( \frac{a}{t} \right)^4 \right]$$

при разных значениях напряжений составит следующие значения (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость коэффициента интенсивности напряжений от напряжений

$\sigma$ , МПа	50	70	90	110	130	150
$K_I$ , МПа $\sqrt{\text{м}}$	6,45	9,03	11,61	14,19	16,77	19,35

Для стали 09Г2С при температуре 213 К трещиностойкость  $K_{Ic}$  распределена по закону Вейбулла с параметрами  $\theta = 100,8$ ,  $\beta = 3,8$  [2]. Оценки матожидания и дисперсии для распределения Вейбулла:

$$\bar{X} = \theta \cdot \Gamma \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) = 91,07 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}, \quad D = \theta^2 \cdot \left[ \Gamma \left( 1 + \frac{2}{\beta} \right) - \Gamma^2 \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) \right] = 738,55.$$

Среднеквадратическое отклонение  $\delta = \sqrt{D} = 27,18 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ .

Из неравенства Чебышева следует, что случайная величина удаляется от ее математического ожидания на более чем  $k$  среднеквадратических отклонений с вероятностью менее  $1/k^2$  (таблица 2).

Таблица 2 – Диапазоны  $K_{Ic}$  и соответствующие им вероятности  $P$  попадания случайной величины  $K_{Ic}$  в указанный диапазон

Диапазон $K_{Ic}$	Вероятность $P$ попадания случайной величины $K_{Ic}$ в диапазон
$\pm 2\delta$ ; 37,07...145,07	0,75
$\pm 3\delta$ ; 10,07...172,07	0,89

Таким образом, с увеличением вероятности (ростом достоверности оценок) нижняя граница диапазона изменения  $K_{Ic}$  уменьшается до  $K_I$  и ниже (рис. 3).

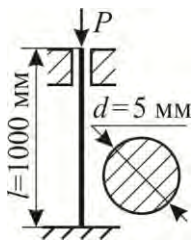


Рис. 1. Сжатый стержень

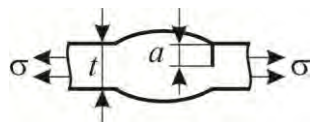


Рис. 2. Растягиваемый элемент

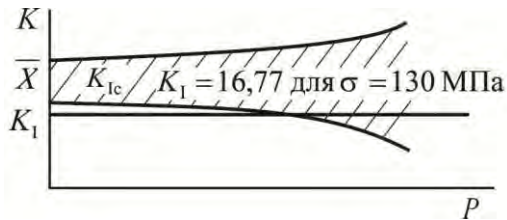


Рис. 3. Зависимость диапазона  $K_{Ic}$  от вероятности  $P$  попадания случайной величины  $K_{Ic}$  в указанный диапазон

#### Литература

1 Бреев В.К., Кархин В.А. Исследование методом граничных элементов влияния геометрической формы сварных соединений на траекторию трещин и параметры механики разрушения // Автоматическая сварка. 1989. №1. С. 12-18.

2 Лепихин А.М., Махутов Н.А., Москвичев В.В., Черняев А.П. Вероятностный риск-анализ конструкций технических систем. Новосибирск: Наука, 2003. 174 с.

#### Выражение благодарности

Выражаю искреннюю благодарность своему научному консультанту Доронину Сергею Владимировичу, к.т.н., доценту, с.н.с. Отдела безопасности технических систем СКТБ «Наука» КНЦ СО РАН.

### ДИАГРАММНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ (КАРБИДА КРЕМНИЯ)

Соривка И.Т.

Украина, Тернопольский национальный технический университет имени Ивана Пулюя, igors@tstu.edu.ua

В настоящее время одним из основных направлений повышения надежности технологического оборудования в различных отраслях промышленности, которое работает в условиях повышенных температур, является создание новых материалов с широким комплексом эксплуатационных характеристик. Перспективным в этом плане является применение полимерных композитных материалов (КМ) в виде покрытий различного функционального назначения. Это позволяет увеличить долговечность и надежность эксплуатации оборудования, продлить межремонтный ресурс работы технологического оборудования, а также существенно повысить химическую стойкость механизмов к воздействию агрессивных сред. В связи с этим, задача создания покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками является целесообразным и перспективным на сегодня.

Особый научный и практический интерес представляют композиты на основе эпоксидного связующего, поскольку они имеют развитую сырьевую базу, высокие удельные показатели, технологичность при формировании в виде покрытий на поверхностях сложного профиля. При отверждении таких КМ формируется пространственная сетка, структура которой может быть изменена при введении наполнителей различной физической природы. При определенных условиях введение наполнителей приводит к повышению физико-механических характеристик эпоксикомпозитных материалов. Процессы структурообразования при формировании композита на границе раздела фаз „наполнитель–связующее“ существенно влияют на свойства материала в процессе эксплуатации.

Одним из основных направлений увеличения долговечности защитных покрытий является снижение на границе фаз „полимер–основа“ и „полимер–наполнитель“ остаточных напряжений, которые являются причиной разрушения такой системы как в процессе формирования, так и при эксплуатации. С другой стороны, увеличение остаточных напряжений является показателем повышения когезионных характеристик эпоксикомпозитов за счет улучшения структурообразования на границе раздела фаз. В связи с этим, остаточные напряжения выбрано как один из основных критериев, которые характеризуют процессы структурообразования в композите. Известно, что остаточные напряжения зависят как от природы наполнителя в материале, так и от толщины покрытия.

Композитные материалы формировали методом гидродинамического совмещения связующего, наполнителя и отвердителя. В качестве объекта исследования выбран эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). Для сшивания эпоксидных композиций использовано отвердитель

полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-05-241-202-78). Исследовали КМ с дисперсным наполнителем карбидом кремния с размером частиц 60...65 мкм, с разным содержанием наполнителя. Количество наполнителя, здесь и далее по тексту, выбирали в масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного связующего. В качестве образцов использовали покрытие из исследуемых КМ, которые формировали на стальной (Ст.3) основе в виде пластины с толщиной  $\delta = 0,3$  мм.

Регулируя содержание компонентов композитов, температуру и продолжительность полимеризации обеспечивают необходимые свойства КМ. Экспериментально установлен такой температурно-временной режим полимеризации эпоксикомпозитов: формирование образцов происходило в течение 12 часов при  $T=293\pm 2$ К. В целях стабилизации структурных процессов в матрице, образцы после выдержки в течение 2-часовой термообработки при  $T=393\pm 2$ К медленно охлаждали до температуры  $T=293\pm 2$ К и выдерживали 9 часов на воздухе с последующим проведением экспериментальных испытаний.

В процессе сшивания эпоксикомпозитов в виде покрытий с содержанием дисперсного наполнителя на границе раздела фаз "защитное покрытие – металлическая основа" формируются связи, что предопределяет возникновение остаточных напряжений растяжения. Вследствие этого, наблюдали деформацию консоли (в виде основы с покрытием).

Для оценки остаточных напряжений в защитных покрытиях использовали консольный метод, который основан на измерении высоты изгиба (отклонения) консольной пластинки-основы с нанесенным на нее покрытием в отношении его базового положения.

В ходе проведения исследований оценивали зависимость остаточных напряжений эпоксикомпозитных покрытий от содержания дисперсного наполнителя ( $q = 0...80$  масс. ч. наполнителя на 100 масс. ч. олигомера) в композитном материале и в зависимости от толщины полимерных покрытий ( $\delta^* = 0,1...0,6$  мм) путем диаграммного моделирования с использованием операторов программы Mathcad. В результате получено диаграмму (рис. 1, а) и трехмерную поверхность (рис. 1, б) зависимостей остаточных напряжений ( $\sigma_{ост}$ ) от толщины покрытий ( $\delta^*$ ) и содержания ( $q$ ) дисперсного наполнителя карбида кремния (SiC).

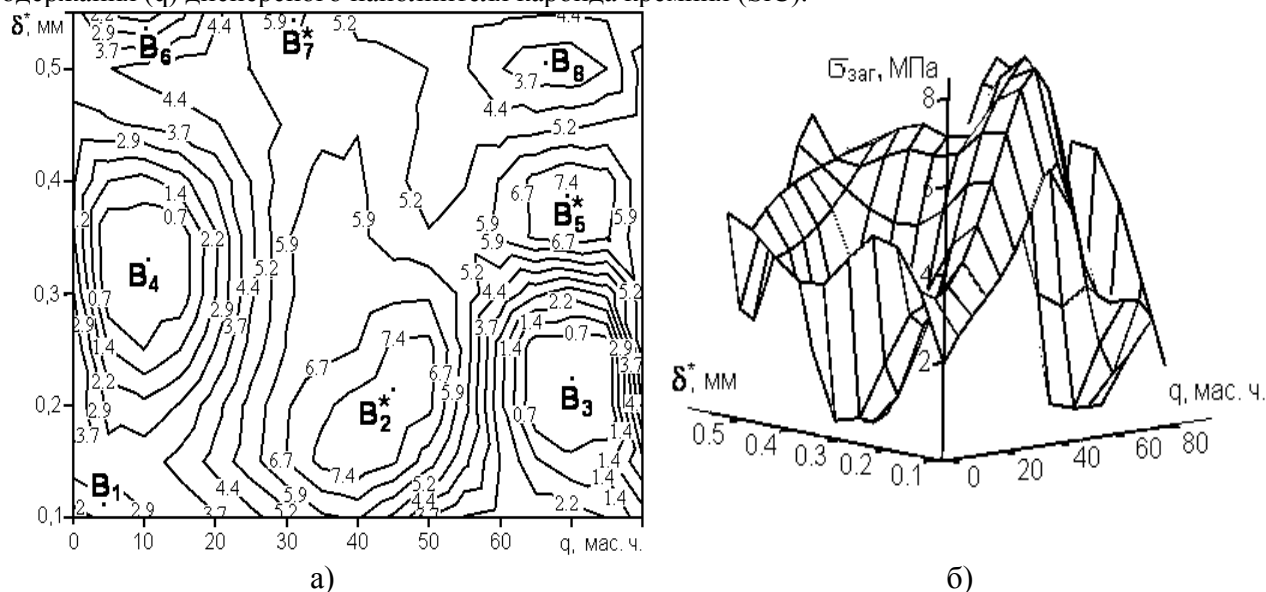


Рисунок 1 – Диаграмма (а) и трехмерная поверхность (б) зависимостей остаточных напряжений ( $\sigma_{ост}$ , МПа) от толщины покрытий ( $\delta^*$ ) и содержания ( $q$ ) дисперсного наполнителя карбида кремния (SiC).

Максимальные значения остаточных напряжений (рис. 1, а) в сформированном композитном материале в виде покрытий с использованием дисперсного наполнителя карбида кремния (SiC) наблюдали в точках  $B_2^*$  (при концентрации  $q = 45$  масс. ч. наполнителя на 100 масс. ч. олигомера и толщине покрытия  $\delta^* = 0,2$  мм), т.  $B_5^*$  ( $q = 70$  масс. ч.;  $\delta^* = 0,3-0,4$  мм) и т.  $B_7^*$  ( $q = 30$  масс. ч.;  $\delta^* = 0,5-0,6$  мм).

Минимальные значения остаточных напряжений (рис. 1, а) в эпоксикомпозитных покрытиях из исследуемых КМ, содержащих SiC наблюдали в т.  $B_1$  ( $q = 10$  масс. ч.;  $\delta^* = 0,1-0,2$  мм), т.  $B_3$  ( $q = 70$  масс. ч.;  $\delta^* = 0,2-0,3$  мм), т.  $B_4$  ( $q = 10$  масс. ч.;  $\delta^* = 0,3-0,4$  мм), т.  $B_6$  ( $q = 10$  масс. ч.;  $\delta^* = 0,5-0,6$  мм) и т.  $B_8$  ( $q = 70$  масс. ч.;  $\delta^* = 0,5$  мм).

Таким образом, анализ процессов формирования КМ дает возможность установить оптимальное содержание дисперсного наполнителя в эпоксикомпозитах с повышенными физико-механическими свойствами и определить диапазоны толщин покрытий из исследуемых КМ путем диаграммного моделирования. Известно, что введение оптимального содержания наполнителей обеспечивает образование максимального количества физических и химических связей между дисперсными частицами и олигомером, а также между олигомером и металлическим субстратом.

На основе экспериментальных исследований установлено, что в дальнейшем для защиты поверхностей технологического оборудования аппаратов и машин целесообразно использовать эпоксикомпозитные покрытия, содержащие SiC с толщиной 0,25...0,4 мм с наполнением 5...15 масс. ч. и с толщиной 0,5 мм с концентрацией 65...75 масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера. Покрытия с толщиной 0,1...0,25 мм с содержанием наполнителя 35...50 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного связующего не может быть рекомендовано для длительного использования на рабочих поверхностях деталей технологического оборудования.

Выражение благодарности: научному руководителю д.т.н., проф. Стухляку П.Д. и научному консультанту к.ф.-м.н., доц. Добротвору И.Г.

### **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ДЛЯ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Спрыгин Г.С.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), engaeer@gmail.com*

Весьма важной особенностью разряда в охлаждаемом пологом катоде, электрическое питание которого осуществляется импульсами тока микросекундной длительности, является возможность анализа монолитных диэлектрических материалов.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом позволяет получать достоверные данные о распределении элементов по глубине покрытия, для слоев от нескольких до сотен мкм. Однако, при анализе тонких покрытий (< 100 нм), влияние некоторых эффектов может вносить значительные искажения в результаты. Особенно это справедливо для начальной стадии анализа ( $\approx 3-5$  сек. или  $\approx 15$  нм).

Постоянно повышающиеся требования к точности количественного анализа, в сочетании с постоянно совершенствующимися технологиями производства требуют изучения влияния этих эффектов.

В работе исследованы основные источники искажения аналитических кривых при количественном послойном анализе с помощью высокочастотного источника переменного тока - управляющих параметров плазмы тлеющего разряда, профиля кратера ионного травления, времени стабилизации плазмы. Также проведено сравнение метрологических характеристик методов оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда с различными источниками возбуждения плазмы – источником постоянного тока и высокочастотным источником переменного тока, применяемого для анализа непроводящих материалов и диэлектриков.

Разработана методика комплексного исследования химического состава диэлектрических образцов, включающая количественный послойный анализ на спектрометре тлеющего разряда с анализом поперечных шлифов методом количественной оптической микроскопии.

Научный руководитель работы – чл.-корр. Григорович К.В.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ФОСФИДА ИНДИЯ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОСТОВЫХ ДЕФЕКТОВ

Сычикова Я.А.

Украина, Бердянский государственный педагогический университет, yanasuchikova@mail.ru

Фосфид индия (InP) имеет большие перспективы широкого промышленного производства. Монокристаллические пластины InP используются в качестве подложек для выращивания различных гетероструктур, на основе которых создаются эффективные источники излучения (инжекционные лазеры, светодиоды) и быстродействующие фотоприемники для систем волоконно-оптических линий связи. Нельзя не упомянуть о возрастающем интересе к пористому фосфиду индия, который обладает необычными оптическими и электрическими свойствами по сравнению с монокристаллическим InP.

Основными технологическими проблемами при выращивании кристаллов фосфида индия является склонность к двойникованию, формирование дислокационных кластеров и сегрегационные явления, обусловленные высоким содержанием примеси в полуизолирующих кристаллах. Интерес к изучению дефектов кристаллов и их влияния на формирование пористого слоя полупроводников возрос из-за требований, предъявляемых к чистоте и совершенству кристаллов. Любое отклонение от идеальной структуры кристалла ведет к появлению дефектности пластин. Таким образом, дефект – это информация о событиях, происшедших с данным кристаллом и о факторах, определяющих поведение кристалла во время анодного травления.

Для эксперимента были выбраны образцы монокристаллического n-InP, выращенные по методу Чохральского в лаборатории компании «Molecular Technology GmbH» (Берлин). Толщина образцов 1мм. Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон. Кристаллы подвергались механической и химической полировке.

Ориентация поверхности выбранных пластин (111), концентрация носителей заряда составляет  $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Выбор образцов для эксперимента обусловлен тем фактом, что в плоскости (111) наблюдается высокая концентрация дислокаций размерами до сотен нанометров.

Пористая поверхность InP получена путем селективного электрохимического травления. В качестве электролита нами был выбран раствор плавиковой кислоты, воды и этанола в отношении 1:1:2. Плотность тока выбиралась в диапазоне от 5 до 100  $\text{мА/см}^2$ , время травления 5-15 минут. Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490.

Исследование взаимосвязи между композиционной неоднородностью и пластической деформацией в кристаллах фосфида индия представляет большой научный и практический интерес. В настоящей работе изучалось формирование полос роста кристалла InP, которые можно считать дефектами кристаллической структуры.

После электрохимического травления на поверхности образцов появились концентрические кольца – темные и светлые полосы, которые видны невооруженным взглядом. При помощи РЕМ удалось установить, что темные полосы – это места более плотного скопления пор. Травление происходило локально именно в областях дефектов структуры кристалла.

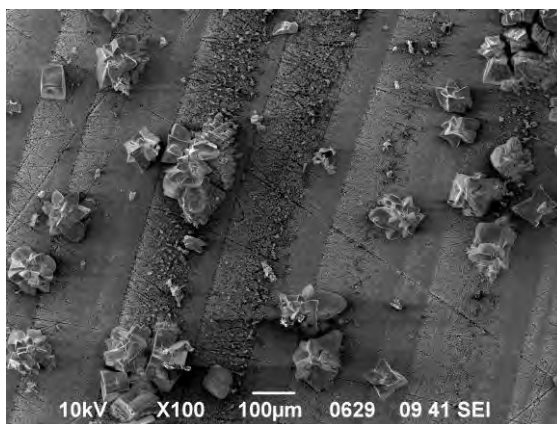


Рис.1. Изображение пористой поверхности InP, полученное с помощью РЕМ.

Ширина каждой полосы составляет приблизительно 100мкм. Темные кольца имеют четкие внешние границы, тогда как границы, направленные внутрь кристалла более размыты (рис. 2). Полосчатая неоднородность распределения компонентов - очень широко распространенное явление



при выращивании монокристаллов. Понятие “полосчатость” отражает картину в продольном сечении кристалла, на самом деле соответствующие области простираются в двух измерениях параллельно в зависимости от способа выращивания, флуктуациями температуры или процессов переноса, связанных с концентрацией растворенных компонентов перед фронтом роста, с понижением температуры плавления и т.д. Следует отметить что, полосчатость не всегда легко наблюдать и поэтому ее можно не заметить. Метод электрохимического травления позволил выявить подобные композиционные неоднородности структуры кристалла.

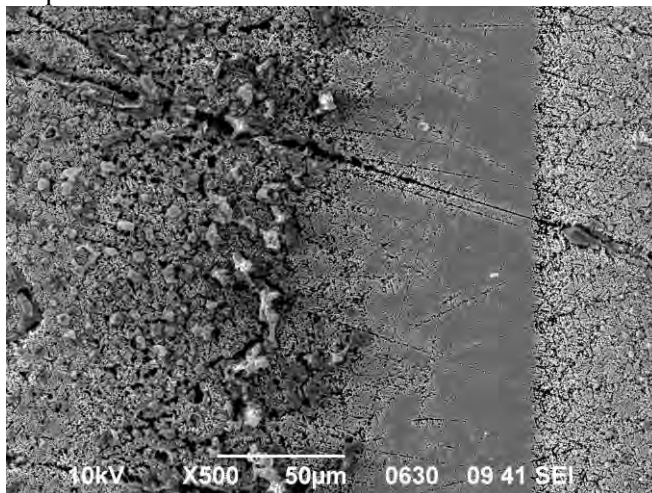


Рис.2. Границы раздела темных и светлых полос на поверхности протравленного кристалла.

Формированию сплошной границы сращивания могут препятствовать упругие дальнедействующие напряжения. Источниками этих напряжений являются области композиционной и структурной неоднородности – полосы сегрегации примеси и скопления дефектов кристаллической структуры. Микрофлуктуации скорости роста на границе твердой и жидкой фаз приводят к формированию полос сегрегации серы (полос роста). Кроме того, распределение серы в кристаллах InP может быть неоднородным не только вдоль, но и поперек оси роста. При этом изменение параметра решетки твердого раствора вызывает упругие напряжения. Увеличение концентрации серы по направлению от центра к периферии кристаллов можно объяснить тем, что по мере остывания слитка, в нем формируется неоднородное поле термоупругих напряжений.

Дефектность кристаллов, связанная с полосчатой ростовой структурой, оказывает влияние на диэлектрические свойства кристаллов. С точки зрения использования данных веществ в оптических приборах и сенсорах на их основе наличие доменной (двойниковой) структуры является фактором нежелательным. Поэтому исследование данного явления является очень важным, как с точки зрения технологии изготовления кристаллов, так с точки зрения изучения свойств, связанных с неоднородностью распределения компонентов, входящих в состав выращиваемых кристаллов. Следует отметить, что этот вопрос требует дальнейшего детального изучения.

Научный руководитель работы - Кидалов Валерий Витальевич

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА ПРИ  
ПРОВЕДЕНИИ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ  
ТРУБ МАЛОГО И СРЕДНЕГО ДИАМЕТРА КЛАССОВ ПРОЧНОСТИ K50-K60, СВАРЕННЫХ  
ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ**

**Ткачук М.А.**

*Россия, ОАО «Выксунский металлургический завод», Tkachuk\_MA@vsw.ru*

На сегодняшний день в стране существует высокая потребность в качественных трубах для магистральных газопроводов и промышленных трубопроводов для обустройства газовых месторождений, транспортирующих некоррозионноактивные продукты, рассчитанные на рабочее давление до 9,8 МПа (100 кгс/см<sup>2</sup>) включительно и эксплуатирующихся при температуре до минус 40 °С. Для этих целей на ОАО «ВМЗ» освоено производство стальных электросварных труб диаметром

114-530 мм классов прочности К50-К60 из углеродистых и низколегированных сталей, сваренных токами высокой частоты (ТВЧ).

В процессе изготовления труб данного сортамента для улучшения структуры металла после сварки ТВЧ, применяется локальная термическая обработка сварного соединения на установке локальной термической обработки (ЛТО) в трубоэлектросварочном цехе № 3 (ТЭСЦ-3) ОАО «ВМЗ», заключающаяся в нагреве до температуры аустенизации и последующем охлаждении на воздухе. На некоторых марках стали при существующем режиме локальной нормализации наблюдается разброс по значениям ударной вязкости при испытании на ударный изгиб сварного соединения труб, ввиду образования в околошовной зоне (ОШЗ) крупнозернистой видманштеттовой структуры. Для стабилизации результатов по ударной вязкости сварного соединения труб классов прочности К50-К60 в ТЭСЦ-3 ОАО «ВМЗ» применяется высокий форсированный отпуск, приводящий к дополнительным затратам и удорожанию продукции.

В настоящей работе при помощи дилатометрического метода смоделированы процессы происходящие при нагреве и охлаждении металла в районе сварного шва и разработана методика определения оптимальных параметров локальной термической обработки сварного соединения для труб классов прочности К50-К60, изготовленных из сталей различного химического состава. В ходе проведения работы предложены новые режимы ЛТО труб в ТЭСЦ-3 ОАО «ВМЗ» для различных марок стали, способствующие повышению ударной вязкости при испытании сварного соединения на ударный изгиб, за счет формирования мелкого аустенитного зерна после нагрева и соответственно однородной мелкозернистой феррито-перлитной структуры в сварном шве после охлаждения трубы.

По результатам проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1) Исходя из предложенной методики, выбирают наиболее оптимальную температуру окончательного нагрева при проведении ЛТО сварного соединения труб, изготовленных из сталей определенного химического состава, которая обеспечит получение равномерной мелкозернистой феррито-перлитной структуры, отсутствие участков видманштеттового феррита и равномерное распределение твердости в ОШЗ, что приведет к повышению показателей ударной вязкости и сопротивления хрупкому разрушению при отрицательных температурах металла сварного соединения.

2) Повышение ударной вязкости и хладостойкости сварного соединения труб классов прочности К50-К60 после локальной термической обработки позволит скорректировать последующий режим объемной термообработки – форсированного отпуска труб, и задуматься о целесообразности его проведения.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность д.т.н. Эфрону Л.И. и к.т.н. Багмету О.А. за содействие в проведении работы и высказанные ценные замечания при обсуждении ее результатов.

## **ПРИМЕНЕНИЕ $b$ - ПАРАМЕТРА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ КАК КРИТЕРИЯ РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

**Тютин М.Р.**

*Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, tyutin@imet.ac.ru*

Среди многих характеристик акустической эмиссии (АЭ) имеется параметр, который по физическому смыслу подобен известной характеристике сейсмической активности –  $b$ -параметру, определяемому по наклону кумулятивной кривой распределения числа сейсмических событий по их энергии ( $E$ ) или магнитуде, равной логарифму этой энергии. Перечисленные характеристики связаны уравнением Гутенберга - Рихтера [1].

Как было показано в ряде работ [2, 3], проведенных на горных породах, соотношения подобные (1) связывают также число сигналов АЭ ( $N$ ) с их амплитудой ( $A$ ):

$$20 \lg N = C - b A \quad (1)$$

Справедливость этих соотношений для конструкционных металлических материалов впервые была показана в работах [4, 5], в которых использовали как метод акустической эмиссии, так и метод реплик для оценки с помощью оптической микроскопии размеров пластической зоны и распределения микротрещин в ней. Эти исследования были проведены с целью изучения взаимосвязи параметров поврежденности с характеристиками акустической эмиссии. Для правильного масштабирования гистограммы распределения амплитуд в расчетах использовалось соотношение (1).

Цель настоящей работы состояла в изучении взаимосвязи  $b$ -параметра акустической эмиссии со стадийностью процесса накопления повреждений.

**Материалы и методы исследования** Исследование проводили в условиях растяжения на разрывной машине Инстрон с максимальной нагрузкой 100 кН. Испытывали образцы различной геометрии (плоские гладкие и с надрезом, цилиндрические) и из различных конструкционных материалов. Регистрацию проводили в диапазоне частот 50 – 500 кГц с использованием четырех чувствительных пьезоэлектрических приемников, имеющих резонанс на 150 кГц; данные оцифровывали с частотой 1 МГц. Амплитудный порог регистрации устанавливали равным 32 дБ.

После испытаний анализировали амплитудное распределение сигналов АЭ с оценкой  $b$ -параметра, скорость накопления и суммарное число сигналов эмиссии на всех стадиях нагружения, и другие АЭ параметры.

Функцию кумулятивного распределения амплитуд строили в координатах: накопленное число сигналов эмиссии ( $N$ ) с амплитудой, превышающей заданную амплитуду ( $A$ ):  $F_A = N\{\alpha > A\}$ .

Значения  $b$ -параметра в соотношении (1) определяли как модуль тангенса угла наклона прямой, полученной путем линейной аппроксимации амплитудного распределения сигналов акустической эмиссии методом наименьших квадратов. С помощью специально разработанной программы строили временные зависимости  $b$ -параметра.

**Результаты эксперимента** Анализ данных акустической эмиссии в процессе растяжении гладких образцов из исследуемых материалов позволил выделить основные стадии повышенной активности акустической эмиссии, соответствующие достижению нагрузки макроскопического предела текучести ( $P_{0,2}$ ), предела прочности ( $P_{max}$ ) и окончательного долома образца. Лавинообразный рост числа сигналов начинался до достижения развитой текучести материала при нагрузке, составляющей примерно 60 % от  $P_{0,2}$ , вызывающей текучесть материала. Максимальный пик активности сигналов АЭ соответствует пределу текучести материала. Эти сигналы связаны с движением дислокаций и имеют малую амплитуду. При дальнейшем деформировании образца наблюдается резкое снижение активности АЭ, однако при зарождении макротрещины амплитуда сигналов увеличивается, что связано с зарождением и слиянием микротрещин. При окончательном доломе образца наблюдается пик активности высокоамплитудных сигналов.

Построенные зависимости  $b$ -параметра от деформации позволили выделить стадии накопления повреждений, которые сложно определить при анализе зависимостей активности АЭ сигналов (Рис. 1). Так, снижение параметра  $b$  наблюдается на стадии зарождения макротрещины в образце (Рис. 1, б), соответствующей области диаграммы нагружения между напряжением общей текучести и максимальным напряжением. Далее этот параметр практически не изменяется до стадии снижения активности сигналов АЭ (затишья АЭ), при котором наблюдается резкое повышение  $b$ . Следующее падение  $b$ -параметра наблюдается при окончательном разрушении образца.

Таким образом, изменения  $b$ -параметра отвечают кинетике процессов разрушения и излучения сигналов, определяемой напряженно-деформированным состоянием материала и «расстоянием» до критического события процесса разрушения (начала макроразрушения). В качестве параметра «расстояния» можно рассматривать деформацию образца (смещение захватов испытательной машины) до достижения максимальной нагрузки или безразмерные параметры, оцениваемые по отношению ( $P/P_{0,2}$ ) текущей нагрузки  $P$  (или текущего значения нетто-напряжения) к нагрузке (или напряжению) общей текучести образца с надрезом или к максимальной нагрузке ( $P/P_{max}$ ).

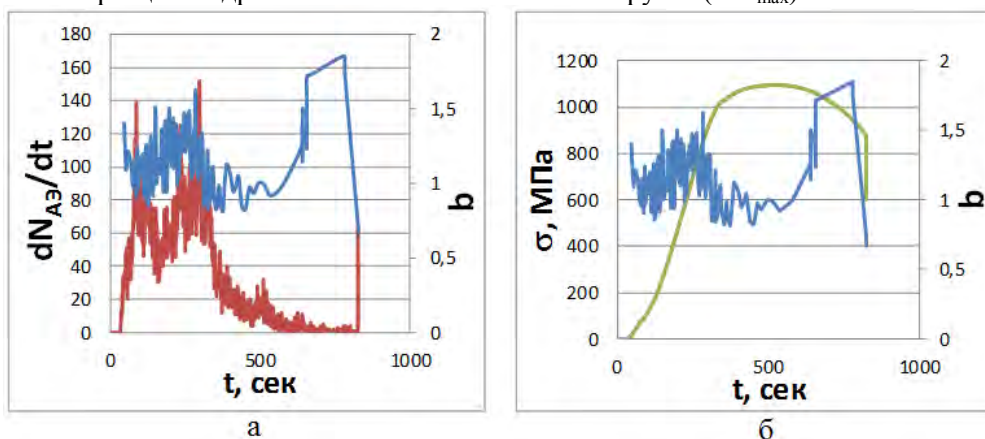


Рисунок 1 – Временные зависимости активности сигналов АЭ и  $b$ -параметра (а), а также диаграмма нагружения (б) образца с надрезом из титанового сплава ВТ6.

Использование подобного подхода позволяет формализовать и существенно упростить процедуру анализа амплитудного распределения сигналов акустической эмиссии. Параметр  $b$  является чувствительным к смене механизмов излучения и может использоваться в качестве прогностического критерия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект № 12-05-00779-а.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Л.Р. Ботвиной и к.т.н. Т.Б. Петерсен за помощь при анализе полученных результатов.

#### Литература

1. Gutenberg B., Richter C.F. Seismicity of the Earth // Princeton Univers. Press, Princeton, 1949, p. 273;
2. Mogi K. Magnitude – frequency relation for elastic shocks accompanying fractures of various materials and some related problems earthquakes // Bull. Earthquake Res. Inst. Tokyo Univ. 1962. Vol. 40. P. 831- 853.
3. Соболев Г.А., Пономарев А.В. Физика землетрясений и предвестники. М.: Наука, 2003. 270 С.
4. Ботвина Л.Р., Петерсен Т.Б. Об аналогии акустического и сейсмического режимов на различных стадиях разрушения // Доклады РАН. 2001. Т.376, №3. С. 331-334.
5. Ботвина Л.Р., Петерсен Т.Б., Жаркова Н.А., Тютин М.Р., Будueva В.Г. Акустические свойства малоуглеродистой стали на различных стадиях разрушения // Деформация и разрушение. 2005. №4. С.35-41.

## РАСЧЁТ СПЕКТРОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИОНОВ ЕВРОПИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ СТРУКТУРНОГО ТИПА NASICON

Швецов А.Е.

Россия. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. *shae15@yandex.ru*

Нами изучены соединения структурного типа Nasicon, где в качестве эмитирующих центров применяются лантаниды. В настоящей работе мы исследовали соединения, содержащие в своём составе ионы европия. Нужно подчеркнуть, что при теоретическом описании люминесценции в таких материалах возникают некоторые сложности, связанные с тем, что лантаноиды являются тяжёлыми металлами и имеют достаточно большое количество электронов.

Решением данной проблемы является использование кластерного подхода. Существуют два способа формирования кластера. В-первом, из большого кластера, полученного при оптимизации геометрии методами молекулярной механики, модифицируют его «вырезают» меньший по размерам кластер, который используется для моделирования люминесценции. Во-втором, кластер формируют наращиванием ближайшего окружения вокруг центра эмиссии. Эти небольшие кластеры можно легко просчитать по методу TD DFT для определения их спектральных характеристик. Метод TD DFT сочетает в себе точность расчёта и не требует слишком большого машинного времени. Было замечено, что европий имеет два типа характерных полос: способных расщепляться под действием поля лигандов и неспособных к расщеплению.

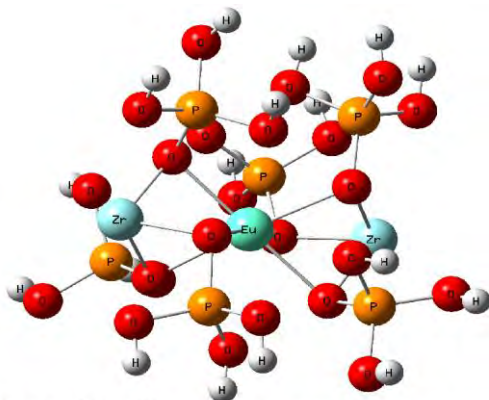


Рис.1. Общий вид исследованного кластера.

Нами использованы следующие потенциалы: V3LYP, B1LYP и PBE1PBE (PBE0) [1]. Для  $\text{Eu}^{2+}$  в дублетном состоянии нами использованы базисы CEP-4G, CEP-31G, CEP-121G, MWB28, MWB52, MWB53, MNF52, MNF53. Наилучшими оказались методы: PBE0 с базисом MWB52, расчётным способом было получена частота перехода 435.21нм; B1LYP с базисами MNF52 и MWB52 расчётные частоты соответственно составили 431.34нм и 439.65нм, которые соответствует экспериментальной частоте перехода при 422.00нм[2]. Для  $\text{Eu}^{3+}$  европия в синглетном состоянии были испытаны базисы, такие как CEP-4G, CEP-31G, CEP-121G, MWB28, MWB52, MWB53, MNF52, MNF53. Наилучшим оказался метод PBE0 с базисом MWB52; расчётным способом было получены частоты переходов при 399.88нм и 452.57нм, которые соответствуют экспериментально полученный частотам 393.00нм и 465.00нм соответственно[3].

Таким образом, в ходе исследования были изучены потенциалы, применение которых приводит к результатам, сравнительно хорошо согласующиеся с экспериментом. Величина погрешности отобранных потенциалов для двух валентного иона европия составила 4.01%, для трёх валентного иона — 2.67%.

Далее использовался метод PBE0 с базисом MWB52 с помещением  $\text{Eu}^{3+}$  в кластер. Нарращивание структуры производится пошагово, т.е. постепенно увеличивается количество атомов окружающих атом эмиттера (приближение Александровича[4]). Движение от простой модели к более сложной требует сохранности: окружения, группы симметрии, электронного состояния. Данные требования необходимы для сохранения физического смысла моделей по отношению к реальным объектам.

В ходе работы был построен и рассчитан кластер состава  $\text{EuZr}_2(\text{PO}_4)_6\text{H}_{18}$  рис.1, и результат его расчётов сравнен с экспериментом[5] табл.1. В отличие от реальной кристаллической структуры  $\text{Eu}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  в кластере используются атомы водорода, необходимые для пассивации связи.

**Таблица.1 . Сравнение теоретических и экспериментальных данных**

№ Пика	Спектральные термы <sup>[5]</sup>	Частота, нм	
		Расчётная <sup>[1]</sup>	Экспериментальная <sup>[6]</sup>
1.	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$	319.27	319.35
2.	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	357.73	361.29
3.	Определить не удалось	379.36	380.65
4.	Определить не удалось	389.81	391.94
5.	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	414.56	400.00
6.	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	414.56	412.90
7.	Определить не удалось	430.94	441.94
8.	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	462.05	462.90

По данным табл.1 можно сделать вывод о том, что величина погрешности не превышает 4%. Это говорит о довольно хорошей сходимости, поэтому данную методику можно использовать при исследовании аналогичных систем. В том числе адекватно предсказывать спектры эмиссии в соединениях со структурным типом Nasicon. Для работы с другими редкоземельными ионами необходим подбор базисов и функционалов, хорошо согласующихся с экспериментом.

Список литературы:

1. Програмный комплекс Gaussian 03W, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, and et. al.
2. Numan Salah, Sami S. Habib, Zishan H. Khan. Quantum Effect on the Energy Levels of  $\text{Eu}^{2+}$  Doped  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  Nanoparticles. J Fluoresc (2010) 20:1009–1015
3. Shi Ping Bao, Xiang Ying Chen, Zhao Li et al. Effects of solvent and additive on controllable mineralization of  $\text{MCO}_3$  ( $\text{M} = \frac{1}{4} \text{Ca, Ba, Sr}$ ) crystals and their applications as red phosphors doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions J.The Royal Society of Chemistry 2011 CrystEngComm, 2011, 13, 2511–2520 | 2511
4. Alexandrowicz Z. Stochastic models for the statistical description of lattice systems, J. Chem. Phys., 1971, V.55, No.6, P. 2765-2779
5. Optical spectra of undoped and rare-earth- ( $=\text{Pr, Nd, Eu, and Er}$ ) doped transparent ceramic  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /Masami Sekita, Hajime Haneda, and Shinichi Shirasaki, at a.l. J. Applied Physics, 69, 3709 (1991)

6. Facile Chemical Insertion of Lithium in  $\text{Eu}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  An Elegant Approach for Tuning the Photoluminescence Properties. M. P. Saradhi, V. Pralong, U. V. Varadaraju, and at el. J. Materials Science Research Centre, Indian Institute of Technology Madras, Chennai 600 036, India, and Laboratoire de Crystallographie et Sciences des Matériaux, ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, 6 Bd Marechal Juin, F-14050 Caen 4, France

Выражаю благодарность моему научному руководителю к.х.н., доц., Коруцевой Анастасии Константиновне и д.х.н., проф., Сергею Васильевичу Зеленцову.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТ20 МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

**Шибеева Т.В.**

*Россия, ИМЕТ РАН, t.shibaeva@gmail.com*

Одним из методов оценки коррозионного поведения металлов в растворах электролитов является метод вольтамперометрии.

Исследования проведены на образцах трубной стали типа ст20. Образцы ст20, отобранные от непрерывно литой заготовки, были подвергнуты нормализации и закалке. Также в качестве объектов исследования использовали образцы готовых труб.

Проведены металлографические исследования микроструктуры образцов стали. Проведены вольтамперометрические измерения в ацетатном буферном растворе, содержащем 0-0.05 М NaCl, а также в водном растворе, содержащем 0.01 М NaCl.

По циклическим вольтамперограммам проведена оценка коррозионного поведения стали с разной микроструктурой, в различных растворах электролитов.

Научный руководитель работы - чл.-корр. Григорович К.В.

## **СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ $\beta$ - И $\gamma$ -МОДИФИКАЦИЙ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$**

**Шманина Е.А.**

*Россия, Южно-Уральский Государственный Университет, elenashmanina@gmail.com*

В настоящее время разработка эффективных сорбентов из доступного сырья либо отходов металлургических предприятий остается не только актуальной технологической задачей, но и требует подходов, основанных на фундаментальных исследованиях, заключающихся в изучении механизмов действия сорбентов, их строения и структурных особенностей.

Исследования, нацеленные на получение представлений об изменениях в строении и структуре сорбента в процессе взаимодействия с ионами тяжелых металлов, зачастую решаемы посредством привлечения методов компьютерного моделирования, которые могут дать оценку свойствам химических связей, разрывающихся или образующихся при этом.

Накопленный опыт в изучении кристаллической структуры силиката кальция показывает, что ему характерен сложный полиморфизм: по разным данным выделяют от четырех до шести полиморфных модификаций. Сорбционной активностью обладает только материалы на основе  $\gamma$ -модификации двухкальциевого силиката [1], следовательно, важно установить влияние особенностей строения данной полиморфной модификации на физико-химические свойства материалов, в том числе, в сравнении с другими модификациями.

Выбор объектов основан на поиске структурных особенностей указанной модификации в сравнении с другими известными полиморфными модификациями силиката кальция. Геометрические параметры структур  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  взяты из базы данных кристаллических структур неорганических соединений (Inorganic Crystal Structure Database или ICSD).

Предположения о структуре поверхностного слоя, в котором формируются основные сорбционные центры, строятся с привлечением развиваемых методологий выделения структурной единицы поверхности твердой фазы. Для этого рассмотрение структуры сводится к выбору наименьших структурных фрагментов кристалла, образование которых сопровождается разрывом связей и образованием новых специфических взаимодействий.



В ходе работы построены структуры кристаллических слоев, максимально отвечающие описанию сорбционных процессов для структур  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Проведено сравнение полиморфных модификаций, в ходе которого выяснено, что для  $\gamma$ -полиморфной модификации характерно меньшее количество атомов при ограничении фрагментов плоскостями с одинаковой площадью и расстоянием между ними, а также присутствие ионов кальция, координация которых в поверхностном слое минимальна (равна трем). Предположительно, такие менее «закрепленные» на поверхности ионы кальция будут в первую очередь «уходить» с поверхности, «оставляя» вакантные позиции для ионов других металлов, поступающих из раствора. Присутствуют фрагменты, на поверхности которых сконцентрированы O<sup>-</sup>. Вероятность образования фрагментов с такой поверхностью будет влиять на изменение pH раствора в процессе сорбции.

Проведена оценка относительных расчетных энергетических характеристик связей Si–O, Ca–O, которые могут формироваться на моделируемых поверхностях. Оценка основывалась на взаимосвязи относительных величин энергий связей и квантово-топологических характеристик плотностей потенциальной и кинетической энергий в критических точках связей, получаемых на основе теории Бейдера [2]. Выполнено сравнение относительных вкладов энергетических характеристик связей в ряду модельных поверхностей для разных полиморфных модификаций.

На данный момент для полноты исследования сорбционных процессов на поверхностях силикатов кальция необходимо проведение расчетов поверхностей кристаллов с учетом периодических граничных условий, оценка энергетических характеристик поверхностей (CRYSTAL 09). Наряду с этим должны быть проведены расчеты энергий разрыва и образования связей Ca–O, M–O (где M=Cu, Ce, Cr, Fe) на моделируемых поверхностях на базе расчетных электронно-плотностных характеристик (QTAIMC).

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Михайлову Геннадию Георгиевичу и к.х.н., Барташевич Екатерине Владимировне.

Библиографический список:

1. Г.Г. Михайлов, А.Г. Морозова, Т.М. Лозингер, А.В. Лозингер, И.Ю. Пашкеев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 5. – № 12. – С. 46–53..
2. Бейдер, Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория / М.: Мир. – 2001.



**СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ  
КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ  
НАНОМАТЕРИАЛЫ»**

# АБСОРБЦИОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С ГАЛЛИЙСИЛИКАТНОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ, ЛЕГИРОВАННОЙ ХРОМОМ.

Абрамов А.Н.

Россия, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук, abramovan84@mail.ru

Проведено исследование оптических свойств волоконных световодов (ВС) с сердцевинной из галлийсиликатного стекла, легированного ионами хрома с перспективой создания на их основе перестраиваемых лазеров и широкополосных усилителей, работающих в диапазоне длин волн 600 - 900 нм. Учитывая низкий квантовый выход люминесценции ионов переходных металлов в силикатных стеклах представляет большой интерес получить  $\text{Cr}^{3+}$  в стеклообразной матрице в кристаллическом окружении. Один из возможных способов формирования кристаллической фазы в стекле - температурная обработка образцов при температуре выше температуры стеклования.

С целью поиска наиболее оптимального состава стекла сердцевинной ВС для выделения кристаллической фазы было исследовано несколько матриц:

- $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$
- $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{:Cr}^{3+}$
- $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$
- $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{:Cr}^{3+}$ .

Добавка  $\text{TiO}_2$  использовалась как нуклеатор для более эффективного выделения кристаллической фазы.

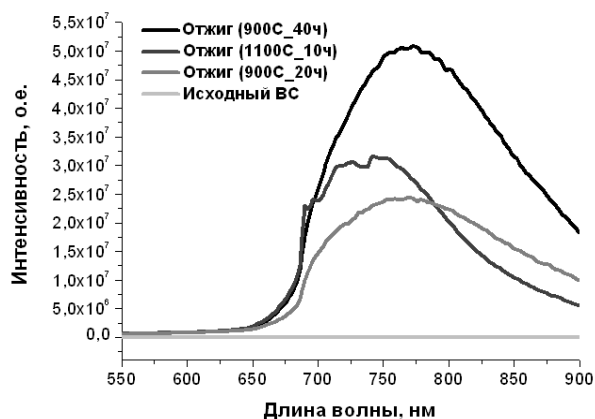


Рис. 1. Спектры люминесценции ВС состава  $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$

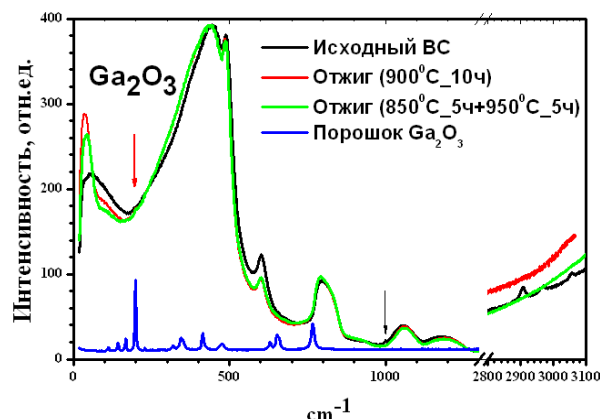


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния ВС состава  $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{:Cr}^{3+}$

В ходе спектроскопических исследований ВС выявлено, что при малых концентрациях оксида галлия < 2 моль% в спектрах поглощения присутствуют полосы как ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , так и ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . А при концентрации оксида галлия > 5 моль% ионы хрома находятся преимущественно в валентности 3+. Было установлено, что ВС изготовленные по используемой MCVD технологии показывают возрастание оптических потерь с длиной волны начиная с 800 нм. Данное увеличение поглощения с длиной волны в галлийсиликатных стеклах в литературе не обсуждается.

Показано, что тепловая обработка образцов ВС приводит к сильному увеличению интенсивности люминесценции (~2-3 порядка) по сравнению с исходными. Измеренные спектры люминесценции от образцов ВС отчетливо демонстрируют сильную зависимость интенсивности люминесценции от температуры и времени отжига. Изменение температуры отжига приводит к изменению формы спектра, а увеличение времени отжига приводит к увеличению интенсивности люминесценции (рис.1). Наибольшую интенсивность люминесценции показали ВС с добавкой нуклеатора ( $\text{TiO}_2$ ).

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и РФА установлено, что отжиг приводит к образованию кристаллической фазы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в сердцевинах ВС всех составов. Появление узкого пика на  $200\text{ см}^{-1}$  в спектре КР для двух режимов отжига говорит о том, что размеры образованных кристаллов больше 10 нм (рис.2). Объемное количество кристаллов оценивается ~ 0.1 %. Наличие низкочастотного пика  $42\text{-}47\text{ см}^{-1}$  говорит о том, что наряду с кристаллитами, в ВС присутствуют также области предкристаллизации.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Гурьянову А.Н. и коллегам: Яшкову М.В., Колташеву В.В.

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕССВИНЦОВЫХ КЕРАМИК В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Абубакаров А.Г.

Россия, НИИ физики ЮФУ, e-mail: ilich001@yandex.ru

Вследствие значительной токсичности соединений свинца в последние годы идёт интенсивный поиск альтернативных материалов. Предпосылками для подобных усилий послужило формирование новой законодательной базы [1]. Для расширения ассортимента бессвинцовых сегнетопьезоэлектрических материалов (СПКМ) большое значение приобрели методы, направленные на изменение отдельных параметров материала за счёт дизайна технологии или модифицирования. Несмотря на достигнутые успехи в направлении создания новых несвинцосодержащих СПКМ, их поведение в силовых режимах, знание которого необходимо для использования в высоковольтных пьезоэлектрических преобразователях, изучено явно недостаточно.

Настоящая работа посвящена исследованию электроупругих, деформационных и реверсивных характеристик твердых растворов систем  $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$  и  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ , модифицированных оксидами  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{NiO}$ , в высоких электрических полях.

Измерения электрофизических параметров ТР проводились в соответствии с ОСТ 11 0444-87. При этом определяли относительные диэлектрические проницаемости поляризованных ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ) и неполяризованных ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) образцов, пьезомодули  $-|d_{31}|$ ;  $d_{33}$ , коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний ( $K_p$ ), механическую добротность ( $Q_M$ ), скорость звука ( $VE1$ ); пьезочувствительность ( $g_{33}$ ) и акустический импеданс ( $z$ ) определяли по формулам:  $g_{33} = d_{33}/(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0)$  и  $z = \rho \cdot V_3^E$ , соответственно. Исследование реверсивной диэлектрической проницаемости объектов осуществлялось на сконструированной в НИИ физики ЮФУ установке, включающей высоковольтный выпрямитель (источник постоянного напряжения) для плавной подачи на исследуемый образец постоянного напряжения (от 0 до 4 кВ), измеритель емкости и проводимости (LCR-измеритель Agilent E4980A, частота 100 кГц), рабочую камеру, где располагается измеряемый образец, внутреннее пространство которой заполнено полиэтиленсилоксановой жидкостью ПЭС-5. Измерения электроупругих характеристик (деформаций  $\xi_3$  и расчёта обратных пьезомодулей  $d_{33}$ ), индуцированных приложенным к пьезоэлементу электрическим полем  $E_3$ , производили на специально сконструированном в НИИ физики ЮФУ стенде.

Основные электрофизические характеристики изученных материалов при комнатной температуре представлены в таблице.

Таблица.

Основные электрофизические характеристики некоторых исследованных керамик.

Основа+ Модификатор	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$K_p$	$K_t$	$K_t/K_p$	$ d_{31} $ , пКл/Н	$d_{33}$ , пКл/Н	$g_{33}$ , мВ·м/Н	$Q_M$
$(\text{Na,Li})\text{NbO}_3+0.01\text{MnO}_2$	137	0,18	0,51	2,833	10	44	36,29	550
$(\text{Na,Li})\text{NbO}_3+0.02\text{MnO}_2$	178	0,14	0,39	2,786	9	42	26,66	494
$(\text{Na,Li})\text{NbO}_3+0.03\text{MnO}_2$	276	0,16	0,52	3,250	13	42	17,19	443
$(\text{Na,K})\text{NbO}_3+0.01\text{NiO}$	908	0,39	-	-	66	150	18,67	88
$(\text{Na,K})\text{NbO}_3+0.02\text{NiO}$	1143	0,42	-	-	83	203	20,07	72
$(\text{Na,K})\text{NbO}_3+0.01\text{CuO}$	754	0,32	0,38	1,188	50	125	18,73	117
$(\text{Na,K})\text{NbO}_3+0.02\text{CuO}$	857	0,19	0,52	2,737	37	90	11,87	112
$(\text{Na,K})\text{NbO}_3+0.03\text{CuO}$	714	0,24	0,48	2,000	35	94	14,88	134

Все использованные в работе модификаторы приводят к росту механической добротности и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ). По влиянию же на пьезоэлектрические характеристики их можно разделить на 2 группы:  $\text{CuO}$  и  $\text{MnO}_2$  способствуют увеличению пьезоанизотропии (снижению пьезоэлектрических коэффициентов планарной моды колебаний и стремительному росту толщинных пьезооткликов); с  $\text{NiO}$  же связано резкое (до 20%) усиление пьезоэлектрической активности как планарной, так и толщинной мод колебаний.

Полуциклы петель электромеханического гистерезиса изученных материалов характерны для образцов с относительно низкой проводимостью и высокой электрической прочностью. Высокие значения напряжённости электрического поля  $E = (7\div 9)$  кВ/см и пологий максимум (с насыщением при  $d_{33}^{\text{обп}} = (500\div 900)$  пм/В) на зависимостях  $d_{33}^{\text{обп}}(E)$  позволяют отнести исследованные керамики к группе

сегнетожестких СПКМ. Однако наблюдаемое смещение максимума  $d_{33}^{\text{обп}}$  (E) в область низких полей с ростом концентрации вводимых модификаторов, позволяет говорить о некотором снижении степени сегнетожесткости.

Полученные зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости от напряжённости электрического поля неполяризованных ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) керамик имеют форму „бабочки”, характерную для классических СПКМ. В изученных материалах наблюдаются относительно небольшие значения  $\epsilon/\epsilon_0 = (140 \div 180)$ , слабо зависящие от величины напряжённости электрического поля ( $\Delta\epsilon/\epsilon_0(E) = (2 \div 20)$ ). Как известно [2], в случае кристаллов с доменной структурой вклад в  $\epsilon/\epsilon_0$  дают колебания доменных стенок и на величине  $\epsilon/\epsilon_0$  сказываются также эффекты механического зажатия  $180^\circ$ -ных доменов. Поэтому зависимость реверсивной  $\epsilon/\epsilon_0$  в сегнетоэлектрической фазе от смещающего поля определяется, главным образом, изменениями доменной структуры, к которым это поле приводит. С приложением смещающего поля связано несколько эффектов: исчезновение  $180^\circ$ -ных стенок [3] и "освобождение" доменов, в результате чего на начальном участке зависимостей  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  (E) и  $\epsilon/\epsilon_0$  (E) увеличивается с ростом E [4]. Дальнейший рост E приводит к укрупнению доменов и уменьшению вклада колебаний доменных стенок, в результате чего  $\epsilon/\epsilon_0$  уменьшается [2]. К этому же приводят  $90^\circ$ -ные переориентации доменов в силу существенной анизотропии диэлектрических свойств ( $\epsilon_a \gg \epsilon_c$ ).  $\epsilon/\epsilon_0$  заметно уменьшается и при значениях E, близких к коэрцитивному полю, когда образуется много антипараллельных доменов [2]. Уменьшение связано с эффектом "зжатия" отдельных доменов. Различия в поведении реверсивной  $\epsilon/\epsilon_0$  материалов разной степени сегнетожесткости, безусловно, связаны с различной степенью подвижности доменных границ: наиболее мобильны доменные переориентации в сегнетомягких-керамиках, в меньшей степени, как в изученных нами твёрдых растворах – в СЖ материалах. Зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости от напряжённости постоянного смещающего поля для поляризованных керамик,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(E)$ , резко отличаются от предыдущих: при приложении поля в направлении, противоположном направлению поляризации (левые полуциклы),  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  резко снижается, а при ориентации поля вдоль направления поляризации  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , напротив, возрастает, что также свидетельствует о высокой энергетике доменных переориентаций и анизотропии свойств материалов.

Высокие значения  $d_{33}^{\text{обп}}$  (E) изученных керамик делают их перспективными основами для разработки нового поколения экологически безопасных высоковольтных электромеханических преобразователей. Кроме того, обращает на себя внимание факт резкого (более, чем в 3 раза) возрастания чувствительности  $\epsilon/\epsilon_0$  по отношению к воздействию внешнего смещающего при поляризации керамик. Это явление может использоваться для создания адаптивных электромеханических преобразователей. Устойчивость же диэлектрических характеристик и низкая  $\epsilon/\epsilon_0$  неполяризованных керамик делают также возможным их применение в качестве высокочастотных конденсаторов.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – Резниченко Ларисе Андреевне и всем сотрудникам отдела активных материалов за неоценимую помощь в проведении и обсуждении этой работы.

#### Список литературы.

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment. // Official Journal of the European Union. 2003. № 37. P. 19 – 23.
2. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Ленинград. Изд-во "Наука". 1985.-396 с
3. De Vries R.C.,Burke J.E.// J.Amer. Ceram. Soc. 1957. V.40. P. 200-205.
4. Турик А.В., Сидоренко Е.Н., Жестков В.Ф., Комаров В.Д. Реверсивные свойства сегнетокерамик типа ВаТiO<sub>3</sub> на СВЧ. // Изв. АН ССР. Сер.физ. 1970. Т.34. № 12. С.2590-2593.

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ВХОДУ ВИХРЕЙ В ТЕКСТУРИРОВАННЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ Y-Ba-Cu-O

Авдеев М.А.

Россия, Воронежский государственный технический университет, miguel14@mail.ru

Текстурированные металлооксиды представляют собой отдельную группу керамических высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), обладающую нетривиальными свойствами. Это обусловлено рядом особенностей, ключевой среди которых является слабо развитая джозефсоновская среда. Вследствие этого, в текстурированных ВТСП, подобно классическим металлическим сверхпроводникам, зарождение вихрей Абрикосова происходит в условиях отсутствия возможности трансформации одной формы вихрей в другую [1].

В этой связи необходимо провести широкий спектр исследований таких материалов. В литературе слабо освещенным остается вопрос о существовании в них энергетического барьера, созданного дефектным приповерхностным слоем [2].

В настоящей работе представлены результаты исследований, проведенных с целью установления существования энергетического барьера входу вихрей в объем сверхпроводника и его влияния на характер проникновения магнитного поля. Изучались образцы пяти партий с разным содержанием нормальной фазы ( $x$ ) Y-211, полученные по методике текстурирования в расплаве (MTG) [3]. Исследования выполнялись индуктивным методом [4] на установке, описанной в [5], при температуре кипения азота. В эксперименте определялась величина магнитного потока в зависимости от значения индукции разворачиваемого постоянного внешнего магнитного поля.

Процесс проникновения и распространения магнитного поля показан на рис. 1а, где приведены графики полевых зависимостей изменения магнитного потока для всех партий. На кривых  $\Delta\Phi(B_e)$  можно выделить четыре основных участка.

На участке I при изменении  $B_e$  от 0 до поля проникновения  $B'$  зависимость  $\Delta\Phi(B_e)$  совмещается с осью абсцисс и носит линейный характер. Сверхпроводник находится в мейсснеровской фазе, магнитное поле вытеснено из объема сверхпроводящих областей.

На участке II происходит проникновение и начало распространения магнитного поля. Сверхпроводник переходит в смешанное состояние. Кривая  $\Delta\Phi(B_e)$  имеет более сложный характер. Происходит в основном монотонный рост изменения магнитного потока с ростом величины внешнего поля.

На участке III происходит сначала заметное уменьшение  $\Delta\Phi$ , а затем быстрый рост, заканчивающийся выходом на небольшое плато, окончание которого интерпретируется как поле перегрева  $B_{cl}^*$  [1].

На участке IV в полях выше поля перегрева значение  $\Delta\Phi$  в сверхпроводнике возрастает, что связано с увеличением плотности потока в объеме сверхпроводника.

Как показали результаты исследований, на участке II поведение кривых  $\Delta\Phi(B_e)$  носит неоднозначный характер, проявляющийся в том, что рост величины проникшего потока (а значит и количества зародившихся в приповерхностном слое вихрей Абрикосова) происходит ступенчато. На рис. 1б более крупно показаны участки I и II зависимостей  $\Delta\Phi(B_e)$ . Видно, что на каждой кривой насчитывается четыре – пять ступенек.

Учитывая, что в керамических иттриевых ВТСП было подтверждено наличие барьера [6], можно предположить, что в исследованных в данной работе образцах вихри также проникают в объем не по отдельности, а связками, которые задерживаются и накапливаются в приповерхностном слое барьером (в классических сверхпроводниках он распространяется на глубину большую чем  $\lambda$ ). Этому процессу на графике соответствует ступенька. При достижении связками некоторой количественной величины (в этом приповерхностном слое), давление внешнего поля становится достаточным для преодоления этого барьера, т.е. вихри проникают в объем, кривая зависимости  $\Delta\Phi(B_e)$  испытывает резкий скачок. В дальнейшем процесс повторяется. Закрепление в объеме переднего фронта связки вихрей на центрах пиннинга в виду действия между вихрями сил отталкивания способно оказать тормозящее действие связок в целом. Таким образом, поведение рассматриваемой зависимости на участке II может быть интерпретировано как связанное с наличием барьера.

Очевидно, что на базе полученных результатов можно вести не только качественное, но и количественное обсуждение обнаруженного энергетического барьера. Анализ рис. 1б позволил рассчитать число вихрей  $N$  в связке по высоте ступенек. Оно составляет порядка  $10^5$ — $10^6$  вихревых нитей. Какая-либо зависимость числа вихрей в связке от фазового состава не выявлена.

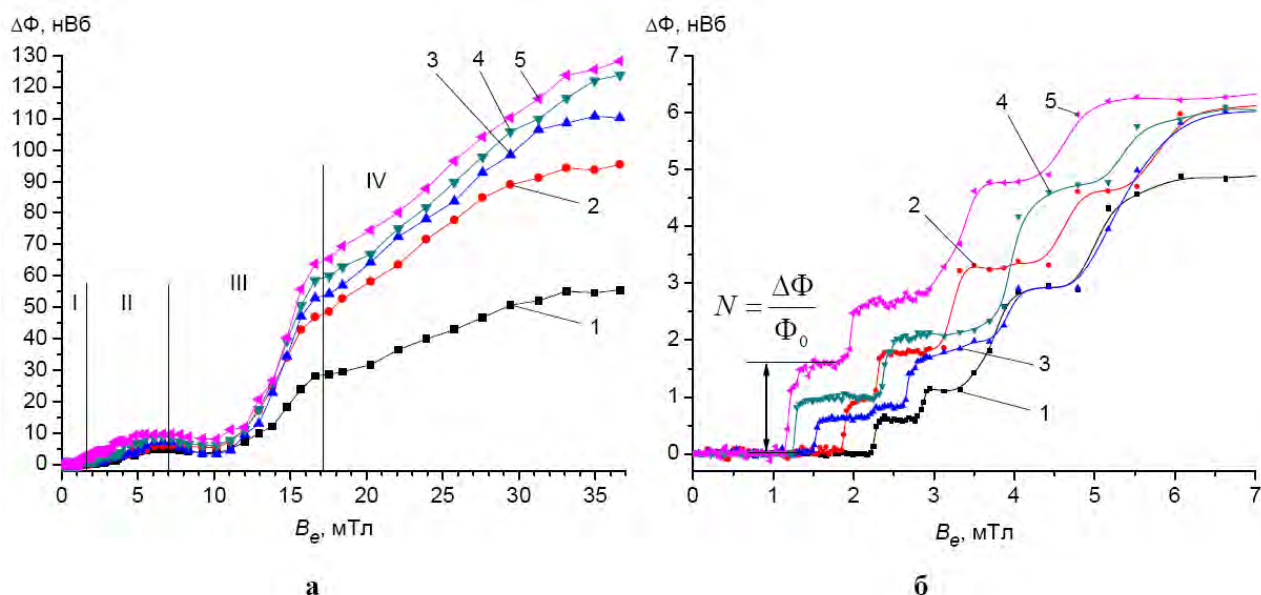


Рис. 1 – Полевые зависимости изменения магнитного потока на всем исследуемом интервале полей (а) и на интервале от 0 до 7 мТл (б): 1 – партия Y-I-01 (доля нормальной фазы  $x = 0,32$ ); 2 – Y-I-02 ( $x = 0,28$ ); 3 – Y-I-03 ( $x = 0,20$ ); 4 – Y-I-04 ( $x = 0,12$ ); 5 – Y-I-05 ( $x = 0,08$ ).

Дальнейшее поведение кривых  $\Delta\Phi(B_e)$  (участок III), как отмечалось, носит неоднозначный характер. Возможной причиной такого поведения может быть проявление аномального эффекта выдавливания, характерного для некоторых ВТСП [7]. Необходимо отметить, что данный сверхпроводник является пространственно неоднородным, а таким структурам присущи свои особенности, например, как показано в работе [8].

Таким образом, впервые экспериментально установлено существование в текстурированных ВТСП энергетического барьера и его влияние на процесс проникновения магнитного поля. Вихри Абрикосова проникают в объем сверхпроводника в виде связок, что проявляется в ступенчатом характере роста полевой зависимости изменения магнитного потока в полях выше первого критического. Рассчитано, что связка содержит порядка  $10^5$ – $10^6$  вихревых нитей.

Автор выражает благодарность научному руководителю Милошенко В.Е., а также сотрудникам Криогенной лаборатории Шушлебину И.М. и Калядину О.В. за обсуждение результатов.

Список публикаций:

1. Шушлебин И.М., Калядин О.В. // Вестник ВГТУ. 2007. Т. 3. № 8. С. 78.
2. Милошенко В.Е., Воронин Б.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3701.
3. Паринов И.А. Микроструктура и свойства высокотемпературных сверхпроводников. Т.1. Ростов-на-Дону: РГУ. 2004. 784 с.
4. Роуз-Инс А., Родерик Е. Введение в физику сверхпроводимости. М. 1972. 272 с.
5. Милошенко В.Е., Шушлебин И.М., Калядин О.В. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 3. С. 403.
6. Милошенко В.Е., Шушлебин И.М. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 8. С. 1447.
7. Шушлебин И.М., Милошенко В.Е. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 2. С. 299.
8. Головашкин А.И., Жерихина Л.Н., Кулешова Г.В. и др. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. № 4. С. 684.

## Са-СИАЛОНЫ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ЕВРОПИЕМ: СИНТЕЗ И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Ахмадуллина Н.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН),  
nakhmadullina@mail.ru

Оксонитридные и нитридные люминесцентные фазы как новый класс неорганических люминофоров вызывают интерес, прежде всего, благодаря возможности их применения в качестве материалов для твердотельных источников освещения – светодиодов белого света. В последнее время

особое внимание привлекают люминофоры на основе нитридов и оксонитридов кремния (структуры типа сиалон), легированных редкоземельными металлами. В частности, кальцийсодержащий  $\alpha$ -сиалон, легированный Ce(III), является эффективным люминофором с излучением синего цвета. Люминофоры с излучением зеленого цвета были получены на основе  $\beta$ -сиалона, легированного Eu(II). Кальцийсодержащий  $\alpha$ -сиалон, также легированный Eu(II), излучает в желтой области спектра. При этом было показано, что излучение может быть “настроено” как посредством изменения концентрации легирующего компонента, так и заменой щелочноземельного металла (кальция) в составе сиалона. В целом новый класс люминофоров демонстрирует возможности применения в белых, двухцветных или мультихроматических светодиодах с высокой световой отдачей и высокой хроматической стабильностью. Благодаря своим уникальным характеристикам нитридные и оксонитридные люминофоры также представляют интерес в качестве материалов для детекторов ионизирующих излучений с фотодиодной регистрацией, сцинтилляционных экранов и мультимедийных дисплеев. Наиболее перспективными представляются фазы, содержащие Eu(II) и Ce(III).

В настоящей работе представлены результаты синтеза активированных ионами Eu(II) Ca-сиалонов и исследования их люминесцентных характеристик при возбуждении импульсным электронным пучком.

Синтез исследуемых образцов люминофоров 1–8 был осуществлен твердофазным методом и комбинацией золь–гель метода с карботермическим восстановлением – азотированием. Основные характеристики синтезированных образцов приведены в табл. 1. Образцы разделены на две группы по способу синтеза и концентрации легирующей примеси (Eu(II)): первая группа включает в себя образцы 1–3, вторая – образцы 4–8.

Таблица 1. Основные характеристики синтезированных образцов

Метод	Состав	Исходные соединения / (номер образца)
Твердофазный синтез	$\text{Ca}_{0,9}\text{Eu}_{0,07}\text{Si}_{8,985}\text{Al}_{13,015}\text{O}_{1,005}\text{N}_{12,985}$	CaO, $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN (1)
	$\text{Ca}_{0,875}\text{Eu}_{0,09}\text{Si}_{8,97}\text{Al}_{5,03}\text{O}_{1,01}\text{N}_{14,99}$	CaO, $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN (2)
	$\text{Ca}_{0,6}\text{Si}_{10,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_{0,6}\text{N}_{15,4}$	CaO, $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN (3)
Комбинация твердофазного и золь-гель синтеза	$\text{Ca}_{0,925}\text{Eu}_{0,075}\text{Si}_9\text{Al}_3\text{ON}_{15}$	CaCO <sub>3</sub> , $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , ТЭОС – 22% (4)
		CaCO <sub>3</sub> , $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , ТЭОС – 22% (5)
		CaCO <sub>3</sub> , $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , ТЭОС – 11%, С – 0.6% (6)
		CaCO <sub>3</sub> , $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , ТЭОС – 11%, С – 0.8% (7)
		CaCO <sub>3</sub> , $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , ТЭОС – 22% (8)

По данным рентгенофазового анализа, во всех образцах фиксируется незначительное количество примесной фазы AlN, кроме образца 3, соответствующего однофазному Ca-сиалону. В образцах 4–7 отмечается присутствие небольшого количества  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а в образце 5 (многофазном) – существенное количество фазы на основе  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Спектры ИКЛ образцов 1–8 представлены на рисунке 1:

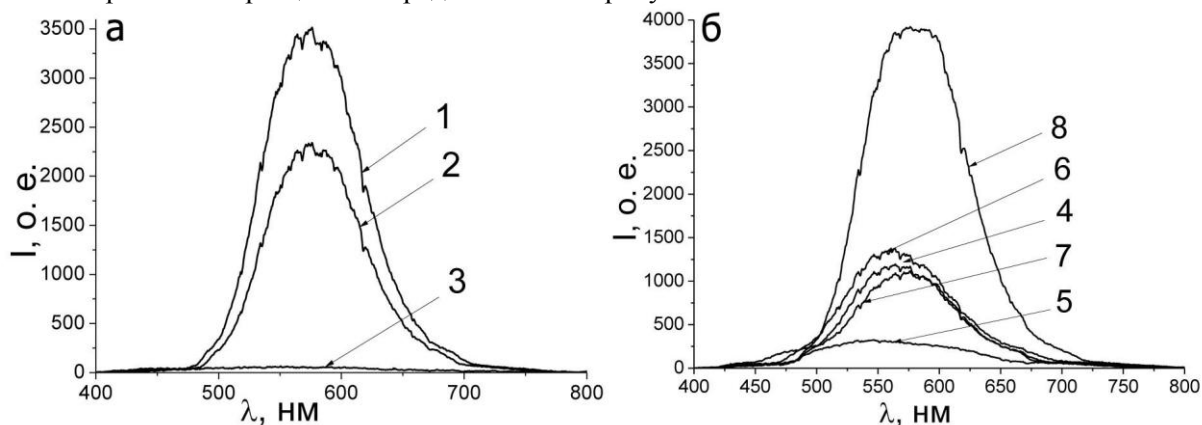


Рисунок 1. Спектры ИКЛ образцов 1–3 (а) и 4–8 (б) (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1).



Спектральный диапазон свечения образцов находится в области 480–725 нм. Максимумы спектров свечения образцов первой группы (1–3) находятся при 575 нм, второй (4–8) – при 570–575 нм. В первой группе образцов самым интенсивным свечением обладает образец 1, содержащий 7.2 ат. % Eu(II) (относительно суммы Ca(II) и Eu(II)). Увеличение концентрации ионов европия в матрице Ca-сиалонов (9.3 ат. % Eu(II) в образце 2) приводит к тушению люминесценции (рис. 1). В отличие от активированных образцов образец 3 не содержит примеси РЗЭ (т.е. Eu) и практически не люминесцирует, поэтому достаточно интенсивное свечение активированных европием Ca-сиалонов относится к межконфигурационным переходам  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  в ионах Eu(II). Типичных узких полос в диапазоне 580–620 нм, характерных для внутрицентровых оптических переходов в ионе Eu(III), не обнаружено. Во второй группе образцов (4–8) концентрация ионов европия оставалась неизменной (7.5 ат. %), однако для их получения использовали различную концентрацию исходных компонентов, а в некоторых случаях иной химический состав реагентов. Следует отметить, что самым интенсивным свечением в этой группе, а также и среди всех изученных обладает образец 8 (рис. 2б). Интенсивность свечения образцов 4, 6, 7 находится примерно на одном уровне. Самым слабым свечением обладает образец 5. Очевидно, что в данном случае на интенсивность свечения Ca-сиалонов существенное влияние оказывает фазовый состав образцов: чем выше содержание  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (т.е. остатка исходного компонента, не провзаимодействовавшего в ходе синтеза) в образцах, тем ниже его люминесцентные характеристики.

Для измерения кинетических характеристик свечения Ca-сиалонов в каждой группе были выбраны образцы с наибольшей интенсивностью свечения, а именно образцы 2 и 8. Измерения проведены для длины волны люминесценции 575 нм, т.е. при максимальном значении интенсивности полосы люминесценции. Постоянная времени затухания люминесценции для образца 1 составляет  $\tau = 421$  нс, а для образца 8  $\tau = 434$  нс. Медленная компонента затухания не обнаружена. Измеренные временные параметры свечения Ca-сиалонов с европием позволяют однозначно отнести наблюдаемые полосы люминесценции к межконфигурационным переходам  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  в ионе Eu(II). Также с целью определения практически важных интегральных характеристик свечения образцов были рассчитаны координаты цветности, которые для образцов первой группы (1 и 2) составляют (0.47; 0.51), а для второй группы Ca-сиалонов координаты цветности изменяют свое значение в зависимости от условий синтеза.

Автор выражает благодарность д.х.н. Каргину Ю.Ф. (ИМЕТ РАН), асп. Лысенкову А.С. (ИМЕТ РАН), д.ф.-м.н. Шульгину Б.В. (УрФУ), д.ф.-м.н. Соломонову В.И. (ИЭФ УрО РАН) за помощь в проведении исследований.

## **НЕОРГАНИЧЕСКИЙ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЙ МЕТАЛЛОКОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД И БИСМИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

**Бондаренко Ю.М.**

*Россия, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
ya-matitek-bel@yandex.ru*

В России на сегодняшний день функционируют три крупных АЭС (Курская, Ленинградская и Смоленская) с реакторами большой мощности канального типа (РБМК-1000), на 11 энергоблоках которых (из 30) производится 46% электроэнергии от общей мощности всех АЭС страны. В связи с этим приобрело чрезвычайную актуальность решение задач по обеспечению безопасности рабочего персонала и оборудования в атомно-энергетической и радиохимической промышленности. Многие из традиционных материалов для радиационной защиты (такие как бетон, свинец, сталь и др.) уже не отвечают современным требованиям, предъявляемых к ним по многим технико-экономическим, эксплуатационным и экологическим характеристикам. Поэтому возникает острая необходимость в создании новых нетрадиционных эффективных радиационно-защитных композиционных материалов.

Особый интерес представляет альтернативный неорганический металлокомпозиционный материал, состоящий из теплопроводной матрицы (алюминиевые сплавы) и стойких к воздействию высокоэнергетических полей  $\gamma$ -излучения армирующих компонентов (железосодержащий  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и висмитовый  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  наполнители).

В табл.1. приведены основные физико-механические свойства неорганического радиационно-защитного металлокомпозиционного материала на основе высокодисперсных железосодержащих горных пород и висмутитового наполнителя.

Разработанный металлокомпозиционный материал способен обеспечивать биологическую защиту от потоков быстрых электронов с энергией до 6,2 МэВ; от  $\gamma$ -излучения в энергетическом диапазоне от 0,06 до 1,2 МэВ ( $^{60}\text{Co}$ ).

Сочетание высоких прочностных, эксплуатационных и радиационно-защитных свойств таких неорганических металлокомпозиционных материалов, позволяет использовать их в качестве несущих конструкций на ядерно-энергетических объектах, а так же в авиакосмической промышленности, военно-морском флоте.

Таблица 1

Основные физико-механические свойства неорганического радиационно-защитного металлокомпозиционного материала

№ п/п	Показатель	Значение
1	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	3945
2	Прочность на сжатие, МПа	790
3	Прочность на изгиб, МПа	290
4	Прочность на растяжение, МПа	215·10 <sup>3</sup>
5	Твердость по Бринеллю, НВ (10, 3000, 10)	207
6	Твердость по Роквеллу, НRV	85
7	Микротвердость по Виккерсу, МПа	4000
8	Водопоглощение в теч. 30 сут., %	0
9	Температура эксплуатации без потери геометрии, °С	до 550

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н., доценту Матюхину П.В. и научному консультанту д.т.н., профессору Павленко В.И.

## ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОЗОЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПРИДАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Галкина О.Л.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, olgalgalkina@mail.ru*

Актуальным направлением в современном материаловедении является получение текстильных материалов, обладающих свойствами отталкивания грязи и масел, проявляющих гидрофобные, бактерицидные эффекты, имеющих повышенную термическую устойчивость и стойкость к воздействию кислот и оснований. Перспективны разработки, связанные с созданием «умного текстиля», проявляющего высокую бактерицидную активность, а также способность к самоочистке от органических загрязнений под действием света. Перспективным методом для получения волокон и текстильных материалов, модифицированных функциональными наночастицами, является золь – гель технология. Дынный метод обеспечивает новый способ функционализации ткани путем ее обработки в жидкофазных системах зольей, приводящей к закреплению наночастиц на поверхности волокон и тем самым, приданию тканям новых, специфических свойств.

Среди широкого спектра возможного практического применения основной трудностью, при создании гибридных материалов, является отсутствие прочных связей между наночастицами диоксида титана и полимером, что приводит к ухудшению свойств в процессе эксплуатации.

Данная работа посвящена разработке «умного текстиля» обладающего высокой фотокаталитической активностью в реакциях деструкции органических соединений и повышенными бактерицидными свойствами, на базе предлагаемого нового метода получения хлопковых волокон, модифицированных наночастицами  $\text{TiO}_2$ . Для получения сшивки наночастиц диоксида титана с хлопковыми волокнами в качестве спейсера была применена 1,2,3,4 бутан тетракарбоновая кислота. С целью равномерного нанесения активного компонента внутри и на поверхности целлюлозного волокна, хлопковые ткани обрабатывали гидрозоле кристаллического диоксида титана.

Нанокристаллический диоксид титана был получен методом низкотемпературного золь – гель синтеза в водной среде.

Применение полученного гидрозоля  $\text{TiO}_2$  для обработки текстильной ткани за счет малого размера частиц и высокой седиментационной способности позволяет достигать равномерного распределения по всей поверхности хлопкового волокна. Гидродинамический радиус наночастиц гидрозоля диоксида титана составляет 20 нм, что свидетельствует о том, что образующиеся в процессе гидролиза агломераты пептизируются азотной кислотой, используемой в процессе синтеза с образованием устойчивого золя, состоящего из ультрамелких наночастиц. (рис.1.).

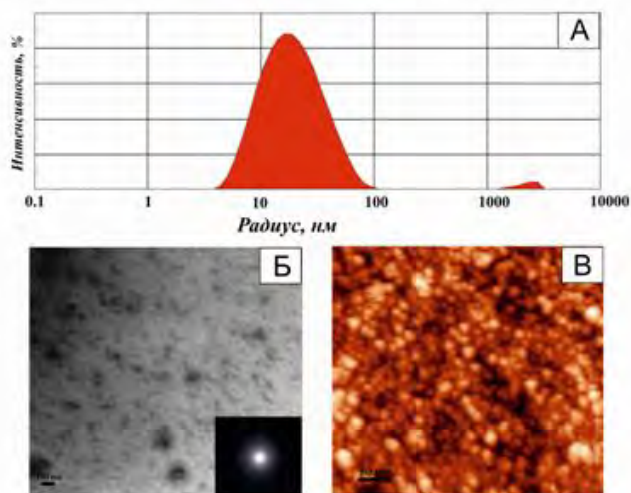


Рис.1. Средний гидродинамический радиус чистого гидрозоля  $\text{TiO}_2$  (1), электронно – микроскопические изображения гидрозоля  $\text{TiO}_2$  (2,3)

Морфология, текстурные свойства, термическая стабильность хлопкового волокна до и после обработки наночастицами  $\text{TiO}_2$  были изучены с помощью рентгенофазового анализа (РФА), ИК – спектроскопии, низкотемпературной адсорбцией/десорбции азота, термическим анализом. Согласно РФА, полученные материалы обладают преимущественно анатазно–брукитной модификацией. Результаты показали, что модифицирование ткани гидрозодем диоксида титана без использования сшивающего агента 1,2,3,4 бутан тетракарбонной кислоты не приводит к прочной фиксации наночастиц на поверхности хлопкового волокна. Напротив, по данным ИК – спектроскопии было найдено, что при добавлении к гидрозолю  $\text{TiO}_2$  сшивающего агента БТКК и гипофосфита натрия как катализатора реакции сшивания, наблюдается смещение полосы поглощения от  $1642$  к  $1660 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о формировании  $\text{Ti-O-C}$  связи. Для исследования пористой структуры хлопкового волокна до и после обработки наночастицами  $\text{TiO}_2$  была проведена низкотемпературная адсорбция/десорбция азота. Для всех полученных материалов характерно наличие только микропор. Было установлено, что хлопковые волокна, обработанные модифицированным диоксидом титана с использованием сшивающего агента, проявляют ярко выраженные бактерицидные свойства и самоочищающиеся свойства.

Автор выражает благодарность д.х.н, проф. Агафонову Александру Викторовичу и к.х.н. Виноградову Владимиру Валентиновичу. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97538.

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНПЛАСТИКОВ ИЗ ТКАНЫХ И НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Геров М.В.

Россия, Федеральное научное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, [zodom@mail.ru](mailto:zodom@mail.ru)

Создание лёгких и прочных композиционных материалов (КМ), армированных сверхвысокомолекулярными полиэтиленовыми (СВМПЭ) волокнами, является актуальной проблемой современного материаловедения, поскольку физико-химические свойства СВМПЭ-волокон в расчёте на единицу веса превосходят другие волокна и металлы. Более высокие удельные характеристики

таких КМ позволяют снизить вес изделий, уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду, понизить выбросы в атмосферу, сократить энергозатраты и потребление топлива.

Цель работы состояла в получении полиэтиленпластиков (ПЭП), армированных активированными неравновесной низкотемпературной плазмой ткаными и неткаными материалами из СВМПЭ-волокон, и исследовании свойств этих КМ.

В качестве армирующих наполнителей использовали однонаправленные нетканые материалы из многофиламентного высокопрочного высокомодульного СВМПЭ-волокна марки Duneema® SK-75 и саржевую ткань из высокопрочных СВМПЭ-нитей марки ПЭ-1 (табл. 1).

Таблица 1. Свойства СВМПЭ-волокон и нитей

Марка	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Прочность $\sigma_{\text{раст}}$ , ГПа	$\frac{\sigma_{\text{раст.}}}{\rho}$ , км	Модуль $E$ , ГПА	Относит. удл. при разрыве, %
SK-75	0,97	3,4	350	110	3,8
ПЭ-1	0,97	2,7-2,8	278-288	85-93	3,5

Матрицами служили эпоксидные и эпоксиуретановые связующие на основе эпоксидных диановых смол ЭД-20, ЭД-22 и Эпикот-828, отверждённые алифатическими и ароматическими аминами. С целью увеличения адгезионной прочности соединения матрица-волокно проводили активацию волокнистых наполнителей неравновесной низкотемпературной (ННТ) плазмой при пониженном давлении [1].

Для получения нетканых КМ изготавливали нетканые армирующие материалы намоткой волокна на полуоую рамку-оправку из полипропилена. Намотанное на рамки волокно обрабатывали плазмой. Нетканые материалы состояли из параллельно уложенных однонаправленных волокон с продольно-поперечной укладкой (1:1) волокна. Активированные плазмой волокнистые наполнители пропитывали полимерным связующим и получали препреги. При изготовлении КМ собирали заготовку из препрегов, полученных из чередующихся слоёв нетканых материалов или тканей. Формование КМ осуществляли прессованием заготовок нетканых и тканых препрегов.

Свойства слоистых КМ полиэтиленпластиков оценивали с помощью трёхточечной схемы нагружения образцов по разрушающим напряжениям при изгибе (ГОСТ 4648-71) и сдвиге (РТМ РС-743-86). Исследования проводили на универсальной испытательной машине «Instron 3382».

В экспериментах установлено, что после обработки ННТ плазмой нетканого материала из волокон SK-75, прочность КМ при изгибе возрастает в 1,6 раз с 265 до 436 МПа, а при сдвиге в 1,7 раза с 18,9 до 32,6 МПа. После обработки плазмой саржевой ткани из волокон ПЭ-1, прочность КМ при изгибе возрастает в 1,7 раз с 164 до 276 МПа, а при сдвиге в 1,9 раз с 13 до 24,3 МПа (табл. 2).

Для тканых КМ величина  $\sigma_{\text{изг}}$  равна 276 МПа, а для нетканых КМ она в ~1,6 раза выше и составляет 436 МПа. Прочность тканей ниже, чем у образующих её волокон, вследствие изгиба и кручения волокон в нитях, изгиба нитей в тканях, появления контактных напряжений в местах соприкосновения основы и утка, а также вследствие текстильной переработки. Таким образом, очевидно преимущество нетканых материалов при армировании КМ полиэтиленпластиков.

Таблица 2. Свойства слонстых полиэтиленпластиков

Нетканые ПЭП		
Характеристики КМ	СК-75/ЭПУР, укладка (1:1)	
	Без обработки	После обработки
$V_f, \%$	72	56
$\delta, \text{mm}$	3,2	3,3
$\sigma_{\text{илл}}, \text{МРА}$	265	436
$\tau_{\text{сдвиг}}, \text{МРА}$	18,9	32,6
Тканые ПЭП		
Характеристики КМ	ПЭ-1 саржа/ЭПУР, укладка (1:1)	
	Без обработки	После обработки
$V_f, \%$	60	55
$\delta, \text{mm}$	3,3	3,3
$\sigma_{\text{илл}}, \text{МПа}$	164	276,0
$\tau_{\text{сдвиг}}, \text{МПа}$	13	24,3

Автор выражает огромную благодарность научным консультантам д.т.н. Кудинову В.В., д.т.н. Колмакову А.Г., д.т.н. Корнеевой Н.В.

Список использованной литературы:

1. Кудинов В.В., Шаехов М.Ф., Корнеева Н.В. Влияние плазменной обработки и технологии пропитки на прочность соединения полиэтиленового волокна с эпоксидной матрицей при получении композиционных материалов // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 3.–С.18 – 24.

## ПОРИСТЫЕ ГРАНУЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИАПАТИТ – КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ КОСТНОЙ ИНЖЕНЕРИИ.

Гольдберг М.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия, naiv.super@gmail.com*

Одной из актуальных проблем биоматериаловедения является создание биорезорбируемых материалов для инженерии костной ткани. Такие материалы применяются при заполнении костного дефекта в качестве пористых матриц с культивированными на них факторами роста и мезенхимальными стволовыми клетками и впоследствии замещаются естественной костной тканью. Материалы на основе фосфатов кальция являются наиболее перспективными благодаря схожести их минерального и химического состава составу естественной костной ткани [1]. При этом наиболее близкие и хорошо изученные материалы – гидроксиапатит (ГА) и карбонат-замещенный гидроксиапатит (КГА) обладают недостаточной скоростью биорезорбции. Повышения биорезорбции можно достичь введением в материалы более растворимой биосовместимой фазы, такой как карбонат кальция (КК) [2]. В данной работе было проведено исследование пористых гранул на основе системы ГА-КК в широком диапазоне концентраций. Основным преимуществом данных материалов является контролируемая скорость биорезорбции, которая позволяет подбирать оптимальный материал для соответствующего размера костного дефекта и возраста пациента в зависимости от соотношения компонентов. При этом химическим методом осаждения из водных растворов можно получить смешение фаз ГА и КК на наноуровне, что препятствует избирательной резорбции более растворимого КК.

Нанодисперстные порошки системы ГА-КК с массовыми соотношениями компонентов 80/20, 60/40, 50/50, 30/70 и 20/80 масс.% получали методом осаждения из водных растворов, применяя для материалов с низким содержанием КК старение в маточном растворе в течение 21 суток, а для материалов с высоким содержанием КК – механическую активацию сразу после синтеза [3]. Для получения гранул в порошки вводили спекающие добавки, после чего получали шликер на основе



поливинилового спирта и желатина. Гранулы получали методом несмешивающихся жидкостей в растительном масле. Спекание гранул проводилось в атмосфере  $\text{CO}_2$  при  $T=680^\circ\text{C}$  для материалов 80/20, 60/40, 50/50, 30/70 масс.% ГА/КК, и при  $T=640^\circ\text{C}$  для материала 20/80 масс. % ГА/КК. Согласно данным рентгенофазового анализа, материалы после спекания были двухфазными и содержали КК и КГА. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, гранулы имеют взаимосвязанные поры с бимодальным распределением пористости по размерам – присутствуют крупные поры размером 50-300 мкм и мелкие поры 1-5 мкм. При этом размер частиц составляет 100-300 нм. Исследование растворимости *in vitro* в растворе SBF подтвердило, что с увеличением содержания КК растворимость материалов возрастает. Проведенный эксперимент *in vitro* на модели фибробластов человека показал отсутствие острой цитотоксической реакции и биосовместимость всех материалов. При подкожной имплантации крысам материала с массовым соотношением 60/40 масс.% ГА/КК, было показано, что материалы поддерживают неоваскуляризацию, формирование соединительной ткани.

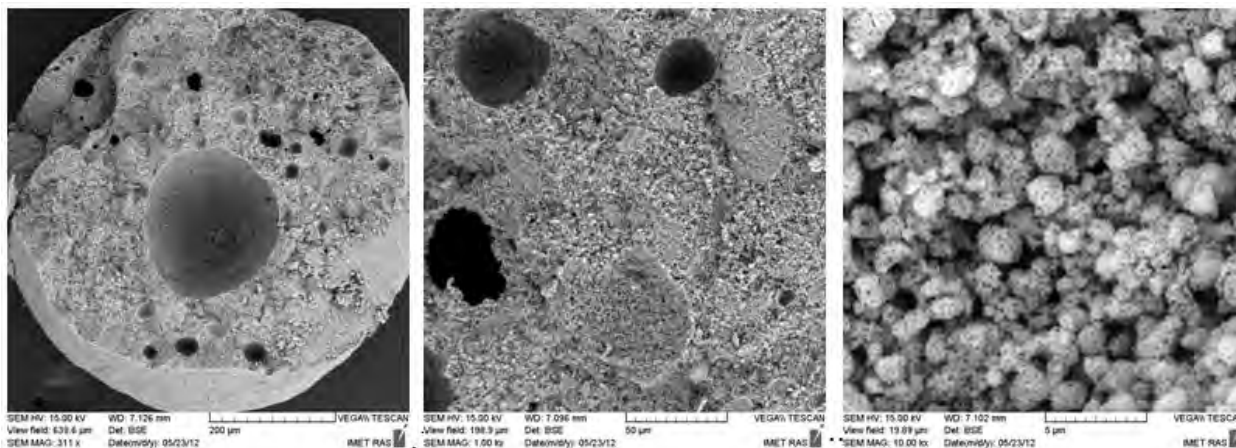


Рис.1 Микрофотографии гранул с массовым соотношением ГА/КК 80/20 масс.%

Таким образом, материалы системы ГА- КК являются перспективными в качестве матриц для инженерии костной ткани и требуют дальнейшего исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11–08–00596а и программы Президиума РАН П24.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также академику РАН Иевлеву В.М, к.ф.-м.н. ,в.н.с. Шворневой Л. И., к.т.н., в.н.с. Куцеву С.В., сотрудникам лаборатории прогноза ФГУ «Московский научно-исследовательский онкологический институт им. П.А.Герцена Росмедтехнология» д.м.н. Сергеевой Н.С., к.м.н. Свиридовой И.К., Кирсановой В.А., Ахмедовой С.А

1. С.М. Баринов, В.С. Комлев Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005.
2. M.Goldberg, V. Smirnov et al. Nanoceramics composite biomaterials in the calcium carbonate - hydroxyapatite system // Advanced Materials Research, v123 –125/. p.339-342.2010
3. М. А. Гольдберг, В. В. Смирнов, В. М. Иевлев, С. М. Баринов, С. В. Куцев, Т. В. Шibaева, Л. И. Шворнева Влияние времени старения на свойства порошков в системе гидроксиапатит – карбонат кальция.// Неорганические материалы, 2012, т.48, № 2, 225-231

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Pd-In-Ru-Co В ПРОДУКТАХ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Горбунов С.В.

Россия, ИМЕТ РАН, Merciles@mail.ru

Извлечение водорода из газовых смесей переработки углеводородного сырья с помощью мембран из сплавов палладия является единственным известным на сегодняшний день способом получения высокочистого водорода (>99,9999об.%) реализуемым в одну стадию при наименьших эксплуатационных затратах.

Состав газовых смесей существенно влияет как на саму возможность извлекать высокочистый водород, так и на надежность работы диффузионных мембран. Для каждой газовой смеси должен быть свой состав сплава, который в данной смеси имеет высокую коррозионную стойкость, а так же обладает оптимальным комплексом мембранных характеристик: высокими водородопроницаемостью, прочностью, пластичностью и низкой термоконцентрационной дилатацией в водороде.

Эффективный сплав Pd- 6 мас% In, 0,5 мас.% Ru (Pd-6In-0,5Ru), разработанный в лаборатории физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов ИМЕТ РАН хорошо себя зарекомендовал при работе в продуктах конверсии природного газа. Сплав выдерживает длительную работу в атмосфере водорода без изменения состава поверхности, стоек к термоциклированию и агрессивным газам (CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и др.). По значениям водородопроницаемости в интервале температур 500-800°C он превосходит промышленный сплав В1. Стабильная производительность мембранных элементов в основном зависит от стабильности одной из важнейших мембранных характеристик- водородопроницаемости. Известно, что при разогреве и охлаждении фильтрующих элементов из сплавов палладия от комнатной температуры до 300°C и обратно в водородосодержащих газовых смесях наблюдается увеличение объема мембраны (термоконцентрационная дилатация). По этому нагрев и охлаждение мембран при работе в таких смесях проводят в вакууме или инертной атмосфере. Исследования показали что сплав (Pd-6In-0,5Ru) можно разогревать в одном из составляющих продуктов конверсии природного газа в CO<sub>2</sub> т.к. при разогреве и охлаждении мембраны из этого сплава до 300°C удельная водородопроницаемость оставалась без изменения. [1-2]

Целью моей работы было исследование водородопроницаемости сплава (Pd-6In-0,5Ru) легированного кобальтом, т.к. предварительные исследования показали, что добавки кобальта в количестве 0,5-1 мас.% увеличивают прочность сплава (Pd-6In-0,5Ru), не снижая его пластичность, а так же понижают температуру  $\alpha \leftrightarrow \beta$  гидридного перехода ~50 С. Было исследовано 2 сплава Pd- 6 мас.% In- 0,5 мас.% Ru- 0,5 мас.% Co (Pd-6In-0,5Ru-0,5Co) и Pd- 6 мас.% In-0,5мас.%Ru-1 мас.% Co (Pd-6In-0,5Ru-1Co).

Удельную водородопроницаемость измеряли на оригинальном стенде методом заполнения калиброванного объема с использованием высокотемпературной ячейки с диаметром рабочей поверхности мембраны 20мм и толщиной мембраны 50мкм. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1 Значение удельной водородопроницаемости сплавов Pd-In-Ru-Co в зависимости от температуры.

Состав сплава мас.%	Температура, С				
	200	300	400	500	600
Pd-6In-0,5Ru-0,5Co	0,5	0,7	1,1	1,5	2,0
Pd-6In-0,5Ru-1Co	0,5	0,7	1,2	1,7	2,15

Значение удельной водородопроницаемости исследуемых сплавов близки между собой и со значениями водородопроницаемости сплава Pd-6In-0,5Ru.

В работе было изучено изменение водородопроницаемости сплава Pd-6мас.%In-0,5мас.%Ru-0,5мас.%Co при разогреве и охлаждении его в вакууме и в одном из составляющих продуктов конверсии природного газа, в CO<sub>2</sub>. Результаты приведены в таблице 2.

Данные по водородопроницаемости полученные при нагреве и охлаждении в вакууме и CO<sub>2</sub> хорошо совпадают. Отсутствие гистерезиса на кривых водородопроницаемости означает отсутствие структурных изменений в выбранном температурном интервале, следовательно, мембранные элементы из сплава Pd-6In-0,5Ru-0,5Co можно разогревать в CO<sub>2</sub> до температуры 200°C с последующей заменой на рабочую смесь.



Таблица 2. Значения удельной водородопроницаемости (P) мембраны из сплава Pd-6In-0,5Ru-0,5Co в зависимости от температуры и способа разогрева.

Температура, °С		200	300	400	500	600
P, м <sup>3</sup> ·мм/м <sup>2</sup> ·ч·МПа <sup>0,5</sup>	Разогрев и охлаждение в вакууме (20-200°С)	0,5	0,7	1,1	1,5	2,0
	Разогрев и охлаждение в CO <sub>2</sub> (20-200°С)	0,48	0,72	1,12	1,47	1,9

Так же на этом сплаве была исследована возможность выделения водорода из газовой смеси идентичной природному газу, а именно состоящей из H<sub>2</sub>-75об.%, CO-18об.%, CO<sub>2</sub>-4об.%, N<sub>2</sub>-2,5об.%. При проведении эксперимента наблюдали устойчивое выделение водорода из смеси при постоянном сбросе остаточного газа. После проведения эксперимента мембрана из сплава Pd-6In-0,5Ru-0,5Co была абсолютно герметична, а удельная водородопроницаемость осталась без изменения. Это показало высокую коррозионную стойкость данной мембраны в продуктах конверсии природного газа.

#### Выводы

1. Значения водородопроницаемости сплавов Pd-6In-0,5Ru-0,5Co и Pd-6In-0,5Ru-1Co близки к значениям водородопроницаемости сплава Pd-6In-0,5Ru, но сплавы с добавками кобальта имеют меньшую температуру  $\alpha \leftrightarrow \beta$  гидридного перехода.
2. Добавки кобальта упрочняют сплав Pd-6In-0,5Ru не снижая его пластичности.
3. Разогрев мембран из сплава Pd-6In-0,5Ru-0,5Co в CO<sub>2</sub> в диапазоне 20-200°С значительно упрощает и удешевляет технологию извлечения высокочистого водорода из продуктов конверсии природного газа.
4. Сплав Pd-6In-0,5Ru-0,5Co имеет высокую коррозионную стойкость в продуктах конверсии природного газа.

Хочу выразить благодарность в постановке и проведении работы заведующему лабораторией №12, член-корреспонденту РАН Бурханову Г.С., старшему научному сотруднику лаборатории №12 Рошан Н.Р. и старшему научному сотруднику лаборатории №14 ИНХС РАН Чистову Е.М.

#### Литература

1. Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан. Сплавы палладия для водородной энергетики. Российский химический журнал. 2006. Т.1. №4. С. 36-40.
2. Е.М. Чистов, Д.И. Словецкий, Н.Р. Рошан, Н.Б. Горина, Г.С. Бурханов. Коррозионная стойкость и водородопроницаемость мембран из сплавов PdInRu в процессе работы в углеводородных газовых смесях. Спец. вып. Перспективные материалы. Декабрь 2008 г. С.101-104.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) И TiC

Григорьев М.В.

Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, grv@ispms.tsc.ru

Предметом интенсивных исследований в течение последних трех десятилетий является керамика на основе диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия, из-за ее необычайно высокой вязкости разрушения благодаря трансформационному упрочнению, которое происходит в керамике под действием механических напряжений и способствует рассеянию энергии в вершинах распространяющихся трещин вплоть до полного торможения последних [1,2]. Способность частично стабилизированного диоксида циркония к трансформационному упрочнению зависит от множества факторов, таких как фазовый состав, внутренние напряжения и размер зерен [2]. Прочность ZrO<sub>2</sub> керамики, которую можно получить путем повышения уровня трансформационных напряжений, зависит от количества дефектов. Таким образом, управляя размером зерна, а так же уровнем дефектов в ZrO<sub>2</sub> керамики, можно влиять на прочность и ударную вязкость такой керамики [3].

Существует много способов сдерживания роста зерна в процессе спекания диоксида циркония, однако особый интерес представляет способ ограничения роста зерна за счет внедрения второй фазы

[4]. Добавление в качестве второй фазы карбида титана вызывает среди прочих особый интерес. Благодаря его высокой твердости, низкой плотности и превосходной стойкости к окислению, при введении его в матрицу  $ZrO_2$  керамики происходит сдерживание роста зерна и значительное увеличение прочностных характеристик  $ZrO_2$  керамики за счет дисперсного упрочнения матрицы диоксида циркония [5,6]. Однако такую керамику получаю в основном методом горячего прессования, что, безусловно, является очень энергозатратным методом и имеет ограничения по форме изделий. Это существенным образом ограничивает области применения таких материалов, одним из путей решения данной проблемы может стать использование наноструктурных порошков с избыточной поверхностной энергией, по сравнению с крупнокристаллическими порошками, и их дополнительная низкоэнергетическая механическая активация. Таким образом, является целесообразным отработка технологических режимов получения керамических композиционных материалов на основе диоксида циркония и карбида титана методом свободного спекания в вакууме.

Цель - исследование структуры и физико-механических свойств  $ZrO_2(Y_2O_3)$  композитов с различным содержанием TiC, полученных методом свободного спекания в вакууме высокодисперсных порошковых систем.

В качестве исходных материалов были взяты высокодисперсные порошки диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия ( $ZrO_2(Y)$ ), полученного методом обратного соосаждения, и карбида титана, полученного методом карбидизации титана.

Смеси  $ZrO_2(Y)$  и TiC готовили с содержанием последнего 0,5, 1 и 5 объемных %. Смеси получали двумя способами: отдельной и совместной механическими обработками. Механическую обработку порошков проводили в барабанной мельнице с корундовыми мелющими телами и рабочей емкостью, скорость вращения барабана составляла 70 об/мин, массовое соотношение мелющих тел к порошку составляло 3/1. При отдельной механической обработке (РМО) порошок  $ZrO_2(Y)$  обрабатывали в течение 25 часов, а порошок TiC обрабатывали в течении 100 часов, после чего порошки смешивались в нужных пропорциях. При совместной механической обработке (СМО) порошок TiC обрабатывали в течении 75 часов, а потом делали смеси с исходным порошком  $ZrO_2(Y)$  в нужных пропорциях и далее уже смеси подвергали обработке в течении 25 часов.

Из полученных смесей получали образцы цилиндрической формы методом холодного изостатического прессования. Спекание образцов проводили в вакуумной печи типа СШВ - 1.2,5/25 И1 при температуре спекания 1650°C и выдержке 1 час. Плотность образцов измеряли гидростатическим методом. Твердость по Викерсу измеряли на приборе «Dugamin-5». Для анализа структуры полученных композитов, с образцов после спекания стачивалась грань на глубину порядка 3 мм перпендикулярно радиусу, для исследования структуры внутри образца, а не на его поверхности. Исследование структуры проводили на шлифованной поверхности образцов, подвергнутой термотравлению в вакууме при температуре 1500°C, на растровом электронном микроскопе «QUANTA 200 3D».

Исследование образцов после спекания показали, что добавление 0,5 об.% TiC приводит к снижению плотности композитов относительно циркониевой керамики без добавок, однако добавка 1 и 5 об.% TiC изменяет ситуацию в обратную сторону и в композитах  $ZrO_2(Y)$ -5%TiC наблюдается наиболее плотная структура (см. таблицу 1).

При этом стоит отметить, что отдельная механическая обработка порошков  $ZrO_2(Y)$  и TiC дает наилучший результат, нежели совместная. Образцы из порошков СМО не имеют плотность выше, чем в образцах из циркониевой керамики без добавок.

Расчёт пористости показал, что пористость в образцах варьируется в пределах от 1 до 4 % (см. таблицу 1) отметим, что в образцах  $ZrO_2(Y)$ -5%TiC пористость составила ~1 %, а в циркониевой керамике без добавок ~2,5%.

Твердость в образцах растет с увеличением содержания карбида титана в системе (таблица 1).

Таблица 1. Механические параметры образцов после спекания в зависимости от содержания TiC и способа обработки смесей

Содержание TiC, об. %	0	0,5	1	5
$\rho_{отн}$ (РМО)	0,97	0,96	0,97	0,98
$\rho_{отн}$ (СМО)		0,95	0,96	0,97
П (РМО), %	2,4	3,4	2,5	1,3
П (СМО), %		3,9	3,1	2,6
Hv (РМО), ГПа		11,3	12,2	12,5
Hv (СМО), ГПа		10,1	10,9	11,9

Наилучший показатель по твердости показал образец  $ZrO_2(Y)$ -5%TiC (PMO), его твердость составила 12,5 ГПа.

Исследование шлифованной поверхности образцов после термотравления показало, что структура циркониевой керамики без добавок представлена двумя типами зерен: мелкими порядка 1-2 мкм, и крупными порядка 5 мкм (рис.1). Структура композитов  $ZrO_2(Y)$ -TiC представлена на рис. 1б, на ней, так же как и в циркониевой керамике, без добавок, видны два вида зерен диоксида циркония и зерна карбида титана, размер которых варьируется от 1 до 15 мкм. В результате механического воздействия на поверхность композитов абразивным кругом и алмазными пастами, зерна карбида титана выкрашиваются из матрицы диоксида циркония, вследствие чего на растровом изображении на рис.1б мы видим пустоты на месте зерен карбида титана.

Таким образом, показано, что благодаря предварительной низкоэнергетической механической активации порошков стало возможно создание композиционных материалов  $ZrO_2(Y)$ -TiC с пористостью около 1% и твердостью 12,5 ГПа методом свободного спекания в вакууме, таких параметров не удавалось получить даже горячим прессованием [6].

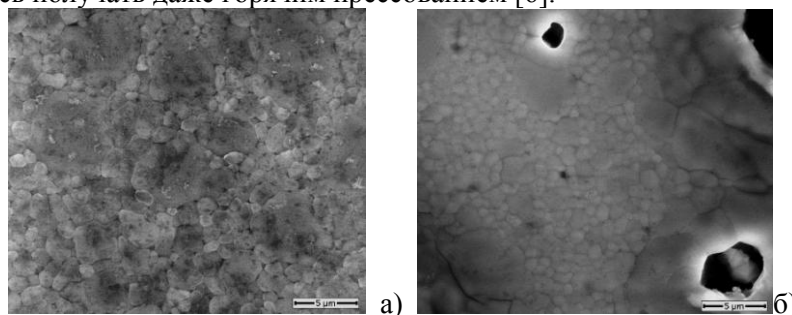


Рис. 1 – Микроструктура керамики  $ZrO_2(Y)$  (а) и композита  $ZrO_2(Y)$  – 5об.%TiC (б) спеченных в вакууме при  $T_{сп} = 1650^{\circ}C$  и выдержке 1 ч.

Выражение благодарности.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность зав. лабораторией – д.ф.-м. н., профессору Сергею Николаевичу Кулькову, и руководителю рабочей группы – д.т.н. Буяковой С.П. за неоценимую помощь при обсуждении результатов.

Литература.

1. M. McMeeking and A. G. Evans, «Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials,» J. Am. Ceram. Soc, 65 [5] 242-46 (1981),
2. Кульков С.Н., Буякова С.П. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония // Российские нанотехнологии. – 2007. Т.2., №1-2. – С. 119-132.
3. D. L. Porter and A. H. Heuer, «Microstructural Development in MgO-Partially-Stabilized Zirconia (Mg-PSZ),» J. Am. Ceram. Soc, 62 [5-6] 298-305 (1979).
4. K. Okada and T. Sakuma, «The Role of Zener's Pinning Effect on the Grain Growth in  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ ,» J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed., 100 [4] 382-86 (1992).
5. J. H. Jang and J. Lee, «Microstructure and Mechanical Properties of Fine-Grained Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia Containing Titanium Carbide Particles,» J. Am. Ceram. Soc. 83 [7] 1813-15 (2000).
6. G. Zhan, T. Lai et. al., « Microstructure and Mechanical Properties of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals containing dispersed TiC particles,» J. Mater. Sci. 31 (1996) 2903-2907.

## **ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ОБРАЗЦОВ КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ**

**Давлетбаков Р.Р.**

*Россия, Оренбургский государственный университет, davletbakov90@mail.ru*

Под разрушением обычно понимается исчерпанность несущей способности твердого тела вследствие наступления беспрепятственного пластического течения либо накопления повреждений и роста трещин под действием прилагаемых к нему нагрузок. За последние десятилетия разрушение динамическими нагрузками привлекает все более возрастающее внимание исследователей и

инженеров, занимающихся вопросами разработки и эксплуатации конструкций, функционирующих в условиях импульсного воздействия (силового, теплового). В ряде практических задач требуется организовать управляемый целенаправленный процесс разрушения. Это выдвигает на первый план вопрос актуальности исследования процесса разрушения.

Основные тенденции современного развития науки и техники в области новых материалов связаны с глинами и системами на их основе. Это обусловлено не только доступностью сырья, но и тем, что кремнеземистая керамика обладает высоким потенциалом в отношении механических свойств. Перспективность применения кремнеземистой керамики зависит от повышения ее прочности, огнеупорности, термостойкости, химической устойчивости и др. Возникает необходимость создания и исследования керамики с требуемыми свойствами, при этом первостепенное значение приобретает задача исследования прочности и характера разрушения керамических кремнеземистых материалов.

Особое значение имеет тот факт, что кремнеземистая керамика разрушается хрупко, в области упругой деформации. Скорость разрушения велика и поэтому исследование самого процесса разрушения представляет сложную экспериментальную задачу. Одним из подходов к решению этой задачи является использование метода рассмотрения хрупкого, так называемого, откольного разрушения.

В условиях высокоскоростной одномерной деформации разрушение-дробление вещества, если оно происходит, имеет место в узкой локализованной зоне, лежащей внутри мишени или преграды, от которых отделяются тонкие плоские слои. Такой специфический вид разрушения получил в литературе название откольного. Поскольку откол есть процесс внутреннего разрушения или разрыва сплошной среды, то исключается возможность корректного прямого измерения параметров разрушения непосредственно в зоне откола.

Целью данной работы является исследование процесса разрушения кремнеземистой керамики, полученной на основе монтмориллонит содержащей глины, месторождения которой расположены в Оренбургской области.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

Выявление зависимости характера разрушения от:

- 1) режимов спекания (температуры спекания  $900^{\circ}\text{C}$  и  $1000^{\circ}\text{C}$ ), время спекания 3 часа;
- 2) фракционного состава ( $A=0,63-0,16\text{мм}$ ,  $B=0,16-0,04\text{мм}$ );
- 3) содержания армирующих частиц SiC (0, 10, 20% масс.);
- 4) pH воды затворения (2, 7).

Для эксперимента брали образцы – диски диаметром 25мм и высотой 10мм, полученные методом полусухого прессования. Каждое значение получено по результатам испытаний 6 образцов. Образцы были разрушены твердомером ТШ-ВМ, в качестве индентора использовался стальной шар диаметром 10мм.

В ходе эксперимента получены следующие результаты.

1. Характер разрушения образцов, спеченных при  $900^{\circ}\text{C}$ , 3 часа.

Для всех образцов не зависимо от фракционного состава, содержания армирующих частиц и pH воды затворения разрушение происходило при одинаковой нагрузке около 2МПа. Это говорит о том, что  $\sigma=\text{const}$  - минимальна, в керамике не сформирован твердофазный каркас, прочные межфазные, межчастичные границы. В ходе эксперимента было получено: средние объемы отколов  $V_{\text{фр.}}=10\text{мм}^3$ , среднее значение длины трещины L около 2мм.

2. Характер разрушения образцов, спеченных при  $1000^{\circ}\text{C}$ , 3 часа.

В таблице № 1 представлены результаты разрушения кремнеземистой керамики для фракций А, В и воды затворения pH7.

Таблица №1

Содержание SiC (%)	$\sigma$ , МПа	N	$V_{\text{фр.}}$ , мм <sup>3</sup>	L, мм	Характер разрушения
А					
0	8	5	17	2,6	Магистральная трещина
10	55	14	5	1,7	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
20	39	8	11	2,2	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
В					
0	23	5	16	2,5	Магистральная трещина
10	39	5	17	2,6	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
20	37	6	8	2	Хрупкий излом с ручьистым рельефом

где  $\sigma$  - напряжение, при котором произошло разрушение, прочность на сжатие. N - количество разрушенных фрагментов,  $V_{\text{фр.}}$ -объём разрушенных фрагментов (отколов), L-длина трещины.

Для обеих фракций прочность и степень хрупкости существенно зависят от количества армирующих частиц карбида кремния. Эффект упрочнения заметнее для крупнодисперсной фракции А. Фракционный состав в наибольшей степени проявляется в системе глина +10% SiC.

В таблице № 2 представлены результаты разрушения кремнеземистой керамики с фракций А, В для воды затворения рН2.

Таблица №2

Содержание SiC (%)	$\sigma$ , МПа	N	$V_{\text{фр.}}$ , мм <sup>3</sup>	L, мм	Характер разрушения
А					
0	21	4	3	1,4	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
10	21	6	14	2,4	Магистральная трещина
20	37	5	9	2,1	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
В					
0	23	7	8	2	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
10	39	3	9	2,1	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
20	37	7	11	2,2	Хрупкий излом с ручьистым рельефом

Использование «кислой» воды затворения выравнивает картину разрушения для образцов обеих фракций, и по прочности, и по эффективной длине трещин. Исключение составляют образцы системы глина +10% SiC. Для крупнозернистой фракции А наблюдается хрупкое разрушение по магистральным трещинам при низкой прочности. Образцы из частиц фракции В имеют более высокую прочность и меньшую хрупкость.

**Выводы:** Установлено, что объём отколов и эффективная длина трещин убывают с увеличением прочности на сжатие. Количественный анализ этих параметров, доступный при хрупком разрушении кремнеземистой керамики, даёт полезную информацию для совершенствования технологии ее получения. Оптимальной для спекания при 1000С, 3 часа можно считать керамическую массу, состоящую из частиц фракции А монтмориллонит содержащей глины и 10% SiC, затворенную на воде с рН7.

Выражение благодарности: доктору физико-математических наук, профессору Каныгиной Ольге Николаевне.

# СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $DyRh_4B_4$ , $DyRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ и $Dy_{0,8}Er_{0,2}Rh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ , $HoRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ .

Данкин Д.Г.

Россия, ИМЕТ РАН, dankin84@mail.ru

Методом аргоно-дуговой плавки (А.Д.), а также в условиях высокого давления ( $\sim 8$  ГПа) при температуре  $\sim 1800 - 2000$  °С (В.Д.), синтезированы две группы магнитных сверхпроводников: первая  $DyRh_4B_4$  (В.Д.),  $DyRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  (А.Д.) и вторая -  $Dy_{0,8}Er_{0,2}Rh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  (А.Д.) и  $HoRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  (А.Д.). Все перечисленные сверхпроводники относятся к структурному типу  $LuRu_4B_4$ . Установлено, что как для соединений 1-ой так и 2-ой группы магнитная восприимчивость ( $\chi(T)$ ) в интервале температур от 300 К до 30-35 К обнаруживает одинаковый ход и следует закону Кюри. При температуре  $\sim 30-35$  К магнитная подсистема соединений переходит в ферримагнитное состояние (судя по характеру отклонения  $1/\chi$  от линейной зависимости).

Далее на фоне ферримагнитного упорядочения у образцов как 1-ой так и 2-ой группы возникает сверхпроводящее состояние. Температура сверхпроводящего перехода для соединений  $DyRh_4B_4$  и  $DyRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  около 4,5 К. У магнитных сверхпроводников 2-ой группы:  $HoRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  ( $T_c \sim 6,9$  К),  $Dy_{0,8}Er_{0,2}Rh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  ( $T_c \sim 7,3$  К).

Исследования температурной зависимости теплоемкости у образцов 1-ой группы позволили установить наличие  $\lambda$ -пика при  $T \sim 2,8$  К. Такой пик возникает при переходе магнитной подсистемы в антиферромагнитное состояние (для соединения  $DyRh_4B_4$  (В.Д.) этот вопрос подробно обсуждался в работе [1, 2]). На кривой теплоемкости ( $C_p$ ) при температуре ниже 4 К наблюдается резкий подъем. При температуре ниже 2 К исследовать  $C_p(T)$  не удалось из-за ограничений, связанных с особенностями методики исследования. Однако судя по характерному подъему кривой  $C_p(T)$ , можно предположить, что при дальнейшем понижении температуры образца (ниже 4 К), может возникнуть  $\lambda$ -пик. Это замечание является важным с точки зрения анализа особенностей хода кривых верхнего критического поля ( $B_{c2}(T)$ ) у соединений 1-ой так и 2-ой группы.

Исследования зависимостей  $B_{c2}(T)$  у соединений  $DyRh_4B_4$  и  $DyRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  позволили установить, что величина верхнего критического поля при  $T$  близких к  $T_c$ , следует параболическому закону. Затем при температуре  $\sim 2,8$  К наблюдается резкий подъем  $B_{c2}(T)$  вверх, т.е. начиная с некоторой температуры происходит усиление сверхпроводимости, связанное с переходом магнитной подсистемы образца в антиферромагнитное состояние. Этот вопрос подробно обсуждался в ряде статей [1, 2]. В случае соединений  $HoRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  и  $Dy_{0,8}Er_{0,2}Rh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  величина верхнего критического поля ведет себя иным образом.  $B_{c2}(T)$  достигает максимума при температурах  $\sim 3-4$  К (в зависимости от соединения) а затем плавно падает вниз.

Как уже отмечалось, в случае соединений 2-ой группы, не было обнаружено перехода у магнитной подсистемы из ферримагнитного в антиферромагнитное состояние. Возможно такой переход имеет место при  $T < 1$  К и тогда у соединений 2-ой группы мог бы наблюдаться подъем  $B_{c2}(T)$ , как и у соединений 1-ой группы.

Следует обратить внимание еще на одно сходство в поведении  $B_{c2}(T)$  у сверхпроводников  $DyRh_4B_4$ ,  $DyRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  и  $Dy_{0,8}Er_{0,2}Rh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$  и  $HoRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ . Кривые  $B_{c2}(T)$  для соединений первой группы достигают локального максимума при температуре  $T \sim 3$  К. Локальный максимум для соединений второй группы достигается при 3-4 К. В этом смысле характер поведения верхнего критического поля для соединений 1-ой и 2-ой группы в основном одинаков. Если бы у соединений 1-ой группы при  $T \sim 2,8$  К не произошел переход в антиферромагнитное состояние, то вероятно ход  $B_{c2}(T)$  был аналогичен тому, который наблюдался у соединений 2-ой группы.

Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 10-03-00939) и программой ОХНМ-2 РАН.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, заведующему лаборатории №12 ИМЕТ РАН Член - корреспонденту РАН Геннадию Сергеевичу Бурханову и в.н.с. лаборатории №12 ИМЕТ РАН Сергею Анатольевичу Лаченкову.

## Литература

1. Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П. Влияние магнитной подсистемы на усиление сверхпроводимости в тройных бориды родия. // ДАН. 2011 Т.438, №5. С.1-3.
2. Г.С. Бурханов, С.А. Лаченков, Е.П. Хлыбов. Аномальный рост верхнего критического поля при магнитном упорядочении сверхпроводника  $DyRh_4B_4$  // ДАН. 2009. Т.426. №5. С.613-616.

## **КОМПОЗИЦИОННЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ, АРМИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИМИ ГРАНУЛАМИ**

**Егоров А.А.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: alex1814@yandex.ru*

В настоящее время значительная часть населения подвержена заболеваниям костных тканей скелета, связанным с их патологической деградацией, воспалительными процессами и онкологией. В развитых странах число пациентов с хроническими заболеваниями такого рода достигает ~50% от населения в возрасте старше 50 лет. В соответствии с прогнозами, в результате тотального увеличения продолжительности жизни и прироста населения число пожилых людей удвоится к 2020 г. Лечение заболеваний костных тканей, особенно злокачественных опухолей, часто связано с хирургическим вмешательством, приводящим к обширным послеоперационным дефектам. Проблемой является восстановление нарушенных функций отдельных органов, частей скелета всего опорно-двигательного аппарата. До недавнего времени наиболее часто для заполнения дефектов костной ткани и активизации остеогенеза используются аутографты (костная ткань самого пациента) и аллографты (костная ткань донора). Однако костная ауто- и аллопластика наряду с очевидными преимуществами имеет и ряд серьезных недостатков (дополнительная операция, риск инфекционных осложнений, возрастные ограничения, сложности в заготовке, хранении, транспортировке трансплантатов и др.).

В последние годы широко применяются для заполнения костных дефектов биологически активные материалы на основе фосфатов кальция. Эти материалы можно разделить на две основные группы: кальций-фосфатная керамика (КФК) и кальций-фосфатные цементы (КФЦ). Цементные материалы по сравнению с керамическими обладают рядом существенных преимуществ - возможность применения низкотемпературных высокорезорбируемых фаз для быстрого восстановления костной ткани и заполнение дефектов практически любой сложной конфигурации с плотным прилеганием к кости.

Однако основным недостатком КФЦ является низкий уровень механических свойств, что не обеспечивает необходимой механической надежности цементного имплантата при физиологических нагрузках организма. Повысить показатели механических свойств можно введением добавок, но при этом должна сохраняться биосовместимость с костной тканью.

Разработаны физико-химические основы технологии реакционно-твердеющие системы, армированные керамическими гранулами. Изучено влияние содержания и размера керамических гранул, на механические свойства КФЦ. Пористая структура гранул обеспечивает прорастание новых кровеносных сосудов и молодых костных клеток, что особенно важно для нормального процесса остеогенеза.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф. заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В.В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11-03-12083-офи-м-2011.

## **ТЕРАГЕРЦОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЕВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ**

**Жукова Е.С.**

*Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, zhukovaelena@inbox.ru*

С применением терагерцового спектрометра на лампах обратной волны в интервале частот 0.3 ТГц – 1.2 ТГц при температурах от 300 К до 5 К выполнены первые измерения терагерцовых спектров динамической проводимости и коэффициента поглощения германий-кремниевых гетероструктур с массивами hut-кластеров германия (квантовых точек). Обнаружено, что значения эффективных динамической проводимости и коэффициента поглощения гетероструктуры за счёт наличия в ней германиевых квантовых точек оказываются значительно превосходящими соответствующие величины структуры, содержащей такое же количество германия, но не сформированного в массив квантовых точек. С понижением температуры величины динамической проводимости и коэффициента поглощения в гетероструктуре понижаются. В сообщении обсуждаются возможные механизмы обнаруженного «гигантского» поглощения в массивах квантовых точек.



Выражение благодарности. Автор благодарит научного консультанта Б.П.Горшунова и сотрудников ИОФ РАН и АНО «Технопарк при ИОФАН» за помощь при работе над проектом, который выполнялся при поддержке Министерства науки и образования РФ (контракты No. 14.740.11.0069 и No. 16.513.11.3046), РФФИ (грант No. 11-02-12023-ОФИ-м), Программы РАН «Проблемы радиофизики» и ЦКП НО ИОФ РАН.

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛОПОЛНЕННОГО ПОЛИАРИЛАТА В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ

Залина С. М.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, e-mail: mvpol@vstu.ru

Расширение применения термопластичных полимеров в нагруженных конструкциях привело к необходимости в материалах с определенным заданным сочетанием свойств. Полиарилаты обладают высокими физико-механическими показателями, теплостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами, благодаря чему с успехом находят применение в виде литых и пленочных изделий инженерно-технического назначения. Взрывная обработка является одним из новых, перспективных способов получения изделий из термостойких трудноперерабатываемых полимеров, позволяющих реализовывать практически любое давление и обеспечить высокие физико-механические свойства материалов без применения мощного прессового оборудования.

Целью данной работы являлось исследование влияния взрывного прессования (ВП) на электропроводность композиций полиарилата ДВ, наполненного порошками меди, вольфрама, железа, алюминия (50% об.), являющейся чувствительной характеристикой структурных модификаций, происходящих в металлополимерных композициях при высокоэнергетических воздействиях. С целью повышения плотности и достижения необходимого уровня физико-механических свойств прессовки металлонаполненного полиарилата после ВП скользящей ударной волной (УВ) были подвергнуты спеканию при температуре 260<sup>0</sup>С. Электропроводность композитов измерялась по оригинальной методике: с помощью милливольтметра В7-40/4 при пропускании через них постоянного тока. Микроструктурные исследования производили методом оптической микроскопии на микроскопе Olympus 61BX в отраженном свете при 200 кратном увеличении.

Анализ результатов исследования показал, что ВП металлонаполненного полиарилата сопровождается ростом его электропроводности в зависимости от вида металлического наполнителя: наибольшей электропроводностью обладают композиты полиарилата с медью ( $\gamma$  от  $120 \cdot 10^3$  до  $190 \cdot 10^3$  См/м), а наименьшей - с железом ( $\gamma$  от  $15 \cdot 10^3$  до  $40 \cdot 10^3$  См/м). При этом наблюдается анизотропия электропроводности: вдоль направления распространения УВ она значительно выше (на 40÷60% в зависимости от вида металлического наполнителя), чем в поперечном направлении (рис.). Это подтверждает ориентацию частиц металла при взрывной обработке вдоль направления распространения УВ, при этом возникает контакт между частицами металлического наполнителя, вплоть до их сварки с образованием непрерывной электропроводящей фазы (каркаса).

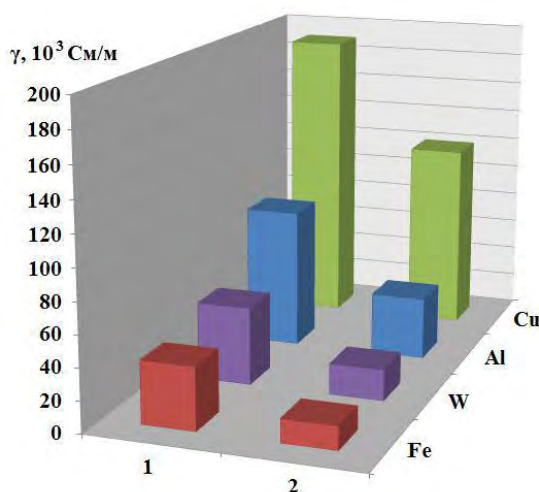


Рис. Электропроводность металлонаполненного (50% об.) полиарилата после взрывной обработки и спекания при температуре 260<sup>0</sup>С вдоль (1) и поперек (2) направления распространения УВ.

Полученные результаты хорошо согласуются с микроструктурными исследованиями композиций: вдоль направления распространения УВ наблюдается значительная деформация металлических частиц, способствующая ориентации частиц полиарилата и беспрепятственному прохождению электрического тока через полимерную матрицу, выполняющую роль электроизолятора между частицами металла.

Таким образом, взрывная обработка с последующим спеканием обеспечивает сильные адгезионное и межчастичное взаимодействия в металлонаполненном полиарилате, что сопровождается ростом его электропроводности. При этом наблюдается анизотропия электропроводности: вдоль направления распространения УВ она значительно выше, чем в поперечном направлении.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.т.н., профессору Нине Александровне Адаменко и к.т.н., доценту Сергею Петровичу Писареву за участие в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2425.2011.8.

## КОМПОЗИЦИИ МУЛЛИТ – ТИТАНАТ ЦИРКОНИЯ

Игнатъева А.Н.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», bolch\_alena@mail.ru*

При создании термостойких огнеупорных материалов большое внимание привлекают композиции на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ . Система содержит ряд соединений, обладающих комплексом уникальных свойств, в частности, выделяются: муллит  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  ( $\text{A}_3\text{S}_2$ ), титанат алюминия  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (АТ), титанат циркония  $\text{ZrTiO}_4$  (ZТ) и силикат циркония  $\text{ZrSiO}_4$  (ZS).

**Теоретическая часть** Согласно Торопову и Галахову, муллит плавится конгруэнтно при  $1910^\circ\text{C}$ . Арамаки и Рой обнаружили конгруэнтное плавление муллита при температуре  $1850^\circ\text{C}$  и определили температуру эвтектики между муллитом и корундом -  $1840^\circ\text{C}$ . По данным [1] при наличии свободного корунда следует рассматривать инконгруэнтное плавление муллита при  $1828^\circ\text{C}$ . Обладая игольчатой формой кристаллов, низким КЛТР ( $\alpha_{20-1000}=5,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ), муллит способствует повышению термостойкости и температуры начала размягчения под нагрузкой огнеупоров.

Титанат циркония  $\text{ZrTiO}_4$  плавится инконгруэнтно при  $1827 \pm 20^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$  в интервале  $20 - 1000^\circ\text{C}$  [2].

Титанат алюминия плавится при  $1860^\circ\text{C}$ , устойчив к воздействию расплавов. Он характеризуется отрицательным в широком ( $20 - 1000^\circ\text{C}$ ) диапазоне температур низким коэффициентом линейного температурного расширения  $\alpha = -0,44 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$  [3].

Циркон – соединение с малым тепловым расширением ( $\alpha_{20-1000}=4,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$ ). Литературные данные о термической стабильности  $\text{ZrSiO}_4$  различаются. Температура начала необратимой твердофазной диссоциации циркона по данным разных авторов варьируется от  $1258^\circ\text{C}$  до  $1700^\circ\text{C}$  [4].

Целью работы являлось исследование процессов плавления и кристаллизации композиций муллит – титанат циркония.

**Методика эксперимента** В качестве исходных материалов для твердофазовых синтезов (при температуре  $1500^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 час) муллита и титаната циркония использовали порошки технического глинозёма, кварцевого стекла, диоксида титана, диоксида циркония в количествах, рассчитанных на стехиометрические соотношения. О фазовом составе материалов судили по результатам РФА (ДРОН-6). Дисперсность порошков (размер частиц 4-6 мкм) определяли на микросайзере 201А.

Температуры появления расплава и кристаллизации фаз определяли методом высокотемпературного ДТА на дериватографе ВТА-981 в среде гелия на предварительно обожженных при  $1500^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 час композициях составов, мас. %:  $30\text{A}_3\text{S}_2-70\text{ZT}$ ,  $50\text{A}_3\text{S}_2-50\text{ZT}$ ,  $70\text{A}_3\text{S}_2-30\text{ZT}$ .

Плавление проводили в молибденовых тиглях. Анализ изображения микроструктуры образцов в отражённом свете выполняли на модифицированном автоматическом анализаторе изображения EPIQUANT с помощью прикладной программы “Видеотест”. Элементный анализ объектов кристаллического строения проводили на электронном микроскопе JEOL 6380 LV в комплекте с приставкой для осуществления метода дифракции отраженных электронов (EBSD).

**Результаты и их обсуждение** При анализе кривых нагревания ДТА образцов  $30\text{Al}_2\text{O}_3 - 70\text{ZrO}_2$ ,  $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{ZrO}_2$ ,  $70\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\text{ZrO}_2$  можно выделить ряд слабых экзоэффектов в области температур (1370÷1500) °С, которые соответствуют температурам реакций фазообразования муллита, титаната алюминия из свободных оксидов. Эндоэффект, наблюдающийся при температуре 1580 °С, соответствует эвтектике между муллитом и кремнезёмом. Накопление жидкой фазы происходит в интервале температур (1620÷1720) °С.

Начало кристаллизации и выделение из расплава фаз, образовавших расплав, происходит при 1690 °С, 1670 °С, 1685 °С в композициях  $30\text{Al}_2\text{O}_3 - 70\text{ZrO}_2$ ,  $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{ZrO}_2$ ,  $70\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\text{ZrO}_2$  соответственно.

В интервале (1520÷1550) °С завершается кристаллизация расплава.

Электронно-микроскопическим исследованием шлифов закристаллизованных расплавов в отраженных электронах получена карта распределения элементов на поверхности плавленных образцов. Установлено наличие в структуре на границах зерен муллита и титаната циркония фазы титаната алюминия. Кроме того, установлено, что кремнезем, высвободившийся при взаимодействии муллита с титанатом циркония образует стеклофазу, заполняющую пространство между кристаллами муллита, титаната циркония и титаната алюминия.

Анализ микроструктуры композиций выявил наличие эвтектических колоний в образцах с содержанием 30 и 50 мас.% муллита - на снимках микроструктур зафиксированы дендритные колонии, которые согласно картированию поверхности шлифов плавленных образцов содержат кремнезем. Площадь колоний уменьшается по мере снижения доли титаната циркония.

Зерна в композиции с содержанием 70 мас.% титаната циркония имеют форму вытянутых четырёхгранных призм, достигающих длины 100-150 мкм, поперечный размер 10-15 мкм. С увеличением доли муллита в композиции размер зерен уменьшается (длина до 20-30 мкм, ширина до 5-7 мкм).

**Выводы** Показано, что температура кристаллизации композиций муллит – титанат циркония возрастает с увеличением доли муллита и, соответственно, с уменьшением доли титаната циркония с 1520 до 1550°С. По результатам картирования образцов установлено, что в указанных композициях после плавления и кристаллизации присутствует титанат алюминия.

Список литературы:

1. Pask J.A. Importance of Starting Materials on Reactions and Phase Equilibria in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  System // J. European Ceram. Soc., V.16. 1996. P. 101-108.
2. Шевченко Я.В., Лопато Л.М., Майстер И.М., Горбунов О.С. Система  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  // Ж. неорг. Химии. – 1980. – Т.25 № 9. – С.2496 – 2499
3. McNale A.E., Roth R.S. Low-temperature phase relationships in the system  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  // J/ Amer. Ceram. Soc. – 1986. – V.69. № 11. P. 827 – 832
4. Кингери В. Д. Введение в керамику. – М.: - Издательство литературы по строительству. – 1967. – С.308

Выражение благодарности: Научному руководителю – д.т.н., профессору С.А. Суворову; научному консультанту – к.т.н. В.Н. Фищеву.

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛОФТОРОПЛАСТОВЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ ПРИ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКЕ**

**Казуров А.В.**

*Россия, Волгоградский государственный технический университет, e-mail: mvpol@vstu.ru*

Получение дисперсных нанокomпозиционных материалов (КМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ, фторопласта-4) позволяет не только преодолеть его технические недостатки (низкую прочность и износостойкость, высокую хладотекучесть) с сохранением его уникальных свойств (низкого коэффициента трения, высокой химической стойкости), но и получить новый комплекс свойств (высоких прочности и твердости, износостойкости, тепло- и электропроводности и т.п.), которые не достижимы в традиционных композитах. Взрывная обработка (ВО) порошковых смесей является перспективным способом получения полимерных нанокomпозиционных материалов, обеспечивающий одновременно прессование, формование, дробление, расплавление, термодинамическую активацию и консолидацию порошков полимеров и наполнителя, что способствует прохождению процессов наноструктурирования как «сверху вниз»: путем размельчения

крупных частиц, порошков до нанометровых размеров, так и «снизу вверх», путем образования из раздробленных сегментов более крупных агломератов.

Целью работы являлось исследование условий формирования и изучение наноструктур при ВО в КМ на основе ПТФЭ, содержащих дисперсный никель. При ВО в ампуле варьировали скорость детонации ВВ (от 1900 до 3800 м/с), длительность взрывного воздействия (от 7 до 21 мкс), пористость смеси (от 20 до 70 %). Микроструктуры исследовали на оптическом микроскопе «Olympus» ВХ-61 и атомно-силовом микроскопе Solver PRO. Исследование тонкой структуры КМ осуществляли на дифрактометре «ДРОН-3.0». Микротвердость определяли на микротвердомере ПМТ-3М.

Для реализации наноструктурирования необходимо достичь качественного изменения структурного состояния (рис. 1, зона I) за счет локализованной интенсивной пластической деформации с измельчением и активными турбулентным перемешиванием, физико-химических взаимодействий структурных компонентов, действия струйных течений без превалирования термоокислительной деструкции полимерной составляющей и полного выноса материала из ампулы из-за кумуляции или растрескивания прессовки. Эти условия реализуются при критических параметрах ВО. При реализации активного измельчения фаз в КМ до нанометрового диапазона использовали два подхода к регулированию режимов ВО. Первый подход (режим I) основан на ВО металлополимерной порошковой смеси с пониженной пористостью (20-40 %) критическими давлениями в ударном фронте ( $P = 0,8-1,5$  ГПа), когда стадия переукладки частиц в более плотную упаковку преимущественно проходит через их дробление, чему способствует многократное отражение ударных волн, а также высокая твердость металлического порошка. Это приводит к образованию ювенильных поверхностей металла и свободных радикалов макромолекул полимера, а также сближению большего количества атомов дисперсных материалов до расстояния межмолекулярного взаимодействия, результатом чего является рост числа химических связей, определяющих уровень адгезионного взаимодействия компонентов системы, а также получение более плотных прессовок. Второй подход (режим II) основан на приложении критических энергий к композитной системе за счет высокой пористости порошковой смеси (50-60 %) и пониженной мощности ВВ с реализацией ударных давлений  $P = 0,4-0,6$  ГПа. Расчеты показали, что при равных параметрах ВВ энергетические затраты зависят прежде всего от пористости обрабатываемой порошковой смеси. Повышение пористости приводит к усилению процессов межчастичного трения, что сопровождается разогревом прессовки. Более высокие энергетические затраты при ВО способствуют более сильному разогреву (более  $500$  °С), а следовательно и термодинамической активации компонентов КМ, что приводит к повышению консолидации и адгезионного взаимодействия между ними. Однако чрезмерное энергетическое воздействие вызывает избыточный тепловой нагрев, который приводит к деструкции полимера.

Образовавшиеся наноструктурированные зоны при условиях ВО, соответствующих приложению критических давлений (режим I) (рис. 2 а), представляют матричную структуру полимера и металла с наноразмерными частицами. Измельчение металлических частиц идет одновременно с их пластической деформацией, однако на него значительное влияние оказывает полимерная составляющая, что подтверждается исследованиями по дроблению металлических порошков в механических мельницах в присутствии полимера. На наноструктурах полированных образцов прослеживаются как отдельные монокристаллические нанометровые включения, так и агломераты такого же размера, состоящие из частиц размером от 20 до 30 нм.

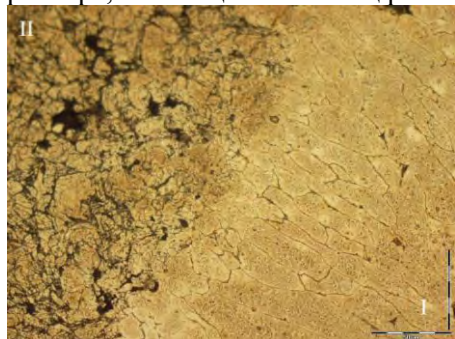
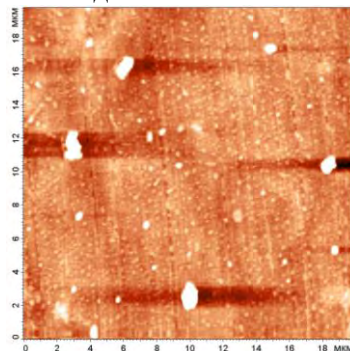
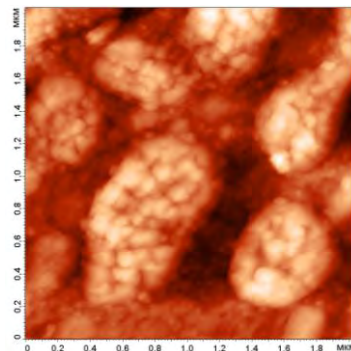


Рис. 1 – Микроструктура КМ 30 % ПТФЭ + 70 % Ni после ВО (x500): I – зона наноструктурирования; II – структура предельного уплотнения



а (x 7000)



б (x 65000)

Рис. 2 – Наноструктуры (зона I) КМ 30 % ПТФЭ + 70 % Ni после ВО по режимам I (а) и II (б)

После ВО с критическим энергетическим вкладом (режим II) при высоких увеличениях визуализируется губчатая структура, то есть в монолитной металлополимерной матрице образуются нанопоры размером от 10-30 нм, что является следствием повышения температуры до плавления и испарения части материала с образованием сплошной армирующей металлополимерной фазы. После травления происходит изменение наноструктур зоны I: наблюдаются нанофазы, состоящие из овальных скоплений наночастиц с размерами от 100 до 150 нм. Нанофазы могут представлять собой исходный металл, полимер или его деструктивную производную, а также их сложные металлоорганические образования. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что по сравнению со структурой предельного уплотнения (зона II) образование наноструктурированных зон (зона I) сопровождается снижением степени кристалличности ПТФЭ с 30-35 % до 17-21 % и уменьшением размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) в никеле с 190 до 60 нм и повышением уровня относительных микродеформаций и напряжений второго рода (при ВО по режиму II).

Установлено, что наноструктурирование в КМ сопровождается интенсивным повышением микротвердости до 2,0-3,5 ГПа, только при содержании в них металла от 40 до 90 %. Интенсивное повышение твердости материала в микрообъемах свидетельствует о формировании новой структуры на основе наноразмерных составляющих. Независимо от типа металла повышение микротвердости обусловлено несколькими факторами: концентрацией металлических частиц, уровнем ударного давления и энергией взрыва. Вариация твердости в широких пределах (от 2,0 до 3,5 ГПа) связана с неоднозначностью влияния ударных давлений и энергий на структуру КМ. Если образование наноструктур осуществляется по режиму I, то преимущественно происходит наклеп и дробление компонентов смеси, что приводит к повышению дефектности структуры и реализации максимальной твердости. Если образование наноструктур осуществляется по режиму II, то происходит больший разогрев смеси, что сопровождается отжигом, деструктивно-рекомбинационными процессами в полимере и образованием переплавов в виде металлоорганических сплавов с наноструктурными составляющими.

Выражение благодарности: автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Адаменко Нине Александровне. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2425.2011.8.

## **ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СОЗДАНИЕ ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КОЖИ**

**Калимуллина Г.Р.**

*Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, [grkalimullina@gmail.com](mailto:grkalimullina@gmail.com)*

В условиях рыночной экономики большое внимание уделяется производству товаров широкого потребления. В настоящее время к таким изделиям предъявляются повышенные требования в отношении эстетических, гигиенических и технологических свойств.

Изделия из кожи популярны и не выходят из моды. Это связано не только с эстетическими свойствами кожи, но и с ее отличительными эксплуатационными характеристиками. Климат в России умеренно континентальный и отличается погодными условиями с низкой температурой со всевозможными атмосферными воздействиями. В связи с этим, создается спрос к изделиям из натуральной кожи, наиболее полно отвечающим эксплуатационным, гигиеническим и эстетическим требованиям. Повышенная влажность воздуха и осадки значительно снижают теплозащитные, гигиенические и эстетические свойства изделий из кожи. Во влажной одежде или обуви человек чувствует полный дискомфорт, и даже создается благоприятная среда для развития грибковых инфекций. Отсюда и вытекает постоянный поиск решения задач по созданию новых инновационных технологий по производству кож с улучшенными гигиеническими свойствами.

Гидрофобизация кожи, т.е. придание водоотталкивающих свойств, на сегодняшний день является актуальной проблемой легкой промышленности. Это связано как с появлением новых гидрофобизаторов и методов обработки поверхностей высокомолекулярных материалов, так и с повышением требований к уровню гидрофобности кожи. В последние годы широко используются нетрадиционные методы обработки кожевенного сырья, позволяющие существенно изменить качественные характеристики уже готовой кожи. Одним из наиболее перспективных методов обработки является ВЧ плазменная обработка кожевенных материалов. Известно, что с помощью ВЧ-



плазменной модификации капиллярно-пористых материалов можно добиться повышения прочностных, эстетических и эксплуатационных показателей. [1]

Большое количество гидрофобизаторов существующих на сегодняшний день, по своей природе являются достаточно мощными реагентами, придающими изделиям из кожи водоотталкивающие свойства. Но существует такая проблема, как потеря этих свойств с течением времени выдержки и эксплуатации изделия.

Цель исследования – изучение совместного влияния гидрофобизатора и объемной ВЧ-плазменной обработки на водоотталкивающие свойства кожи.

Объектом исследования послужила готовая кожа из шкур овчины с естественной лицевой поверхностью (ГОСТ 1875-83 Кожа для одежды и головных уборов.) Предметом исследования являлся гидрофобизирующий компонент FH 0575 фирмы Piel Color (Испания).

Гидрофобизатор наносился на готовую кожу, после чего она подвергалась обработке в неравновесной низкотемпературной плазме в режиме: плазмообразующий газ – аргон/пропан-бутан в соотношении 70/30, сила тока  $I_a = 5$  А; напряжение на аноде  $U = 0,4$  kV;  $P = 26,6$  Па; продолжительность обработки  $t = 360$  сек.; расход газа  $G = 0,04$  г/с. Гидрофобность оценивали по времени впитывания поверхностью кожи капли дистиллированной воды.

Плазменную обработку проводили на ВЧ плазменной установке, состоящей из ВЧ-генератора, ВЧ-плазмотрона, системы газоснабжения, вакуумной камеры и измерительной аппаратуры. [2]

В таблице 1 представлены показатели времени впитывания капли дистиллированной воды поверхностью кожи.

Таблица 1 – Показатели времени впитывания капли воды поверхностью кожи

Образцы	Контр.	FH 0525	FH 0525 + НТП	НТП
Время впитывания капли воды, сек	321	741	2742	866

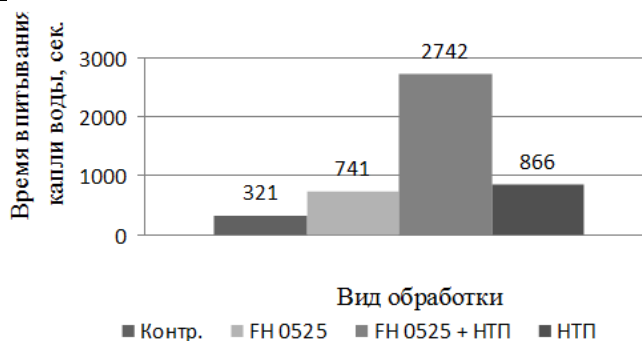


Рисунок 1 – Зависимость времени впитывания капли воды поверхностью кож от вида обработки

Из рисунка 1 видно, что обработка в НТП повышает время впитывания капли воды в 3 раза, обработка гидрофобизирующим компонентом в 2 раза, а обработка гидрофобизирующим компонентом с последующей ВЧ-модификацией в 8,5 раз.

Можно сделать вывод, что плазменная модификация в режиме плазмообразующий газ: аргон/пропан в соотношении 70/30,  $U=5$  kV,  $I = 0,4$  А,  $P = 26,6$  Па,  $t = 360$  сек. в сочетании с обработкой гидрофобизирующим компонентом FH 0525 позволяет гидрофобизировать поверхность кожи.

Показана возможность создания гидрофобной кожи с повышенными гигиеническими свойствами за счет использования гидрофобизирующего компонента и НТП-обработки обработки на стадии финишной отделки.

Научным руководителем работы является Кулевцов Г.Н,

Список использованных источников:

1. Фахрутдинова Г.Р. Технологии отделки хромовых кож для верха обуви с применением плазменной обработки: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Г.Р.Фахрутдинова; Казан.гос.технол. ун-т. - Казань, 2005. - 18 с.:ил.

2. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. Казань: Изд-во Казан. ун-та. 2000. 348с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК СОСТАВА $\text{SiO}_x\text{-SnO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Канева Л.В.

Россия, Технологический институт «Южного Федерального университета» в г. Таганроге  
esmiralda5310@gmail.ru

В последние годы много внимания уделяется разработке и исследованию газочувствительных сенсоров на основе многокомпонентных металлооксидных полупроводников. Оксиды железа представляют интерес для получения сенсоров для мониторинга окружающей среды. Наночастицы оксидов железа обладают уникальными свойствами, отличными от свойств кристаллических массивных частиц. Применение наночастиц оксида железа стимулирует развитие новых методов синтеза этих материалов. Одним из перспективных материалов для газочувствительных материалов является оксид железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит).

Целью работы является получение пленок состава  $\text{SiO}_x\text{-SnO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и исследование их свойств.

Для получения образцов пленок ГЧМ был использован золь-гель метод. В раствор на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) добавляли гидроксид железа и оксид олова (IV). После созревания растворов, их наносили на окисленные кремниевые пластины со сформированной контактной металлизацией. Проводились измерения температурных зависимостей сопротивления пленок легированных оксидом олова (IV) в диапазоне температур от 50 до 100° С (рис. 1).

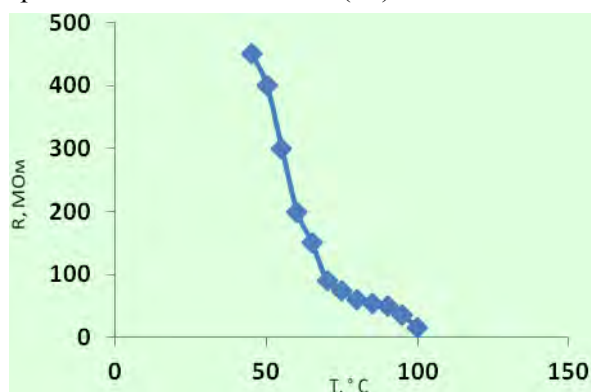


Рис 1. Температурная зависимость сопротивления пленок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , легированных  $\text{SnO}_2$

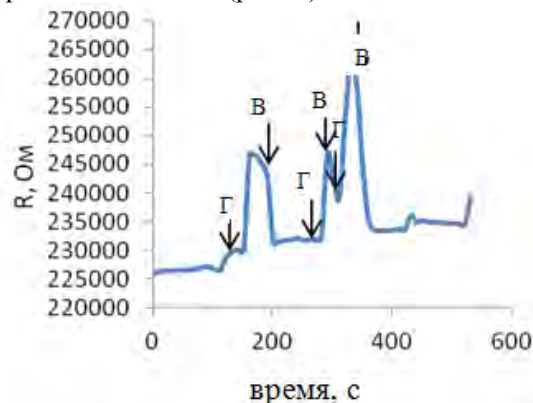


Рис.2 Чувствительность образцов по отношению к диоксиду азота (Г-подача газа, В-подача воздуха)

Установлено, что полученные образцы имеют полупроводниковый характер проводимости. Образцы, пленок состава  $\text{SiO}_x\text{-SnO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  были исследованы на отклик к различным газам. Исследования проводились при комнатной температуре. Анализ полученных результатов показал, что образцы обладают чувствительностью к аммиаку, бензину, диоксиду азота, ацетону, изопропиловому спирту. Величина отклика зависит от различной концентрации олова и лежит в диапазоне  $S=|R_1-R_2|/R_1=3\text{-}30\%$ . Образцы с большим содержанием олова проявляют большую газочувствительность. Полученные пленки имеют чувствительность  $S=30\%$  по отношению к диоксиду азота.

Для образцов пленок состава  $\text{SiO}_x\text{-SnO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  была рассчитаны энергия активации  $\Delta E_a=1,02 \pm 0,2$  эВ, и измерены время отклика и время восстановления, которые находятся в диапазоне 20-40 с

Полученные результаты показывают перспективность использования полученных материалов в различных газовых датчиках для мониторинга окружающей среды.

Выражаю благодарность руководителю, кандидату технологических наук, доценту кафедры химии и экологии, Петрову В.В.



## ФОТОХРОМНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦИМАНТРЕНА КАК ЭЛЕМЕНТЫ ПАМЯТИ.

Келбышева Е.С.

Россия, ИИЭОС РАН, Kellena80@mail.ru

В настоящее время активно развивается область синтеза и исследования фотохромных систем, которые потенциально могут быть использованы в качестве молекулярных переключателей, элементов памяти и химических сенсоров. На сегодняшний день разработаны многочисленные фотохромные системы на основе как органических, так и металлокомплексных соединений или их гибриды. Существенно меньше примеров использования в фотохромных системах металлоорганических соединений со связью металл-углерод. С целью создания обратимых металлоорганических фотохромных систем, нами были получены монозамещенные бифункциональные производные цимантрена 1-8 с уреидными и тиоуреидными фрагментами в качестве п-донорных групп способных к обратимой внутримолекулярной координации с атомом марганца (Рис.1). В данной работе представлены результаты исследования фотохимического поведения этих соединений с помощью ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопии.

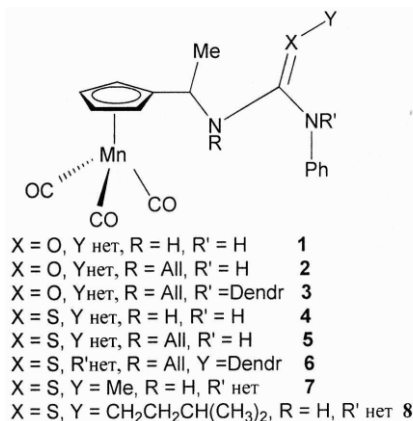


Рис.1.

Так, в результате фотолиза ртутной лампой как полным светом, так и при 365 нм растворов 1 и 4 ( $\lambda_{\text{max}} = 330$  нм) образуются стабильные дикарбонильные хелаты малинового и оранжевого цветов ( $\lambda_{\text{max}} = 503$  нм и 440 нм для 1 и 4 соответственно). В закрытой системе в присутствии CO они обратимо термически изомеризуются в исходные трикарбонилы 1 и 4. Фотолиз 2 приводит к образованию стабильной обратимой двух- или трехкомпонентной фотохромной системы где по атому марганца координируются  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ -группа олефинового фрагмента и  $\text{C}=\text{O}$ -группа уреидного фрагмента. Данные дикарбонильные хелаты в ходе дальнейшего облучения или темновых процессов способны обратимо изомеризоваться как друг в друга, так и в исходное трикарбонильное соединение 2. Цвет реакционной смеси в ходе фотохимического процесса меняется с желтого на малиновый и обратно. При изучении фотохимических свойств соединений 7 и 8 были обнаружены следующие закономерности. Так в ходе фотолиза 7 и 8 одновременно образуются по два дикарбонильных хелата с ярко-оранжевой окраской ( $\lambda_{\text{max}} = 442$  нм) где по атому марганца координируются атом S и  $\text{C}=\text{N}$ -группа с близкими значениями частот в ИК-спектрах, но с разными соотношениями дикарбониллов. В ходе дальнейшего облучения и темновых реакций данные дикарбонильные хелаты обратимо изомеризуются как друг в друга, так и в исходные трикарбонилы.

С целью создания металлоорганических жидкокристаллических фотохромных систем впервые осуществлен синтез уреидных и тиоуреидных производных цимантрена дендритного типа с гидрофобными концевыми группами 3 и 6. Впервые показано, что представленные дендритные цимантренильные соединения образуют фотохромные системы не только при облучении в растворе, но и в тонком слое в отсутствие растворителей, что открывает возможность их прикладного использования в дальнейшем.

В ходе изучения фотохимических свойств 5 был впервые выделен стабильный парамагнитный хелатный радикал 10 ( $\lambda_{\text{max}} = 510$  нм) после окисления дикарбонильного комплекса 9 кислородом воздуха, который в ходе дальнейшего облучения переходит в соответствующий дисульфид 11, который в ходе темнового процесса вновь переходит в радикал.

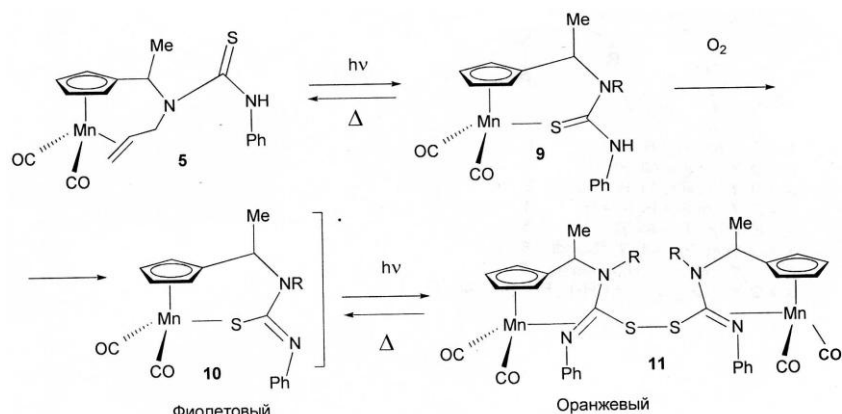


Рис.2.

Строение описанных дикарбонильных хелатных комплексов установлено на основании анализа ИК, <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР, масс, ЭПР и UV-Vis спектров, данных элементного анализа для выделенных хелатов. Геометрическое строение и относительная термодинамическая стабильность хелатов, образующихся при фотолизе циматренильных производных установлено расчетами методом B3LYP/LanL2DZ.

Таким образом, нами были обнаружены новые металлоорганические обратимые фотохромные системы с широким диапазоном скорости ответа и обратной термической изомеризации, главным достоинством которых является высокая стабильность комплексов в растворах и соответственно многократное повторение переходов одних комплексов в другие в результате как облучения, так и в ходе термического процесса. А также впервые показано, что представленные дендритные цимантренильные соединения образуют фотохромные системы не только при облучении в растворе, но и в тонком слое в отсутствие растворителей. Этот факт открывает путь к созданию жидкокристаллических фотохромных систем.

Выражаю благодарность:

Руководителю группы Лойму Николаю Михайловичу

За помощь в проведении ИК- и УФ-исследований Езерницкой Марине Григорьевне

За помощь в проведении ЯМР-исследований Стрелковой Татьяне Васильевне

За компьютерные расчеты Борисову Юрию Андреевичу

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПОГРАНИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ

Коновалов А.А

Россия, ИМЕТ РАН, AK357@rambler.ru

Исследования выполнены для состава 92Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при содержании 8 ат.% Yb. Карбонатные прекурсоры Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получены химическим соосаждением из растворов азотнокислых солей гидрокарбонатом аммония при значении водородных показателей pH=7.4 и pH=6.6.

Эксперимент был направлен на исследование возможности получения кристаллического прекурсора из аморфного осадка путем регулирования pH среды осаждения при неизменной концентрации маточного раствора 1 М/л и раствора осадителя 2,5 М/л. В работах [1,2] нами было показано, что на процесс формирования карбонатных соединений главным образом влияет pH среды осаждения и при значениях pH ≥ 7 образуются гидрокарбонаты (Y, Yb) (OH)(CO<sub>3</sub>).nH<sub>2</sub>O, а при pH ≤ 6 – двойные карбонаты (Y,Yb)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O. В данной работе исследовали процесс осаждения в промежуточном интервале pH от 6 до 7. При этом, в первом эксперименте кристаллизация аморфного продукта осаждения, полученного при pH=7,4 начиналась развиваться в соответствии с установленными закономерностями в направлении формирования структуры гидрокарбоната. Во втором эксперименте в отобранной пробе пульпы с аморфным осадком значение pH было доведено до 6,6 путем добавления HNO<sub>3</sub>. После выдерживания осадка в среде осаждения при pH=6,6 в течение 14 суток начиналась кристаллизация осадка по пути формирования одного соединения на основе структуры обычного карбоната иттрия Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, что подтверждается данными РФА (рис. 1). На

рис. 2 приведено электронно-микроскопическое изображение частиц карбоната иттрия игольчатой формы размером до 50x300 нм, полученных во втором эксперименте. В процессе термообработки данного прекурсора при 1100 °С образуется слабо агломерированный нанопорошок  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$  с размерами частиц округлой формы ~ 50 нм (Рис.3). Оксидный порошок, полученный из гидроксокарбоната в первом эксперименте, отличается наличием жестких конгломератов частиц.

Из полученных порошков методом полусухого формования при  $P=100$  МПа были спрессованы образцы в форме дисков. Обжиг образцов проводили при температуре 1950 °С с выдержкой в течение 2 часов в вакууме с последующим отжигом образцов керамики при 1400 °С в воздушной среде. Образцы, полученные во втором эксперименте из карбонатов, спеклись до прозрачного состояния, в отличие от образцов, полученных из гидроксокарбонатного прекурсора. Однако, значение плотности керамических образцов, синтезированных в первом эксперименте (5,190 г/см<sup>3</sup>), оказалось выше, чем во втором (5,129 г/см<sup>3</sup>), что, по всей вероятности, можно объяснить большей степенью растворимости карбонатных прекурсоров иттербия по отношению к карбонатным соединениям иттрия при понижении рН до 6,6 и соответственно изменением заданного химического состава материала в сторону уменьшения концентрации активирующей добавки.

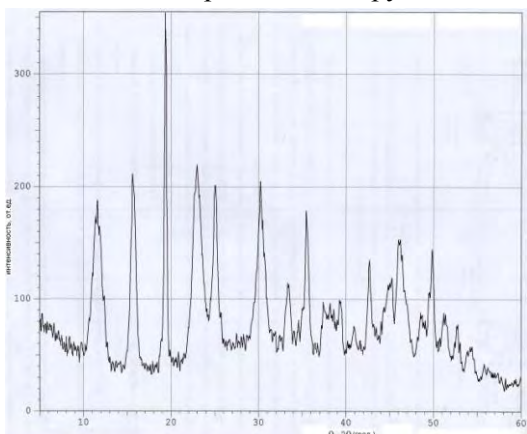


Рис.1- РФА  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

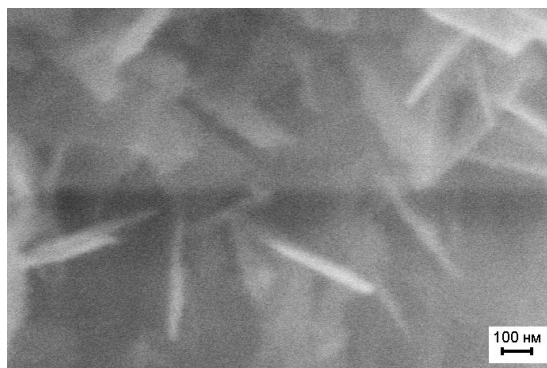


Рис.2- Снимок СЭМ  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

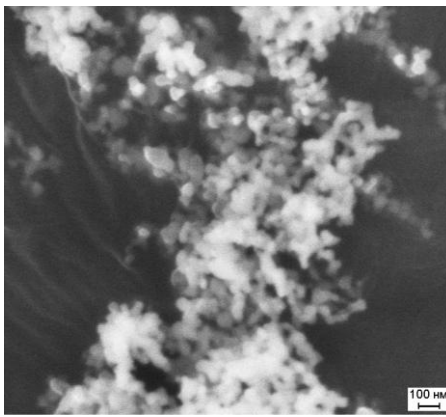


Рис.3- Снимок СЭМ порошка о  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$

#### Список использованной литературы.

1. Г.Б. Тельнова, А.А. Коновалов, Л.И. Шворнева, Н.А. Аладьев, А.С. Поликанова, К.А. Солнцев. Исследование процессов соосаждения и формирования карбонатных соединений в нанотехнологии оптической лазерной керамики  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ . Журнал «Перспективные материалы» 2008г. №5. с.31-40.
2. Г.Б.Тельнова, А.А.Коновалов, Л.И.Шворнева, С.В.Куцев, К.А.Солнцев. Фазовые превращения в процессе синтеза и спекания наночастиц  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ , полученных из карбонатов. Неорганические материалы. 2011.

#### Благодарности.

Автор выражает благодарность академику Солнцеву К.А., научному руководителю к.т.н. в.н.с. лаб. №27 Тельновой Г.Б., консультантам к.т.н. Ашмарину А.С., к.т.н. Аладьеву Н.А.

# БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ $\alpha$ -ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТНОЙ ТКАНИ

Кряжков И.И.

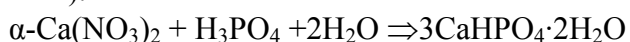
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, leco@bk.ru

В последнее десятилетие в медицине для лечения травм и дефектов костной ткани наряду с трансплантацией всё шире используются альтернативные методы, связанные с применением имплантатов на основе синтетических материалов - металлов, полимеров, керамики, стеклокристаллических материалов, цементов, а также их композитов. Наиболее перспективную и стремительно развивающуюся группу материалов для ортопедии и травматологии представляют кальцийфосфатные материалы поскольку их химический состав сходен с костной тканью [1]. Кальцийфосфатные биоцементы имеют ряд преимуществ в сравнении с другими биоактивными материалами: возможность адаптации к костному дефекту для обеспечения тесного контакта имплантат - кость, фиксации костных обломков и имплантатов; возможность инъекционного введения, сводящего хирургические манипуляции к минимуму; возможность равномерного распределения по объему введенных в цемент антибиотиков, а также костных морфогенетических белков для улучшения остеоиндуктивности и их пролонгированного выхода в месте имплантации. Недостатками цементов, применяющихся в настоящее время, являются низкая пористость и невысокая скорость биодеградации.

Основные направления исследований:

1. Синтез и оптимизация кальцийфосфатных биоцементов брушитового типа.
2. Изучение влияния добавок (замедлителей процессов гидратации и твердения кальцийфосфатных цементов) на: пористость, механическую прочность, pH, время схватывания образцов.
3. Исследование биорезорбируемости и остеинтеграции кальцийфосфатного брушитового цемента в экспериментах *in vitro* и *in vivo*, выявление закономерностей поведения материала от его состава.

Трикальцийфосфат получали осаждением из растворов нитрата кальция и двухзамещенного фосфата аммония. Для кристаллизации  $\alpha$ -ТКФ полученные в результате синтеза порошки подвергали термической обработке при 1300<sup>0</sup>С в течение 2 часов. В качестве затворяющей жидкости использовали раствор фосфата магния в фосфорной кислоте. Было определено оптимальное соотношение порошок:жидкость П:Ж = 1:0,75. Был оптимизирован состав цементов для достижения нейтральных значений pH после схватывания: показано, что введение в состав цементного порошка карбонатов калия или кальция позволяет получить пористые цементы с pH 6,7-7,1 и пористостью 50-60%. Прочность цемента при этом снижается до 1 МПа. При твердении цемента происходит реакция (подтвержденная данными РФА):



Формируется брушитовый цемент, имеющий кислую реакцию – pH = 4-5. В связи с тем, что время схватывания неприемлемо мало – около 1 мин, в состав цемента вводили глицерин, что увеличило время схватывания до 3 мин. Время схватывания цемента-3-4 мин., время твердения до 15 мин. pH цемента увеличивается по мере протекания реакции между порошком и жидкостью, достигая через 15 мин. нейтральных значений pH 6,7 – 7.1.

Разработанный цемент может быть использован в остеопластической хирургии для восстановления костных тканей.

Автор выражает благодарность в.н.с., к.х.н. Фадеевой И.В. и всем сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ РАН.

Литература

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука. 2005

## КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКОГРАНУЛ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Кузнецова В.Ю.

*Институт металлургии и материаловедения им. Байкова А.А., Москва, Россия, vikvikk90@gmail.com*

Кобальтсодержащие образцы были получены из разных металлсодержащих соединений: ацетата кобальта (II), формиата кобальта (II), оксалат кобальта (II) и дикарбонила кобальта.

Для подтверждения наличия стабилизированных металлсодержащих наночастиц на поверхности микрогранул ПТФЭ была использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Показано, что средний размер металлических частиц, стабилизированных ультрадисперсным политетрафторэтиленом, составляет 3.6 нм. Частицы достаточно равномерно распределены по поверхности микрогранул ПТФЭ. Также просвечивающей микроскопией были исследованы и другие кобальтсодержащие образцы. Средний размер частиц в образце, полученном из формиата кобальта (II) ( $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), составляет 4.0 нм. Установлено, что средний размер частиц, стабилизированных на поверхности микрогранул ПТФЭ, составляет 5.0 нм, для частиц полученных из оксалата кобальта и 9.0 нм из карбонила кобальта. Характерно, что кобальтсодержащие частицы, приготовленные из различных исходных соединений имеют близкие средние размеры 3-5 нм, исключение является частицы полученные из дикарбонила кобальта – 9 нм.

Из данных рентгеновского фазового анализа, можно заключить, что образующиеся наночастицы не являются однородными по составу. Так из рефлексов дифрактограммы образца, синтезированного из формиата кобальта (II) ( $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ ) следует, что кобальтсодержащие наночастицы состоят не только из металла, но и оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . На дифрактограмме образца, синтезированного из карбонила Co присутствует интенсивный сигнал соответствующий металлическому кобальту, а также ряд рефлексов характерных для оксидов кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и CoO. Схожая вышеописанной по расположению рефлексов дифрактограмма получена для кобальтсодержащих образцов, синтезированных из ацетата кобальта. На дифрактограммах образцов, полученных из оксалата кобальта (II), присутствуют малоинтенсивные дифракционные максимумы, которые можно отнести металлическому кобальту и оксиду кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Из полученных результатов, можно констатировать, что, основываясь только на данных РФА, трудно делать выводы о составе и следовательно строении кобальтсодержащих наночастиц, поэтому проведены исследования с привлечением метода EXAFS, ЯМР и рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

На основе проведенных исследований кобальтсодержащих наночастиц сделано заключение, что кобальтсодержащие наночастицы имеют структуру ядро-оболочка, которая представляет собой металлическое ядро (не более 10% от объема наночастицы) и поверхностный слой, состоящий в основном из  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\approx 80\%$ ) с незначительной примесью CoO. Так же установлено, что небольшое число поверхностных атомов кобальта (не более 10%) взаимодействуют с полимерной матрицей с образованием связи Co-F по типу металлоорганических соединений. Варьирование условий синтеза и использование разных прекурсоров позволило изменять соотношение фаз в образцах.

Наряду с установлением состава и строения, полученных наночастиц, были изучены их магнитные характеристики. Первым объектом исследований были композиционные наноматериалы, состоящие из кобальтсодержащих наночастиц, которые синтезировались из дикарбонила кобальта. По кривой зависимости намагниченности от температуры была произведена оценка средней температуры блокировки кобальтсодержащих наночастиц, находящихся в этом образце, которая составила  $\sim 355$  К. Коэрцитивная сила кобальтсодержащих наночастиц, полученных термическим разложением карбонила кобальта (II) и стабилизированных микрогранулами ПТФЭ, составляет при 300К  $-250$  Э, а при 20К  $H_c \approx 780$  Э. Температура блокировки кобальтсодержащих наночастиц, полученных из ацетата кобальта составила  $\sim 270$  К, коэрцитивная сила при 300К - 340 Э, а при 20К  $H_c = 830$  Э. Температура блокировки наночастиц, синтезированных из формиата кобальта, равна  $\sim 375$  К, коэрцитивная сила при 300К – 495 Э, а при 20К  $H_c \approx 680$  Э.

Образцы последней серии были получены термораспадом оксалата кобальта, их коэрцитивная сила при 300 К составила 198Э, а при 20К  $H_c \approx 3700$  Э.

Во всех экспериментах магнитного насыщения кобальтсодержащих наночастиц при температуре 20 К и в поле 10 кЭ не достигалось.

В итоге работы по исследованию влияния природы исходного металлсодержащего соединения на магнитных характеристики получаемых композитов, была создана технология позволяющая создавать магнитные материалы с рекордными значениями коэрцитивной силой для гомометаллических наночастиц (3700 Э при 20 К).

Работа поддержана грантами Президиума РАН, РФФИ 11-08-12085-офи-м-2011, 11-03-12068-офи-м-2011 и 11-08-00015-а.

Автор выражает благодарность Юркову Г.Ю., акад. Бузнику В.М.

## КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ «ТВЕРДЫЙ ОКСИД - ОКСИДНЫЙ РАСПЛАВ» ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ВОЗДУХА

Кульбакин И.В.

Россия, ИМЕТ РАН, *gosha\_fm\_ig@mail.ru*

Керамические материалы с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью могут найти применение в качестве ионно-транспортных мембраны (ИТМ) в топливных элементах, сепараторах кислорода, керамических мембранных реакторах и др. К наиболее перспективным мембранным материалам относят некоторые фазы со структурой перовскита (кобальтиты, ферриты) и некоторые керметы “твердый электролит–благородный металл”. Однако эти материалы имеют ряд существенных недостатков, затрудняющих их практическое применение, в частности, хрупкость, высокая стоимость керметов, термодинамическая и механическая неустойчивость перовскитов. В этой связи создание новых материалов, лишенных вышеуказанных недостатков, является важной задачей научного материаловедения.

Альтернативой традиционно применяемым керамическим мембранным материалам могут стать композиты «твердый оксид - оксидный расплав» с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью. К таким материалам можно отнести композиты «твердый NiO - расплав на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ » и «твердый  $\text{In}_2\text{O}_3$  - расплав на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ », в которых твердые оксиды обладают высокой электронной, а расплав - высокой ионной проводимостью. Поэтому целью работы явилось изучение транспортных свойств композитов «твердый NiO (или  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) - расплав на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ».

Установлено, что композиты NiO - 50 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 55 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  обладают высокой селективной проницаемостью по кислороду и могут быть применены в качестве ИТМ для сепарации кислорода. Сравнительный анализ показал, что величины удельных потоков кислорода через NiO - 50 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 55 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и современные мембранные материалы сопоставимы (табл. 1).

Таблица 1. Удельные потоки кислорода ( $j_{\text{O}_2}$ ) через некоторые известные мембранные материалы и композиты NiO - 50 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 55 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (L - толщина мембраны,  $P_{\text{O}_2}$  и  $P'_{\text{O}_2}$  - парциальные давления кислорода по обе стороны мембраны,  $j_{\text{O}_2}$  - удельный поток кислорода).

Материал мембраны	T, °C	L, мм	$P_{\text{O}_2}$ , атм	$P'_{\text{O}_2}$ , атм	$j_{\text{O}_2}$ , моль·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	800	1.45	0.21	0.010	$5.2 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	800	1.0	0.21	0.067	$7.0 \cdot 10^{-8}$
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	850	0.75	0.21	0.001	$7.9 \cdot 10^{-10}$
$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	800	1.0	0.21	0.067	$1.6 \cdot 10^{-9}$
$\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	900	2.3	0.21	0.084	$9.0 \cdot 10^{-9}$
$\text{In}_2\text{O}_3$ - 55 мас.% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	850	2,9	0.21	0.021	$1.0 \cdot 10^{-8}$
NiO - 50 мас.% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	850	2,45	0.21	0.024	$5.6 \cdot 10^{-9}$

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Белоусову В.В, а также к.х.н. Воробьеву А.В. и к.х.н. Федорову С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 10-08-00586.

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В СЫРЬЕ, НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОГНЕТУШАЩЕГО ПОРОШКОВОГО СОСТАВА

Лапшин Д.Н.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), e-mail: [nick.l.dylan@gmail.com](mailto:nick.l.dylan@gmail.com)

Сырьем для производства многоцелевых огнетушащих порошковых составов (ОПС), применяемых для тушения пожаров классов АВСЕ, являются неорганические вещества. В рассматриваемой работе использовались аммонийные соли фосфорной (моноаммоний фосфат, аммофос) и серной (сульфат аммония) кислот. В России получение огнетушащих композиций основано на переработке гранулированных технического аммофоса и сульфата аммония совместно с гидрофобизирующими, утяжеляющими и улучшающими текучесть добавками.

Целью исследования было установление влияния примесей, содержащихся в сырье, на эксплуатационные показатели ОПС. В качестве исходных веществ были выбраны: технический аммофос (ТУ 2186-670-00209438-01) и сульфат аммония (ТУ 113-03-625-90), химически чистые моноаммоний фосфат (ГОСТ 3771-74 изм. №1) и сульфат аммония (ГОСТ 3769-78, изм. №1). Огнетушащая порошковая композиция готовилась согласно методике, приведенной в [1, 2]. Основными показателями, оцениваемыми для характеристики свойств продукта являлись: гигроскопическая точка, фракционный состав, склонность к влагопоглощению, способность к водоотталкиванию и кажущаяся насыпная плотность.

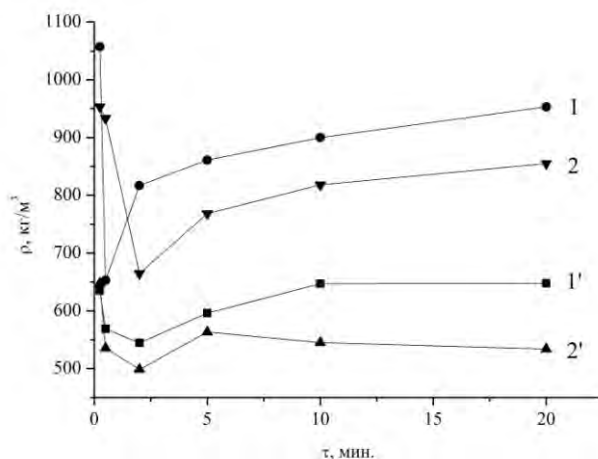


Рис. 1. Изменение кажущейся насыпной плотности ( $\rho$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ) порошка сульфата аммония от времени его диспергирования ( $\tau$ , мин.): 1, 1' – кажущаяся насыпная плотность для уплотненного и неуплотненного порошков сульфата аммония (хч) соответственно; 2, 2' – также для технического сульфата аммония.

Кажущаяся насыпная плотность сульфата аммония без примесей выше на 10 % чем для технического образца. В начальный момент времени наблюдается образование значительного количества целевой фракции (50-140 мкм) – 68,5 % для химически чистого сырья и 52,3 % для технического, что способствует появлению минимума на рис. 1. Дальнейшее диспергирование влечет за собой образование значительного количества агломератов и росту насыпной плотности.



Таблица 1.

## Свойства тушащих агентов и огнетушащих композиций на основе МАФ и аммофоса

№ п/п	Содержание активного компонента, %мас.			Добавка, %мас.		Содержание фракции, %				Склонность к влагопоглощению, В, %	Способность к водоотталкиванию, τ, мин.	Насыпная плотность порошка, кг/м <sup>3</sup>	
	МАФ	Амм фосфос	Сульфат аммония	БС - 120	ГКЖ 136-41	140-315 мкм	100-140 мкм	50-100 мкм	50 мкм			неуплотненного	уплотненного
1	95			4,5	0,5	-	-	2,5	97,5	1,5	780	585	917
2		95	-	4,5	0,5	-	-	2,6	97,4	1,6	120	367	449
3		47,3	52,7	4,5	0,5	8,1	9,8	25,3	56,8	2,4	250	718	1077
4	47,3	-	52,7	4,5	0,5	0	38,4	30,0	31,4	2,7	600	1006	1243

Сравнение свойств активного компонента огнетушащей композиции на основе моноаммоний фосфата и аммофоса выявило положительное использование сырья с минимальным содержанием примесей (табл. 1). Наблюдается увеличение способности к водоотталкиванию со 120 до 780 мин и уменьшение склонности к влагопоглощению с 1,6 до 1,5 %.

В работе проведено изучение изменения значений гигроскопической точки используемых веществ в зависимости от введения в их состав различных примесей. Установлено, что гигроскопическая точка аммофоса и МАФ равны 68,83и 83,39 соответственно, что свидетельствует о более высокой гидрофобности второго соединения. Была поставлена задача - выявить, какие примеси, содержащиеся в техническом фосфате аммония, способствуют ухудшению гидрофобных свойств.

К «чистому» моноаммоний фосфата добавлялись химически чистые соединения: диаммоний фосфат, сульфат аммония и однозамещенный фосфат магния в количестве 10 мас.%. Введение всех этих добавок уменьшает значение гигроскопической точки с 83,39 до 79,97, 76,96, 71,86 % соответственно. Кроме упомянутых веществ в техническом продукте содержатся соли кальция, алюминия, железа, оксид кремния и др. Содержание их в аммофосе колеблется от десятых до нескольких процентов. Полученные данные позволяют утверждать, что примеси в многокомпонентной смеси, взаимно влияя друг на друга, значительно увеличивают гигроскопичность промышленного аммофоса.

Таким образом, перспективным является использование «чистого» сырья в производстве огнетушащих порошковых композиций. Это обеспечивает высокие качественные показатели готового продукта. Установлено, что гидрофильные свойства многокомпонентной системы (аммофос) значительно выше, чем двухкомпонентных смесей (90 мас.% моноаммоний фосфат и 10 мас.% примесь).

**Выражение благодарности.**

Кунину А. В. (к.т.н., доцент) – научный руководитель, за помощь и консультацию в написании и осуществлении научно-исследовательских работ.

## Литература.

1. Лапшин Д. Н., Кунин А. В., Смирнов С. А., Ильин А. П. Исследование свойств гидрофобизированного моноаммоний фосфата // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 45, вып. 4. – С. 80-83.

2. Лапшин, Д.Н. и др. Получение огнетушащих порошковых составов с использованием гидрофобизации основных компонентов / А.В. Кунин, С.А. Смирнов, Д.Н. Лапшин // Региональная студенческая научная конференция «Дни науки-2011» «Фундаментальные науки – специалисту нового века», Иваново. - 2011.- С. 21.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСИСТЕМ: СЕЛЕНИД МЕТАЛЛА-БИОПОЛИМЕР

Лесничая М.В.

*Россия, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, mlesnichaya@irioch.irk.ru*

В настоящее время, 0D-мерные полупроводниковые наносистемы на основе халькогенидов металлов - квантовые точки (КТ) являются перспективными объектами исследования в таких практически значимых областях как оптоэлектроника, фотоника и биомедицина. Доказательством этого являются многочисленные примеры успешного использования халькогенидов (селенидов) кадмия и цинка в качестве люминесцентных биомаркеров, светоизлучательных диодов, оптоэлектронных компонентов транзисторов и солнечных батарей. При этом потенциальные области применения КТ селенидов кадмия и цинка во многом определяются способом их получения, размером, формой, составом, а также физико-химическими свойствами их лигандного окружения. В частности, определяющим фактором возможности биомедицинского применения КТ является их водорастворимость и биосовместимость.

Представленная работа посвящена исследованию процесса формирования КТ CdSe и ZnSe в полисахаридной матрице галактоманнана (ГМ), а также комплексной характеристике свойств полученных наноматериалов.

Нерастворимость CdSe и ZnSe в воде, требует их обязательной гидрофилизации, например, посредством включения их в стабилизирующую матрицу природного биополимера ГМ. Синтез полупроводниковых наносистем селенид кадмия/галактоманнан (CdSe/ГМ) и селенид цинка/галактоманнан (ZnSe/ГМ) осуществляли в водной среде с использованием ГМ в качестве стабилизирующей матрицы, ацетата кадмия и хлорида цинка в качестве прекурсоров переходных металлов, а также селеносульфата натрия в качестве источника халькогена. Полученные материалы представляли собой водорастворимые объекты оранжевого или красного цвета в зависимости от условий синтеза. Элементный анализ CdSe/ГМ и ZnSe/ГМ показал практически полную конверсию исходных прекурсоров в CdSe и ZnSe, что характеризует используемую схему синтеза, как достаточно надежную и селективную. Согласно данным ИК- спектроскопии ГМ не претерпевает каких-либо существенных изменений, сохраняя свою биополимерную структуру, обуславливая тем самым водорастворимость и биосовместимость получаемых на его основе CdSe/ГМ и ZnSe/ГМ.

Спектры поглощения CdSe/ГМ и ZnSe/ГМ характеризуются наличием плато в видимой области спектра, положение которого меняется в зависимости от условий синтеза. В частности, увеличение соотношения халькогенид/ГМ, продолжительности процесса, а также температуры приводит к батохромному сдвигу края фундаментального поглощения. Согласно полученным спектральным данным, диаметр формирующихся КТ, определенный с использованием уравнения, связывающего ширину запрещенной зоны данного полупроводника с положением края поглощения, варьирует в интервале 3.9-6.4 нм, в зависимости от выбранных параметров синтеза.

Установлено, что полученные наносистемы CdSe/ГМ и ZnSe/ГМ, обладают выраженной флуоресценцией в видимой области спектра, при этом, положение максимума флуоресценции и его интенсивность определяются параметрами синтеза и типом полупроводниковых КТ. Так, увеличение времени и температуры синтеза приводит к смещению максимума флуоресценции в красную область, а также ослаблению его интенсивности, вероятно вследствие увеличения диаметра КТ.

Таким образом, нами синтезированы полупроводниковые наносистемы CdSe/ГМ и ZnSe/ГМ, определены оптимальные параметры синтеза, а также установлена возможность направленной корреляции их оптических свойств, посредством изменения продолжительности процесса, температуры и количественного соотношения халькогенид/ГМ. Водные растворы полученных материалов характеризуются высокой агрегативной устойчивостью, а также выраженной флуоресценцией в видимой области спектра.

Автор выражает благодарность к.х.н. Б.Г. Сухову и к.х.н. Г.П. Александровой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-90433-Укр\_а), междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №134, совместных интеграционных проектов №1 и №19, президиума РАН (проект №5.42) и Гос. контракта № 14.740.11.0378.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПРОТИЯ И ДЕЙТЕРИЯ ЧЕРЕЗ СПЛАВ PdInRu В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 300-700°С.

Лещинская К.В.

Россия, ИМЕТ РАН, leshinskaya\_k@mail.ru

Известно, что наиболее эффективным и единственным методом получения сверхчистого водорода (99,9999об.%) из водородосодержащих газовых смесей является извлечение водорода в результате его селективной диффузии (фльтрации) через сплошные (непористые) мембраны из сплавов палладия.

Фильтрующие элементы из таких сплавов позволяют с высокой селективностью и производительностью выделять водород и его изотопы из многих отработанных топливных газовых смесей, в частности из отработанных топливных газовых смесей термоядерных установок. В таких смесях кроме водорода и его изотопов содержатся такие компоненты как  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и т.д.

Разработанный в ИМЕТ РАН сплав Pd-6 мас.%In-0,5 мас.% Ru устойчиво работает при извлечении высокочистого водорода из продуктов конверсии различных углеводородных топлив. При рабочих температурах 500-700°С сплав имеет более высокую проницаемость, чем промышленный сплав В1[1]

Поэтому в данной работе интересно исследовать проницаемость дейтерия через этот сплав, в сравнении со сплавом В1 Данные по проницаемости изотопов через сплав В1 были изучены в работе [2]

Проницаемость протия и дейтерия изучали на экспериментальной установке методом заполнения калиброванного объема с использованием высокотемпературной ячейки с диаметром рабочей поверхности 20мм с разными диапазонами давлений над и под мембраной в температурном интервале 300-700°С. Результаты эксперимента представлены в Таблице 1.

Таблица 1 Значения удельной водородопроницаемости  $P$  [ $\text{нм}^3 \cdot \text{мм} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot (\text{МПа}^{0,5})$ ] по протию и дейтерию в зависимости от температуры в сравнении с чистым Pd и промышленным сплавом В1.

Состав сплава, мас. %	Pd- 100		В1 (15Ag-2,5Au-0,7Pt-0,7Ru- 0,3Al)		Pd-6In-0,5Ru	
	$P_{\text{H}_2}$	$P_{\text{D}_2}$	$P_{\text{H}_2}$	$P_{\text{D}_2}$	$P_{\text{H}_2}$	$P_{\text{D}_2}$
$T, ^\circ\text{C}$						
300	1,84	1,17	2,05	1,37	2,0	1,4
400	3,31	2,12	3,46	2,25	3,5	2,35
500	4,68	3,1	4,32	2,92	4,5	3,0
600	6,48	4,32	5,4	3,53	6,0	4,0
700	9,36	6,12	7,2	5,04	8,65	6,18

Выводы:

Показано, что сплав Pd-6мас. %In-0,5 мас.%Ru при температуре выше 500°С имеет большую проницаемость по протию и дейтерию, чем В1.

Высокие проницаемости по протию и дейтерию в сочетании со стойкостью к агрессивным газам делают сплав Pd-6масс %In-0,5 мас.%Ru перспективным для выделения изотопов водорода из отработанных топливной газовой смеси термоядерных установок.

Научный руководитель работы - чл.-корр. РАН Бурханов Г.С.

Литература:

1. Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан. Сплавы палладия для водородной энергетики. Российский химический журнал. 2006. Т.1. №4. С. 36-40.
2. В.В.Латышев, В.Г. Гурьянов, С.А Федотов. Свойства мембранных сплавов, Донецк, 1988г.

# ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУОКСИ ВАНАДИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Лях О.В.

Россия, Омский государственный технический университет, ljach@mail.ru

Оксиды переходных металлов представляют собой один из наиболее перспективных классов веществ с точки зрения их использования для конструирования функциональных элементов оксидной электроники. Элементы переходных групп в соединениях с кислородом образуют сложные системы фаз с переменной валентностью, обладающие широким спектром различных физико-химических свойств. К этому классу соединений относится как диоксид ванадия в области гомогенности, так и твердые растворы на его основе. Широкое применение  $VO_2$  в электротехнике ограничивается его склонностью к неконтролируемому окислению до устойчивого соединения  $V_2O_5$ , не обладающего способностью к ФПМП, т.е. к «старению» и очевидному изменению его свойств. Однако, на сегодня сведений как о скорости окисления диоксида ванадия и факторах влияющих на нее, так и свойствах «состарившихся» материалов не имеется.

Табл. 1 Изменение электросопротивления при ФПМП

Образец	$\rho_{\text{ПП}}/\rho_{\text{Me}}$ образца	
	после синтеза	«состарившегося»
$VO_2$	7,0	4,0
$V_{0,97}Al_{0,03}O_2$	2,7	2,3
$V_{0,93}Al_{0,07}O_2$	1,5	1,3
$V_{0,91}Al_{0,09}O_2$	1,0	0,9
$V_{0,87}Al_{0,13}O_2$	1,0	0,8
$V_{0,97}Fe_{0,03}O_2$	5,2	3,2
$V_{0,93}Fe_{0,07}O_2$	3,8	2,1
$V_{0,91}Fe_{0,09}O_2$	2,6	2,0
$V_{0,87}Fe_{0,13}O_2$	2,0	1,1

Табл. 2 Значения характеристических температур, энергий активации и модельного времени окисления

Образец	$\theta_D$ , К	$E_A$ , Дж/моль	$t_0$ , ч
$VO_2$	725	99 700	2,0
$V_{0,97}Al_{0,03}O_2$	670	99 700	2,0
$V_{0,93}Al_{0,07}O_2$	700	100 400	2,5
$V_{0,91}Al_{0,09}O_2$	730	101 000	3,0
$V_{0,87}Al_{0,13}O_2$	750	101 400	3,0
$V_{0,97}Fe_{0,03}O_2$	725	100 800	14
$V_{0,93}Fe_{0,07}O_2$	760	101 800	19
$V_{0,91}Fe_{0,09}O_2$	775	102 000	20
$V_{0,87}Fe_{0,13}O_2$	855	102 300	22

В 1978г. были синтезированы твердые растворы (серия образцов 1а), а в 2000г. (серия образцов 2а). Полученные порошковые материалы были аттестованы методами рентгеноструктурного и гравиметрического анализов. После того, как для этих образцов в широком температурном интервале (от 80 К до 400 К) исследовали электросопротивление, магнитную восприимчивость и теплоемкость [1, 2], образцы были помещены в бумажных пакетиках в бокс на хранение. В 2003 г. образцы первой, а в 2005 г. образцы второй серии вновь были исследованы. Рентгеноструктурный анализ показал, что на рентгенограммах состарившихся легированных образцов помимо рефлексов, присущих  $VO_2$ , присутствовали и рефлексы фаз  $V_2O_5$  и  $Fe_2O_3$  (1-ая серия) или  $Al_2O_3$  (2-ая серия). Подверглась окислению и чистая двуокись ванадия. Изучение температурных зависимостей электросопротивления в области ФПМП показало, что с увеличением содержания железа и алюминия в образце величина скачка электросопротивления  $\rho_{\text{ПП}}/\rho_{\text{Me}}$  (где  $\rho_{\text{ПП}}$  – электросопротивление полупроводниковой фазы материала;  $\rho_{\text{Me}}$  – сопротивление металлической фазы) при фазовом переходе уменьшается; для всех образцов характерно значительное уменьшение величины скачка электросопротивления после окисления. В табл. 1 приведены результаты экспериментальных исследований.

Для моделирования процесса окисления были синтезированы новые серии образцов  $V_{1-x}Fe_xO_2$  (серия образцов 1б) и  $V_{1-x}Al_xO_2$  (серия образцов 2б). Аттестация образцов показала, что материалы серий 1б и 2б идентичны таковым в сериях 1а и 2а. Затем материалы серий 1б и 2б подвергались окислению на открытом воздухе при температуре 400 К с многократным перетирированием в агатовой ступке и контролем электрических свойств до тех пор, пока величина скачка электрического сопротивления при ФПМП не становилась равной величине скачка для состарившегося образца соответствующего состава. Модельные времена окисления ( $t_0$ ) приведены в табл. 2.

Если понимать процесс старения исследуемых материалов как распад твердого раствора с одновременным окислением диоксида ванадия, то удобно проанализировать полученные результаты в приближении теории активных столкновений. Аррениусом, в рамках этой теории [4], выдвинута идея о том, что условием протекания химической реакции является возникновение промежуточного состояния, которое связано с возникновением «активных» молекул, образующихся из нормальных молекул в результате столкновений. Для того, чтобы реакция произошла, необходимо, чтобы энергия

взаимодействующей молекул была равна некоторой критической энергии (энергия активации  $E_A$ ) или превосходила ее. Тогда скорость протекания реакции ( $w$ ) пропорциональна вероятности ( $\eta(E_A)$ ) того, что энергия двух молекул равна или превышает  $E_A$ , т.е.  $w \sim \exp[-E_A/(RT)]$ , где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура. Время окисления ( $t$ ), очевидно, обратно пропорционально скорости окисления, следовательно, должно выполняться соотношение:  $t \sim \exp[E_A/(RT)]$ .

Считая энергию молекулы кислорода не изменяющейся, в первом приближении можно отождествить энергию молекулы вещества с интегральной характеристикой фононного энергетического спектра – температурой Дебая, т.е.  $t \sim \exp[\theta_D/(RT)]$ .

Имея два времени окисления ( $t$ ) в естественных условиях (20 лет для серии 1а и 5 лет для серии 2а) и модельное время ( $t_0$ ), воспользовавшись соотношением (2), можно оценить энергию активации для исследованных образцов. Значения  $E_A$  приведены в табл. 2.

В табл. 2 приведены значения  $\theta_D$  для твердых растворов  $V_{1-x}Fe_xO_2$  [3] и  $V_{1-x}Al_xO_2$  [2]. Видно, что для этих материалов характеристическая температура имеет тенденцию к росту с увеличением содержания ( $x$ ) легирующего металла (железа и алюминия соответственно). На рис. 1 приведена зависимость  $\ln t_0 = f(\theta_D)$  близки к линейным и в случае  $V_{1-x}Fe_xO_2$ , и в случае  $V_{1-x}Al_xO_2$ . Это может служить указанием на важную роль фононного энергетического спектра соединений при протекании процесса старения твердых растворов на основе диоксида ванадия.

На рис. 2 приведены зависимости энергии активации от состава образца.

Величины энергии активации имеют, на наш взгляд, разумные значения[4]. Величина  $E_A$  возрастает с увеличением в материале содержания как алюминия, так и железа, причем энергия активации в материалах вида  $V_{1-x}Fe_xO_2$  больше, чем в материалах  $V_{1-x}Al_xO_2$ . Это указывает на то, чем в соответствии с (1) скорость окисления образцов серии 1а меньше, чем образцов серии 2а.

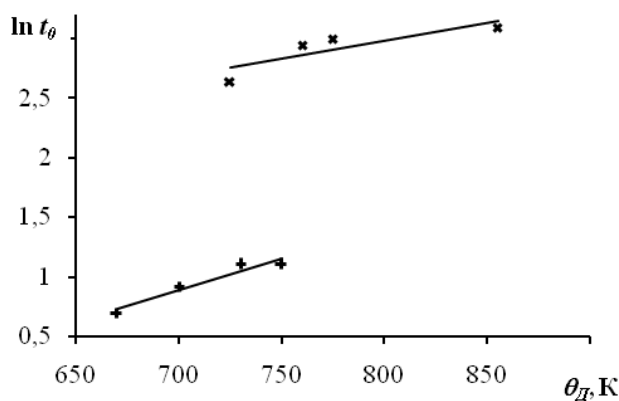


Рис. 1 Зависимость  $\ln t_0$  от температуры Дебая для соединений  $V_{1-x}Fe_xO_2$  (x),  $V_{1-x}Al_xO_2$  (+)

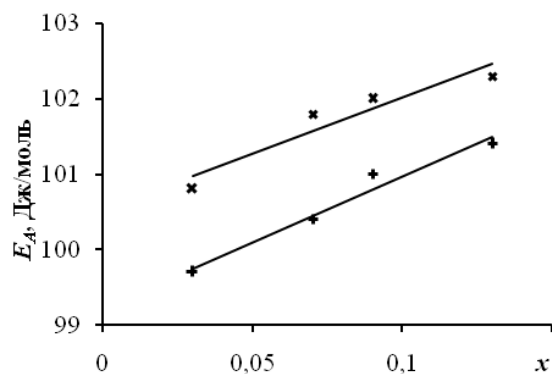


Рис. 2 Зависимость энергии активации от содержания легирующего элемента в образцах  $V_{1-x}Fe_xO_2$  (x) и  $V_{1-x}Al_xO_2$  (+)

#### Заключение

В результате экспериментальных исследований, выполненных на твердых растворах  $V_{1-x}Fe_xO_2$  и  $V_{1-x}Al_xO_2$  сразу после синтеза образцов и на этих же образцах спустя длительное время (25 и 5 лет), установлены параметры реакции окисления материалов. Показано, что легирование диоксида ванадия железом стабилизирует фазу более эффективно, нежели легирование алюминием.

#### Список литературы

- [1] Суриков Вад.И., Миллер И.И., Ярош Э.М., Суриков Вал.И., Кондратьева Н.Е. Теплоемкость соединений  $V_{1-x}Fe_xO_2$  в области фазовых переходов – ФТТ, 1979, т. 21, № 6, с. 1863 – 1865.
- [2] Суриков Вад.И., Кузнецова Ю.В., Кропотин О.В. Фазовые переходы в твердых растворах  $V_{1-x}Al_xO_2$  – Материаловедение, 2001, № 11, с. 18 – 20.
- [3] Суриков Вад.И., Суриков Вал.И., Данилов С.В. и др. Физические свойства твердых растворов  $V_{1-x}Fe_xO_2$  – Омский научный вестник, 2004, № 26, с. 68 – 70.
- [4] Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия – М.: Металлургия, 2001, 687 с.

Автор выражает совою благодарность научному руководителю проф., к.ф.-м.н. Вад.И. Сурикову и консультанту к.т.н. Ю.В. Кузнецовой за помощь в подготовке материалов для статьи и её написании.

# СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БИОНАНОКОМПОЗИТОВ ВИТАМИНЫ–УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Манило М.В.

Украина, Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАНУ  
Национальный технический университет Украины «КПИ», *assol\_M@i.ua*

Одной из основных задач современной биотехнологии является конструирования средств целенаправленной доставки специфических лечебно-терапевтических веществ к органам- и клеточным мишеням. В настоящий момент ведутся исследования по использованию углеродных нанотрубок (УНТ), и особенно многослойных, в биотехнологии и биомедицине. Благодаря инертности УНТ подобные нанокомпози́ты являются нетоксичными. Кроме того, при их взаимодействии с некоторыми токсичными веществами, которые используются при лечении онкозаболеваний либо при антибиотикотерапии, снижается токсичность последних.

Нами предлагается новый функциональный бионанокомпозит, полученный путем адсорбции биологически важного соединения, а именно фолиевой кислоты, на поверхности УНТ. Адсорбция проводилась из водно-буферных растворов при температуре 293 К в колбах на водном шейкере. Была изучена кинетика сорбции фолиевой кислоты и зависимость максимальной концентрации витамина на поверхности УНТ и от pH. Погрешность измерений составила 7,2 %.

На рис.1 показана кинетика адсорбции при pH = 6,0.

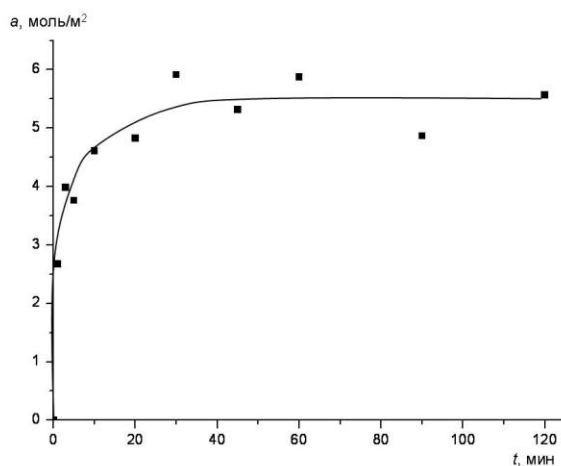


Рис. 1 Кинетика образования нанокомпозита

Видно, что адсорбционное равновесие устанавливается за 30 минут. Зависимость максимальной адсорбции от pH приведена на рис.2.

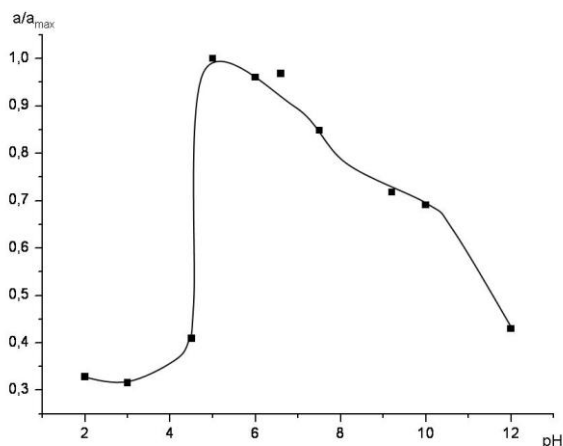


Рис. 2 Влияние pH на взаимодействия фолиевой кислоты и УНТ

Отметим, что на pH-зависимости наблюдается максимум при pH=5,0. При pH≤5,0 и pH≥5,0 происходит уменьшение количества связанных поверхностью УНТ молекул действующего вещества. Можно предположить, что область максимальной сорбции соответствует доминированию в растворе нейтральной формы витамина.

Таким образом, определены основные технологические параметры образования функционального бионанокompозита на основе УНТ и витамина, а именно, для максимального количества фолиевой кислоты на поверхности УНТ необходимо время, не превышающее 30 мин при  $pH=5,0$ .

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н., ст.н.с. Арьеву И.А., к.х.н., ст.н.с. Калиниченко И.Е., научному руководителю д.ф.-м.н., проф. Литвинову Г.С.

## **ВЛИЯНИЕ УДАРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ВЫСОКОПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ НА КРИТИЧЕСКИЙ ТОК МНОГОЖИЛЬНЫХ Bi-2223 ЛЕНТ**

**Михайлова А.Б.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, sasham1@mail.ru*

Bi-ВТСП соединения служат в качестве основы для сверхпроводящих длинномерных композитов, которые в настоящее время находят все более широкое применение. Одним из наиболее важных недостатков этих материалов является резкое снижение критического тока от напряженности магнитного поля. Чтобы ослабить эту зависимость и увеличить число эффективных центров пиннинга, Bi-ВТСП допируют наночастицами тугоплавких соединений [1-2], облучают частицами высоких энергий, подвергают ударно-волновому воздействию (УВВ) [3-5] и т.д.

Нами были проведены исследования влияния условий ударно-волнового воздействия (УВВ) импульсной плазмы на величину критического тока многожильных ВТСП-лент на основе соединения  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$  (Bi-2223), приготовленных методом РИТ. Экспериментальными образцами служили лента известной фирмы Sumitomo (Япония) и европейская лента EAS-E HTS (VAC).

Ударно-волновая обработка проведена на установке «Плазменный фокус» в Физическом институте им.П.Н.Лебедева РАН. При этом количество ударов ( $n$ ) изменялось от 1 до 15, а расстояние от анода до поверхности ленты ( $x$ ) от 21 до 30 мм. Ударные волны возникали при ударе пинча плотной плазмы о материал мишени. Энергия удара достигала значений 4 КДж, время воздействия на мишень  $\approx 50$  нс, а плотность потока энергии при скорости плазменного потока  $\sim 4 \times 10^7$  см/с составляла  $\sim (10^8 - 10^{10})$  Вт/см<sup>2</sup>. Рабочим газом служил аргон под давлением 2 мбар. Для защиты от прямого термического воздействия плазмы ВТСП ленты покрывались тугоплавкой пластиной (из Мо, Та или Ti) толщиной 160-360 мкм и слоем эпоксидной смолы ( $\sim 2,0$  мм), необходимым для равномерного распространения ударной волны в объеме ВТСП ленты. Предложенная схема защиты ВТСП ленты позволила передавать ударные волны в объем ленты и защитить ее поверхность от температурного всплеска на поверхности при ударе плазменного пинча. Временной интервал между ударными импульсами составлял 1,5 мин.

На образцах лент обработанных плазменным ударом в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур в г. Вроцлаве, Польша, на Биттеровском магните при температуре 77 К были выполнены измерения критического тока лент в продольном и поперечном магнитных полях в интервале от 0 до 7,0 Т.

На рис.1. приведены зависимости критического тока от напряженности параллельного магнитного поля для образцов ленты EAS-E HTS (VAC), подвергнутой УВВ плазмы на расстоянии 25 мм при различном количестве ударов (2, 5, 10 и 15), а также для исходной необработанной ударами ленты. При сравнении полученных значений критических токов видно, что в случае 10 ударов во внешнем поле 1.0 Т критический ток в 2 раза превышает критический ток исходной ленты. При меньшем (2 и 5) и большем (15) количестве ударов во всех образцах величина критического тока заметно ниже, чем в исходной ленте. При повышении магнитного поля до 3,0 – 3,5 Т величина критического тока во всех лентах (обработанных УВВ и необработанных) понижается и сближается. Влияние количества ударов на величину критического тока образцов EAS-E HTS (VAC) в различных магнитных полях приведено на рис.4. Видно, что оптимальное количество ударов - от 8 до 10.

При ударно-волновой обработке ВТСП ленты японской фирмы «Sumitomo» на расстоянии 25 мм при количестве ударов от 1 до 15 эффект повышения критического тока в параллельном магнитном поле от 0 до 7 Т практически не заметен (рис.3). Повышение критического тока более явно проявляется только в случае измерений в поперечном магнитном поле в интервале от 0,5 до 2,0 Т (рис.4). При этом видно, что на обработанных УВВ лентах критический ток выше примерно на 10 А, чем на исходной



ленте, однако количество ударов от 1 до 15 не оказывает заметного влияния на величину критического тока.

Также не установлено заметного влияния на величину критического тока обработанных УВВ лент при одинаковом количестве ударов (10) на различных расстояниях от образца до плазменного источника (от 21 до 30 мм) (рис.5). Все экспериментальные точки практически располагаются на одной кривой.

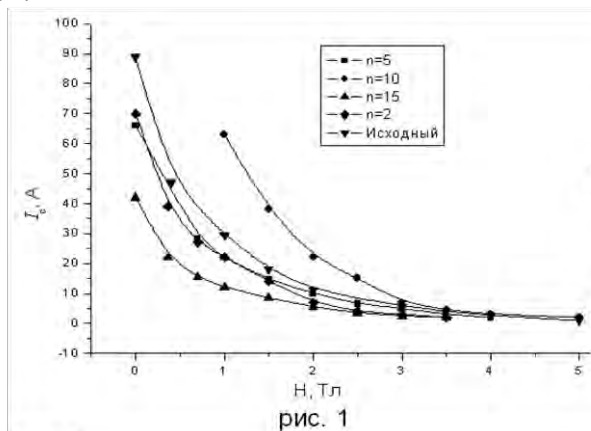


рис. 1

Рис.1. Влияние напряженности параллельного магнитного поля на критический ток Bi-2223 ленты фирмы EAS-E HTS (VAC) в исходном состоянии и после УВВ на расстоянии 25 мм при различном количестве ударов: 7-5, 8-10, 9-15, 10-2.

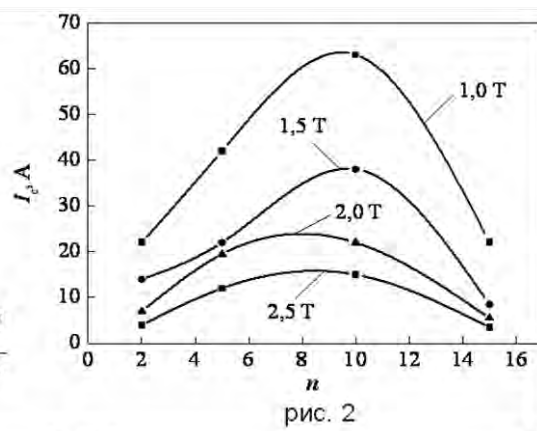


рис. 2

Рис.2. Влияние количества ударов на расстоянии 25 мм на ленте EAS-E-HTS (VAC) в параллельных поверхностях ленты магнитных полях: 1,0 Т; 1,5 Т; 2,0 Т; 2,5 Т.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что критические токи ленты фирмы «Sumitomo» более стабильны при указанных условиях УВВ обработки, что связано с высокой устойчивостью структуры указанных лент к плазменному воздействию.

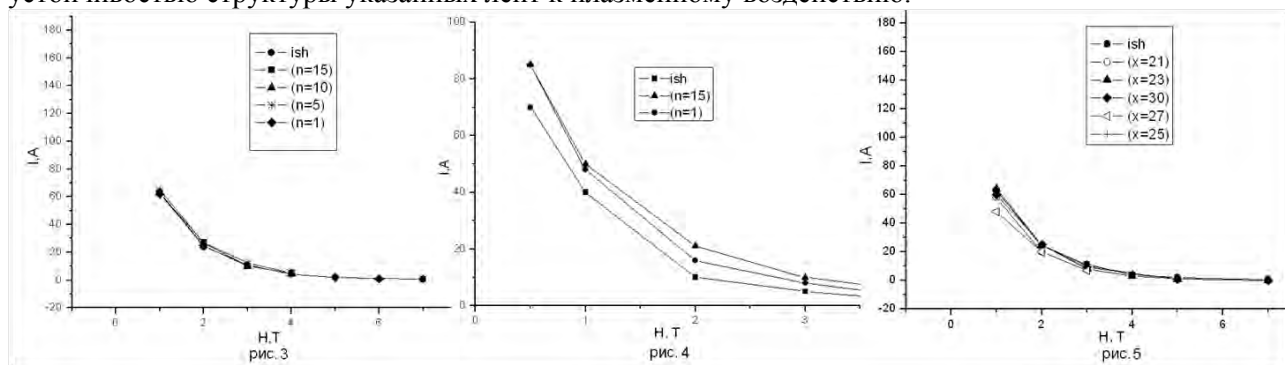


рис. 3

Рис.3. Зависимости  $J_c(H)$  в параллельном магнитном поле исходной ленты фирмы «SUMITOMO» и обработанных УВВ лент на расстоянии 25 мм при различном количестве ударов: 1; 5; 10 и 15 (при  $T=77K$ ).

рис. 4

Рис.4. Зависимости  $J_c(H)$  в поперечном магнитном поле исходной ленты фирмы «SUMITOMO» и обработанных УВВ лент на расстоянии 25 мм при различном количестве ударов: 1 и 15 (при  $T=77K$ ).

рис. 5

Рис.5. Зависимости  $J_c(H)$  в параллельном магнитном поле исходной ленты фирмы «SUMITOMO» и обработанных УВВ лент при одинаковом количестве ударов (10) на различных расстояниях: 21, 23, 25, 27 и 30мм (при  $T=77K$ ).

## Выводы

1. Проведенные эксперименты показывают возможность существенного повышения плотности критического тока в магнитных полях при 77 К в сверхпроводящих лентах на основе Bi-2223 (1G) за счет ударно волнового действия плазмы как в продольном, так и в поперечном магнитном поле.

2. Эффект повышения критического тока лент зависит по всей видимости в значительной степени от технологии их изготовления, что наглядно проявляется на лентах указанных фирм. На европейской ленте EAS-E HTS (VAC) за счет оптимизации условий УВВ при  $T=77K$  во внешнем магнитном поле 1,0 Т достигнуто 2-х кратное повышение критического тока по сравнению с исходным образцом. В тоже время воздействие УВВ на лентах фирмы «Sumitomo», имеющих изначально высокие значения критического тока (до 175-180 А), менее заметно, чем на ленте EAS-E HTS (VAC) со значениями критического тока (88 – 90 А).

3. Эффект УВВ на критический ток зависит от количества ударов ( $n$ ), расстояния ( $x$ ), мощности плазменного пинча, а также других факторов (например, толщины и материала металлического экрана, интервалов между ударами и т.д.), которые должны быть установлены и оптимизированы.

Выражаю глубокую благодарность моим коллегам: д.т.н. Михайлову Б.П., д.ф-м.н. Шамраю В.Ф., д.ф-м.н. В.Я.Никулин, к.ф-м.н. И.А.Рудневу, Д.Гайде.

## Литература

1. Б.П.Михайлов, П.Е.Казин, В.В.Ленников и др. Влияние мелкодисперсных добавок карбида ниобия на структуру и сверхпроводящие свойства керамики  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  // Неорган. материалы, 2001, Т.37, №6, С.753-757.
2. И.А.Руднев, Б.П.Михайлов, П.В.Бобин намагниченность и критический ток высокотемпературных сверхпроводников с искусственными центрами пиннинга // Письма в ЖТФ, 2005, Т.31, № 4, С.88-94.
3. Priti Aragwala, M.P.Srivastava, P.N.Dheer, et al.// Physica C. 1999. V.313. P. 87-92.
4. L.E Murr, C.S.Niou, S.Jin et al.// Appl. Phys.Lett.1989. V.55. No15.P.1575-1577.
5. V.Ya.Nikulin, L.I.Ivanov, G.N.Mikhailova et al.// Acta Technica, 2011, V.56. P.T 238-T 244.

## ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩЕЙ МЕМБРАНЫ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ

Михеев А.Г.

РФ, ИОНХ РАН, e-mail: miheevalge@gmail.com

В последнее время возрос интерес к ионообменным мембранным материалам, занимающим важнейшее место в современных технологиях, среди которых, в первую очередь, можно выделить водоочистку и водородную энергетику. Однако набор коммерчески доступных мембран не отвечает необходимым требованиям. В связи с этим особый интерес представляют исследования в области модификации мембранных материалов с целью улучшения их транспортных свойств. Для конструирования низкотемпературных топливных элементов широко применяются перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Нафион и их российский аналог мембрана МФ-4СК. Среди достоинств этих материалов можно отметить химическую стойкость, механическую прочность, высокую ионную проводимость. Но необходимость поддержания высокой влажности для обеспечения удовлетворительных транспортных свойств, а также узкий интервал рабочих температур ограничивают их применение. Одним из наиболее перспективных способов улучшения их свойств является модификация наноразмерными присадками, например, наночастицами гидратированного оксида кремния, внедренными в систему пор и каналов мембраны. Развитием данного метода модификации является изменение донорно-акцепторных свойств поверхности частиц внедренного оксида кремния, которая во многом определяет ионный транспорт в данных композитах. Для придания протоноакцепторных свойств целесообразным является привитие на поверхность фрагментов, содержащих аминогруппы, что может способствовать улучшить свойства коммерчески доступных мембран.

В данной работе изучены свойства гибридных материалов на основе мембраны МФ-4СК и гидратированного оксида кремния, как немодифицированного, так и с поверхностью, модифицированной фрагментами, содержащими аминогруппу (3-аминопропил-, 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил-).

Исследуемые материалы были получены методом отливки из раствора полимера, содержащего рассчитанное количество прекурсоров для дальнейшего синтеза  $\text{SiO}_2$ . Было показано, что внедрение  $\text{SiO}_2$  приводит к повышению проводимости лишь для невысокого содержания допанта (1,5-3 масс.%), максимальной же проводимостью характеризуются материалы, содержащие 3 масс.%  $\text{SiO}_2$ , а дальнейшее увеличение концентрации допанта приводит к понижению проводимости, что хорошо согласуется с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембран [1]. Поэтому для исследования образцов с модифицированной поверхностью была выбрана концентрация 3 масс.%, и были исследованы мембраны, содержащие 3 масс.%  $\text{SiO}_2$  с поверхностью, модифицированной 5 и 10 мольн.% (от количества  $\text{SiO}_2$ ) 3-аминопропила и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила.

Согласно данным термического анализа гибридные мембраны, содержащие оксид кремния, имеют большее влагосодержание, чем недопированная МФ-4СК, привитие фрагментов, таких как 3-аминопропил и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил приводит к уменьшению влагосодержания мембраны. Это можно связать с тем, что при модификации поверхности  $\text{SiO}_2$  объемными азотсодержащими хвостами размер частиц  $\text{SiO}_2$  может несколько увеличиваться, что согласно предложенной в нашей лаборатории модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны, приводит к вытеснению ими воды из системы пор и каналов мембраны. Проводимость мембран, содержащих 3 масс.%  $\text{SiO}_2$  с

поверхностью, модифицированной фрагментами с аминогруппой, несмотря на данные термогравиметрии, оказывается выше, чем проводимость исходной мембраны МФ-4СК, и даже выше, чем проводимость мембраны, содержащей немодифицированный  $\text{SiO}_2$ . Максимальной проводимостью характеризуется мембрана, содержащая 3 масс.%  $\text{SiO}_2$ , содержащего 5 мольн.% 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила. Также следует отметить, что с увеличением молекулярной массы модифицирующей группы проводимость мембран растет. Полученные данные можно объяснить тем, что привитие к поверхности  $\text{SiO}_2$  аминогрупп приводит к увеличению количества центров переноса протонов, а именно, протонированных аминогрупп, которые также участвуют в процессах ионного транспорта в мембране.

Были изучены коэффициенты диффузионной проницаемости и взаимной диффузии  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  полученных материалов. В результате внедрения частиц гидратированного оксида кремния в матрицу мембраны МФ-4СК величина коэффициентов диффузионной проницаемости увеличивается по сравнению с чистой мембраной МФ-4СК. Быстрый перенос части катионов создает градиент электрического поля, действующий в обратном направлении, и дальнейшая их диффузия становится невозможной без параллельной диффузии анионов. Поэтому диффузионная проницаемость катионообменных мембран лимитируется существенно более медленным переносом анионов. Самая высокая скорость диффузии анионов через мембрану реализуется при содержании допанта 3-5 масс.%. Таким образом, при введении небольших количеств допанта наблюдается небольшое уменьшение селективности переноса катионов, однако при дальнейшем повышении его концентрации в матрице мембраны МФ-4СК селективность переноса катионов повышается. Для мембран, содержащих 3 масс.%  $\text{SiO}_2$  с поверхностью, модифицированной 5 мольн.% 3-аминопропила и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила, величины коэффициентов диффузионной проницаемости несколько уменьшаются относительно тех же величин для мембран, содержащих 3 масс.% немодифицированного  $\text{SiO}_2$ , а для 10 мольн.% азотсодержащих фрагментов величины коэффициентов диффузионной проницаемости резко увеличиваются. Это можно объяснить следующим. При увеличении размеров частиц  $\text{SiO}_2$  уменьшается оставшееся пространство в системе пор и каналов мембраны, необходимое для миграции аниона, что приводит к уменьшению коэффициента диффузии. Наличие протонов, обладающих высокой поляризующей способностью, также может приводить к торможению переноса анионов. Аминогруппы 3-аминопропила и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила, по крайней мере, частично находятся в солевой форме, поэтому активность ионов водорода в системе пор и каналов мембраны, содержащей  $\text{SiO}_2$  с модифицированной поверхностью будет меньше, чем для мембраны с немодифицированным  $\text{SiO}_2$ , что будет увеличивать скорость миграции аниона и, тем самым, коэффициент диффузионной проницаемости. Для 5 мольн.% азотсодержащих фрагментов определяющую роль играют увеличение размеров частиц  $\text{SiO}_2$  и соответствующее уменьшение оставшегося пространства в системе пор и каналов, что и приводит к уменьшению коэффициентов диффузии. При увеличении же концентрации фрагментов с аминогруппой до 10 мольн.% определяющим фактором становится уменьшение активности ионов водорода, обладающих высокой поляризующей способностью, приводящее к резкому увеличению коэффициентов диффузионной проницаемости.

Таким образом, в рамках данной работы были получены гибридные материалы на основе перфторированной сульфокатионитной мембраны МФ-4СК и частиц  $\text{SiO}_2$ , как немодифицированного, так и с поверхностью, модифицированной фрагментами, содержащими аминогруппу (3-аминопропил-, 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил-). Показано, что модификация мембраны МФ-4СК частицами  $\text{SiO}_2$  приводит к увеличению влагосодержания мембран, росту их проводимости и коэффициентов диффузии. Повышение проводимости происходит при небольшом содержании допанта (1,5-3 мас.%). Наивысшие значения коэффициентов диффузионной проницаемости были также получены при невысоком количестве допанта (3-5 мас.%). Модификация поверхности  $\text{SiO}_2$  приводит к еще большему увеличению проводимости, а величины коэффициентов диффузионной проницаемости сначала уменьшаются для 5 мольн.% азотсодержащих фрагментов и затем резко увеличиваются при дальнейшем увеличении концентрации 3-аминопропила и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила до 10 мольн.%.

Выражение благодарности

Особую благодарность выражаю научным руководителям к.х.н. Сафроновой Е.Ю., чл.-корр РАН Ярославцеву А.Б.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-08-93105-НЦНИЛ-а), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (ГК П872).

#### Список литературы

1. Novikova S.A., Safronova E.YU., Lysova A.A., Yaroslavtsev A.B. Influence of incorporated nanoparticles on MF-4SC membrane ion conductivity // Mend. Comm. 2010. V. 20. P. 156-157.

### **ТЕРАГЕРЦОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ АМОРФНЫХ ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

**Мотовилова Е.А.**

*Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, elza-moto@yandex.ru*

Гранулированные среды являются материалами нового типа, электрофизическими свойствами которых можно управлять в широких пределах. Металл-углеродные наноконпозиты сочетают перспективные механические свойства, характерные для твердых форм аморфного углерода, и электрофизические свойства, типичные для неупорядоченных гранулированных материалов.

Тонкие пленки вольфрам-углеродных наноконпозитов с концентрацией вольфрама 0.1 – 0.4 осаждались на диэлектрические подложки (ситалл) комбинацией двух процессов - плазменного разложения паров кремний-органического полимера полифенилметилсилоксана и магнетронного распыления вольфрамовой мишени. Терагерцовая проводимость в частотном диапазоне  $9\text{ см}^{-1}$  –  $22\text{ см}^{-1}$  [1] (270 ГГц – 660 ГГц) и проводимость на постоянном токе вольфрам-углеродных наноконпозитов изучались в интервале температур 4.2 К – 300 К.

Известно, что для наноконпозитов характерно степенное поведение температурных поправок к проводимости в двух температурных интервалах, граница между которыми находится в районе 20 К – 25 К. Такое поведение проводимости находит объяснение в рамках модели неупругого туннелирования электронов между проводящими гранулами через локализованные состояния углеродной матрицы [2]. Выполненные нами измерения показали, что терагерцовая проводимость вольфрам-углеродных наноконпозитов уменьшается с температурой. Кроме того, характерной особенностью проводимости является ее выраженная зависимость от частоты, усиливающаяся при уменьшении концентрации вольфрама. Это подтверждает применимость модели [2] для описания электронного транспорта в гранулированных материалах. В данной работе приводится подробный анализ механизмов, ответственных за температурно-частотное поведение проводимости исследованных образцов.

Выражение благодарности. Автор благодарит научных руководителей Б.П.Горшунова и А.Д.Божко за постоянную помощь при выполнении данной работы, которая также выполнена при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

#### Список литературы

1. B. Gorshunov, A. Volkov, I. Spektor, A. Prokhorov, A. Mukhin, M. Dressel, S. Uchida, A. Loidl. "Terahertz BWO-spectroscopy". Int. J. of Infrared and Millimeter Waves, vol.26, N9, p.1217-1240 (2005).
2. L.I. Glazman and K.A.Matveev, Sov. Phys. JETP 67, 1988), p. 1276.

### **ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**Мусская О.Н.**

*Беларусь, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, e-mail: musskaja@igic.bas-net.by*

Среди кальцийфосфатных материалов, нашедших широкое применение для заполнения костных дефектов, особое место занимают цементы, характеризующиеся биологической активностью к формированию новой костной ткани. Целью данной работы являлась разработка цементов на основе наноструктурных фосфатов кальция и биосовместимых водорастворимых полимеров – поливинилового спирта (ПВС), желатина и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ).

Согласно первому способу, 5–17 масс.% гель ГА смешивали с порошком ГА, предварительно обработанным 1–5% раствором полимера, с последующим высушиванием при 60°C и прогревом 85–180°C в течение 1 ч. Установлено, что обработка порошка ГА 1% раствором ПВС приводит к получению цементов, время схватывания которых составляет 1–30 мин, статическая прочность 0,1–0,3 МПа. Композиционный кальцийфосфатный цемент на основе порошка ГА, предварительно обработанного 3 либо 5% раствором ПВС, с последующим прогревом при 85–180°C, схватывается в

течение 1–30 мин и характеризуется пористостью 15–55%, статической прочностью до 8,7 МПа. Использование 5% раствора ПВС для обработки порошка ГА приводит к повышению его содержания в составе цемента, что способствует значительному увеличению статической прочности цемента до 8,7 МПа (рис. 1). Прогрев порошка ГА / ПВС в интервале 85–130°C также обеспечивает достаточно высокую статическую прочность цемента. Однако при температурах прогрева порошка ГА / ПВС, превышающих 150°C, происходит деструкция полимера, что проявляется в увеличении оптической плотности образцов в 2–6 раз по сравнению с образцами на основе порошка ГА / ПВС, прогретого при 130°C. Прогрев порошка ГА / ПВС при температурах выше 180°C приводит к получению цемента с невысокой статической прочностью 0,2 МПа.

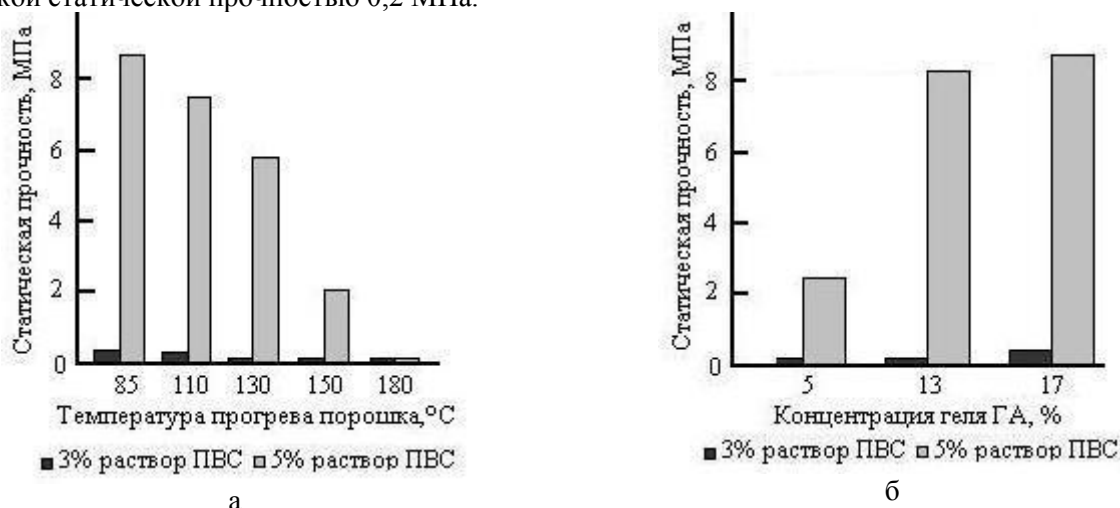


Рис. 1. Зависимость статической прочности цементов на основе геля ГА и порошка ГА, обработанного раствором ПВС, от температуры прогрева порошка ГА / ПВС (а) и концентрации геля ГА (б)

Выявлено, что использование раствора желатина для обработки порошка ГА приводит к получению цементов, время схватывания которых составляет 1 мин, а статическая прочность после затвердевания до 5,1 МПа. Композиционный кальцийфосфатный цемент, полученный на основе 5–17 масс.% геля ГА и порошка ГА, предварительно обработанного 5 масс.% раствором Na-КМЦ, высушенного при 60°C с последующей обработкой при 170°C, схватывается в течение 20–60 мин и характеризуется пористостью 16–66%, статической прочностью до 4,4 МПа. Таким образом, максимальной статической прочностью (8,2–8,7 МПа) обладают композиционные кальцийфосфатные цементы на основе 13–17 масс.% геля ГА и порошка ГА, предварительно обработанного 5% раствором ПВС и прогретого при 85°C.

Второй способ получения композиционных кальцийфосфатных цементов заключался в смешивании 5–10% раствора ПВС с порошком ГА различной фракции (от  $\leq 71$  до 125 мкм) при соотношении порошок ГА : раствор ПВС равном 1 : (1–1,4). Установлено, что время схватывания таких цементов возрастает от 1 до 25 мин при увеличении соотношения порошок ГА : раствор ПВС до 1 : 1,4, и уменьшении концентрации раствора ПВС до 5%. Статическая прочность таких композиционных кальцийфосфатных цементов составляет 0,3–1,2 МПа.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что на поверхности композиционных кальцийфосфатных цементов на основе ГА / ПВС отчетливо видны частицы порошка, инкорпорированные в полимерную матрицу. Повышение концентрации раствора ПВС от 5 до 10% приводит к укрупнению агломератов частиц за счет их склеивания полимером.

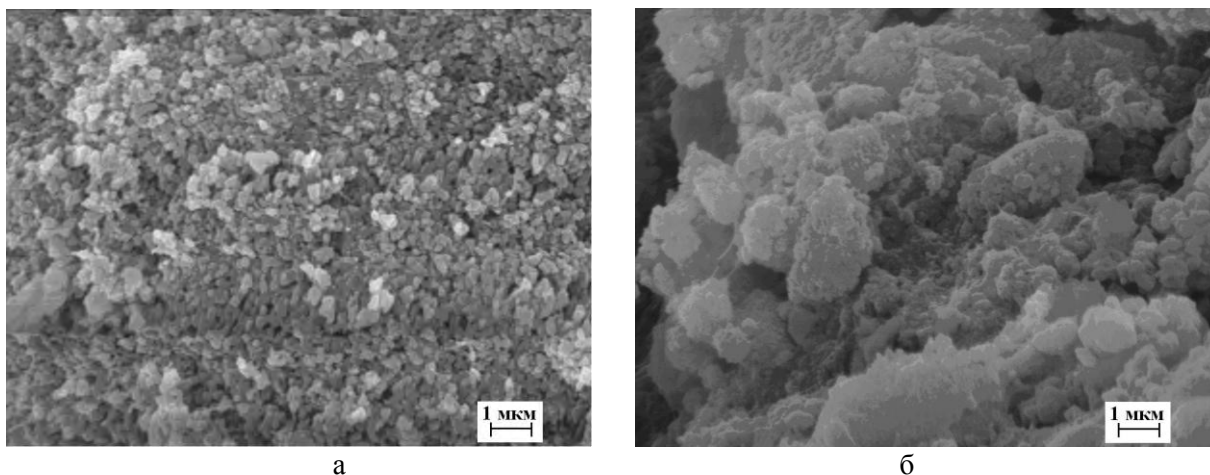


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности композиционных кальцийфосфатного цемента на основе порошка ГА (размер частиц  $\leq 71$  мкм) и раствора ПВС концентрацией, %: а – 5, б – 10.

Полученные цементы на основе наноструктурных фосфатов кальция и биосовместимых полимеров перспективны в качестве самозатвердевающих материалов для заполнения костных дефектов и могут быть использованы в областях организма, не несущих значительной физиологической нагрузки. Наличие биосовместимых водорастворимых полимеров в таких цементах позволяет прогнозировать их биорезорбируемость.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору Кулаку А.И. и ведущему научному сотруднику ИОНХ НАН Беларуси Лесникович Л.А. за ценные замечания и помощь в работе.

### МАГНИТНАЯ МИКРОСТРУКТУРА ФЕРРОМАНГАНИТОВ ТУЛИЯ $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ( $x=0,3-0,4$ )

Нигьматуллина И.И.

Россия, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, [nigmatullina88@yandex.ru](mailto:nigmatullina88@yandex.ru)

Исследованы структурные и магнитные свойства керамики  $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x = 0.3-0.4$ ) методами магнитного резонанса и дифференциального термомагнитного анализа. Обнаружено магнитное фазовое расслоение в структурно-однофазных образцах.

На рис.1 приведены температурные зависимости магнитного момента  $J_s(T)$  образцов  $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$

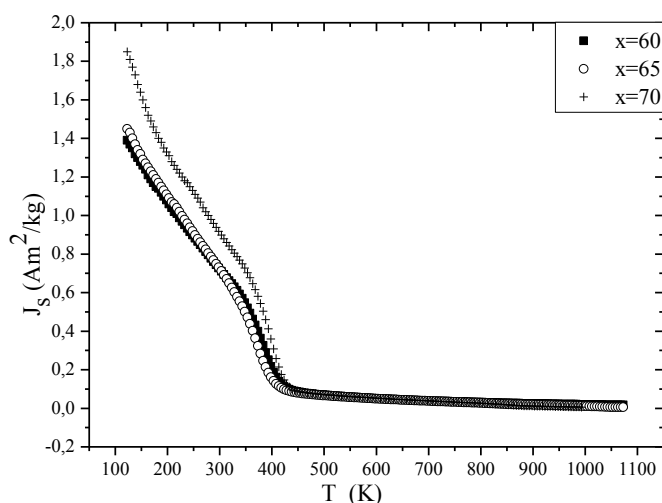


Рис.1. Температурные зависимости магнитного момента  $M_s(T)$   $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x=0,3-0,4$ )

Все образцы имеют примерно одинаковое значение магнитного момента, как при комнатной, так и при низких температурах (Табл. 1).

Таблица 1. Намагниченность образцов при температурах 133 К и 298 К. В скобках указано значение намагниченности в  $\mu_B$  на формульную единицу.

Соединение	J, A·m <sup>2</sup> /kg ( $\mu_B/f.e.$ )		T <sub>n</sub> , К
	123 К	298 К	
Tm <sub>0,65</sub> Sr <sub>0,35</sub> Fe <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	1.39 (0.055)	0.73 (0.029)	368
Tm <sub>0,65</sub> Sr <sub>0,35</sub> Fe <sub>0,35</sub> Mn <sub>0,65</sub> O <sub>3</sub>	1.45 (0.058)	0.73(0.029)	373
Tm <sub>0,65</sub> Sr <sub>0,35</sub> Fe <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub>	1.68 (0.067)	0.84(0.034)	378

Величина магнитного момента на ферроманганитов европия приблизительно в два раза больше, чем для ферроманганитов европия с той же концентрацией ионов железа и марганца [Р.М. Еремина, И.И. Нигьматуллина, В.В. Парфенов. ФТТ 52, 2245 (2010).], но, тем не менее, она не превышает 0,1  $\mu_B$ , что позволяет сделать вывод, что «магнитная» составляющая мессбауэровских спектров, доля которой достигает 24% в образце с  $x=0,3$ , относится к антиферромагнитной матрице. Для всех образцов на зависимостях  $J_S(T)$  наблюдается резкий спад намагниченности, типичный для суперпарамагнитных частиц.

Проведены измерения спектров ЭПР Tm<sub>0,65</sub>Sr<sub>0,35</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x=0.3; 0.35; 0.4$ ) в X – диапазоне от 100К до 400К. Спектр ЭПР состоит из двух линий с различным температурным поведением. В области низких температур спектры магнитного резонанса демонстрируют поведение, типичное для суперпарамагнитных частиц: ширина линии возрастает с понижением температуры, а резонансное значение поля растет при повышении температуры и достигает постоянного значения.

Аппроксимация спектров проводилась по формуле (1)

$$Y(H) \propto \frac{d}{dH} \left[ \frac{\Delta H + \alpha(H - H_0)}{\Delta H^2 + (H - H_0)^2} + \frac{\Delta H - \alpha(H + H_0)}{\Delta H^2 + (H + H_0)^2} \right], \quad (1)$$

где  $\alpha$  - примесь дисперсии,  $\Delta H$  – ширина линии, которая в данном соединении порядка величины резонансного поля  $H_{res}$ , в выражении (1) необходимо учитывать циркулярную компоненту возбуждающего линейно поляризованного микроволнового поля и, следовательно, включить «резонанс» с противоположным магнитным полем  $-H_{res}$ .

Температурные зависимости положения линий магнитного резонанса для образцов с  $x=0.3; 0.35; 0.4$  представлены на рис.2. Ход температурных зависимостей положений линий суперпарамагнитного резонанса в Tm<sub>0,65</sub>Sr<sub>0,35</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> не зависит от концентрации железа и практически совпадает для всех образцов. Слабая по интенсивности линия с  $H_{res} \sim 1500$  Ое имеет другую природу и может быть связана либо с изолированными ионами Fe<sup>3+</sup> [R.Berger, J.-C. Bissey JMMM 234, 535 (2001)], либо с температурным изменением ланжевенского параметра для ансамбля частиц с положительной одноосной анизотропией [Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов. ЖЭТФ 101, 1409 (1992)].



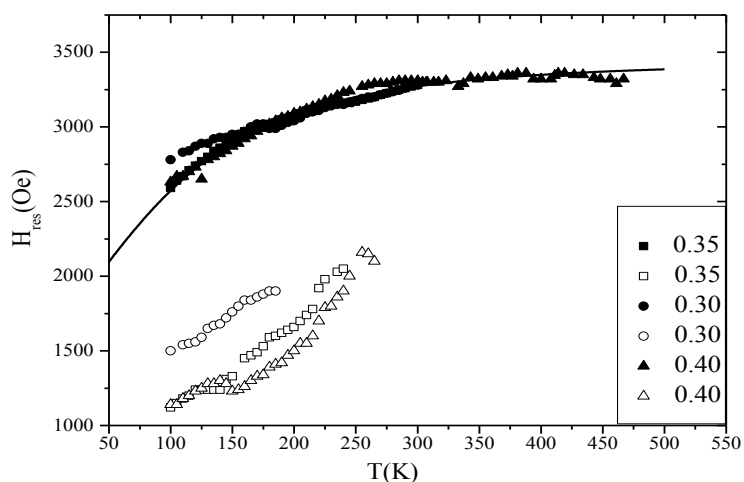


Рис.2. Температурные зависимости положений линий магнитного резонанса в  $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x=0.30; 0.35; 0.40$ ); закрашенные символы – сигналы суперпарамагнитного резонанса; незакрашенные символы – вторые линии. Сплошная линия – расчет.

Комплексное исследование методами магнитного резонанса и дифференциального термомагнитного анализа стронций-замещенных ферроманганитов тулия  $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x = 0.3, 0.35, 0.4$ ) показало, что спектры магнитного резонанса являются характерными для ансамбля слабо взаимодействующих однодоменных суперпарамагнитных частиц. Измерения магнитного момента методом ДТМА свидетельствуют об антиферромагнитном типе упорядочения матрицы образцов с  $x = 0,3-0,4$ . В ферроманганитах тулия доля ферромагнитной фазы меньше, чем в ферроманганитах европия.

Выражаю благодарность:

Парфенову В.В. – профессору кафедры ФТТ Института физики К(П)ФУ.

Еременой Р.М. – старшему научному сотруднику лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков КФТИ КазНЦ РАН

Ибрагимову Ш. З. – доценту Института экологии и географии К(П)ФУ.

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$

Обрядина Е.Ю.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, e-mail: obryadina@chemy.kolasc.net.ru*

К числу важнейших диэлектрических материалов электронной техники относятся твердые растворы (ТР) сложных перовскитов с общей формулой  $(A'_{1-x}A''_x)(B'_{1-y}B''_y)O_3$ . Сложные перовскиты являются фазами переменного состава, отличаются глубокодефектной структурой, многообразием процессов упорядочения структурных единиц и фазовых переходов (ФП), происходящих при изменении состава и температуры, что позволяет создавать материалы с хорошо регулируемыми физическими характеристиками. В сложных перовскитах с неупорядоченной структурой обнаружены новые практически важные явления: высокотемпературная сверхпроводимость, суперионная проводимость, релаксационное поведение.

Одними из важнейших сложных перовскитов являются сегнетоэлектрические ТР на основе ниобата натрия ( $NaNbO_3$ ) с общей формулой  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ . В значительной степени обнаружение новых свойств в данных ТР обусловлено тем, что их структура позволяет в широких пределах менять концентрацию основных и примесных катионов в подрешетке щелочного металла и в подрешетке ниобия и тантала. При этом кислородный каркас структуры может значительно деформироваться. Свойства материала при этом могут существенно изменяться в пределах одной многокомпонентной системы. Важно отметить и то, что целенаправленное использование эффектов структурного упорядочения при синтезе сложных СЭ систем со структурами перовскита на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов позволяет получать материалы с принципиально новыми свойствами на базе уже существующих технологий.

Система  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  интересна тем, что при  $x=0,12-0,13$  наблюдается морфотропный фазовый переход (ФП) и при отношении  $\text{Na}/\text{Li}=7:1$  подрешетка щелочного металла (А-подрешетка) может существенно упорядочиваться. Причем, при  $x=0,12-0,13$  реализуется такое упорядочение катионов, когда позиции, свободные от катионов  $\text{Na}^+$  образуют в структуре своеобразные каналы проводимости, по которым могут передвигаться ионы  $\text{Li}^+$  малого радиуса, осуществляя динамическое разупорядочение структуры в подрешетке щелочного металла, что, в свою очередь, обуславливает возможность существования ФП в суперионное (СИ) состояние, причем при сравнительно низких температурах 400-460 °С. В температурной области существования суперионной проводимости наблюдается диэлектрическая дисперсия и аномалии диэлектрической проницаемости.

Соотношение концентраций катионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  в октаэдрических пустотах структуры определяет, кроме того, степень порядка расположения катионов в В-подрешетке и тип дипольного упорядочения кристаллической структуры. По этой причине ТР с малым содержанием тантала ( $y < 0,25$ ) являются сильными сегнетоэлектриками и при комнатной температуре не проявляют АСЭ, в то время как ТР с  $y > 0,3$  могут находиться при комнатной температуре как в СЭ, так и в АСЭ состояниях. По данным рентгеноструктурного анализа, вблизи  $y=0,45$  для  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  наблюдается концентрационный ФП с изменением пространственной группы от  $\text{Pbcm}$  к  $\text{P4bm}$ . Кроме того, вблизи  $y=0,5$  наблюдаются явно выраженные аномалии в концентрационных зависимостях электрофизических свойств, сопровождающиеся, по-видимому, перестройкой всей кристаллической структуры.

Исследования процессов структурного упорядочения в катионных подрешетках  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  привели к получению керамических материалов с кросс-эффектами, обладающими наряду с СЭ, СИ и полупроводниковыми свойствами. Кроме того, ТР  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  характеризуется наличием морфотропной области СЭ-СЭ. Составы в области морфотропных ФП обладают, обычно, экстремальными электрофизическими свойствами. ФП в СИ в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  наблюдается только для составов с  $x=0,125$ , В ТР  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , переведенных в полупроводниковое состояние путем вакуумного отжига, в интервале температур, близких к температуре суперионного ФП (350-400 °С), наблюдается эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТСК), обусловленный взаимодействием процессов электронного и ионного транспорта зарядов, в частности, образованием двойного электрического слоя вблизи электрода. Таким образом, ТР переведенные в полупроводниковое состояние, могут быть использованы как материал для позисторов-терморезисторов.

Таким образом, особенности структуры ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , наличие различных ФП, низкой диэлектрической проницаемости, высокой скорости звука и хорошей механической добротности при достаточных пьезоэлектрических характеристиках, а также их хорошая воспроизводимость внутри материала делают данные соединения перспективными для теоретических и экспериментальных исследований, интересных для физики и химии твердого тела.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Сидорову Н.В., а также д.т.н. Палатникову М.Н. и к.ф.-м.н. Тепляковой Н.А. за помощь в проведении измерений и анализе результатов.

## **ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

**Овчинникова И. Н.**

*Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ino1985@yandex.ru*

Армирование металлической матрицы сверхупругими твердыми углеродными частицами, полученными из фуллеренов под давлением, позволяет создавать новые износостойкие композиционные материалы с низким коэффициентом трения [1]. Для понимания механизма формирования структурного состояния углерода, обеспечивающего сочетание сверхупругости и высокой твердости, важно изучение закономерностей превращения фуллеритов при нагреве под давлением в диапазоне температур коллапса фуллереновой молекулы. Потеря стабильности фуллереновой молекулы при нагреве происходит между 700 и 800°С [2]. При нагреве под давлением этому состоянию предшествует полимеризация фуллеренов, характер которой определяется параметрами обработки, а также составом исходных фуллеритов ( $\text{C}_{60}$  или  $\text{C}_{60/70}$ ). Образцы (10 мм в диаметре и 6 мм высотой) были изготовлены из смеси фуллеритов  $\text{C}_{60}$  или  $\text{C}_{60/70}$  (10%) с железным

порошком под квазигидростатическим давлением 5 ГПа при температурах 700, 800 и 900°C (3 мин). Структура углеродных частиц в композиционном материале была исследована методом комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью высокоразрешающего спектрометра CRM 200 фирмы WITec, оснащенного конфокальной приставкой. Твердость углеродных фаз, полученных из фуллеренов под давлением, измеряли методом микроиндентирования при нагрузке 50 г. (СЕТР), степень упругого восстановления определяли по кривым индентирования. Свойства частиц также оценивали путем царапания алмазной пирамидой под нагрузкой 50 г на микротвердомере ПМТ-3.

Структура армирующих частиц полученных из фуллеренов по мере возрастания температуры синтеза показана на рис. 1.

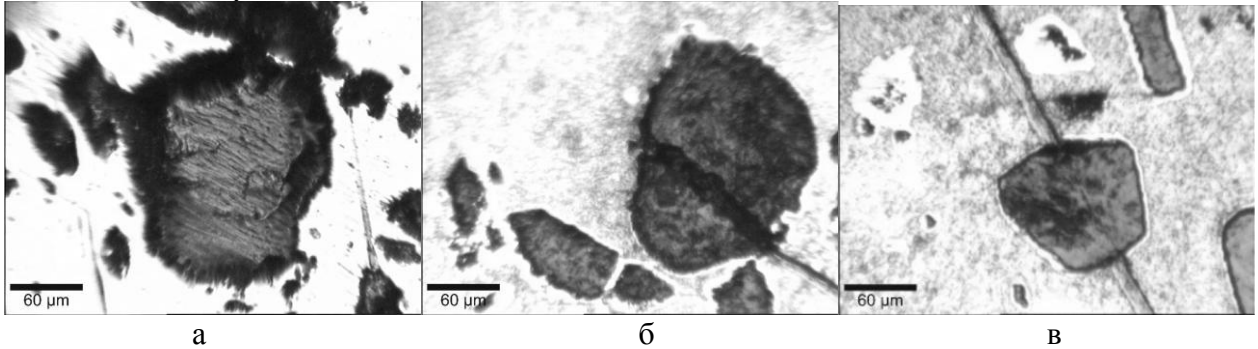


Рис. 1. Эволюция микроструктуры углеродных частиц, полученных из фуллеренов в смеси с порошком Fe, по мере возрастания температуры синтеза: (а) 700°C, (б) 800°C, (в) 900°C.

После синтеза при 700°C наблюдаются черные частицы с неровной поверхностью (рис. 1а). По мере увеличения температуры синтеза до 800°C частицы светлеют, отпечаток при индентировании под нагрузкой 50 г на них не наблюдается, но остается царапина под нагрузкой (рис. 1б). На светло-серых частицах, полученных при 900°C отпечаток при индентировании и царапина не наблюдаются (рис. 1в).

Спектр КРС, снятый с частицы в центре образца (рис. 1а), показывает, что она состоит из разных полимеризованных фаз  $C_{60}$ : одномерной орторомбической и двумерных – ромбоэдрической и тетрагональной, причем доля двумерно полимеризованных фаз в 3-4 раза превышает долю одномерно полимеризованных фаз (рис. 2а). Поскольку в  $C_{60/70}$  значительно меньше протяженных плоскостей неискаженной кристаллической структуры, способных к двумерной полимеризации, то полимеризованное состояние  $C_{60/70}$  сильно отличается от такового для  $C_{60}$  (рис. 2б). В спектре частицы, полученной из  $C_{60/70}$  при 700°C, присутствуют пики  $C_{70}$ , одномерно полимеризованного  $C_{60}$ , а также небольшое количество двумерно полимеризованных фаз  $C_{60}$ . В  $C_{60/70}$  количество двумерно полимеризованных фаз в 2-3 раза меньше, а одномерно полимеризованных фаз в 3 раза больше по сравнению с  $C_{60}$ .

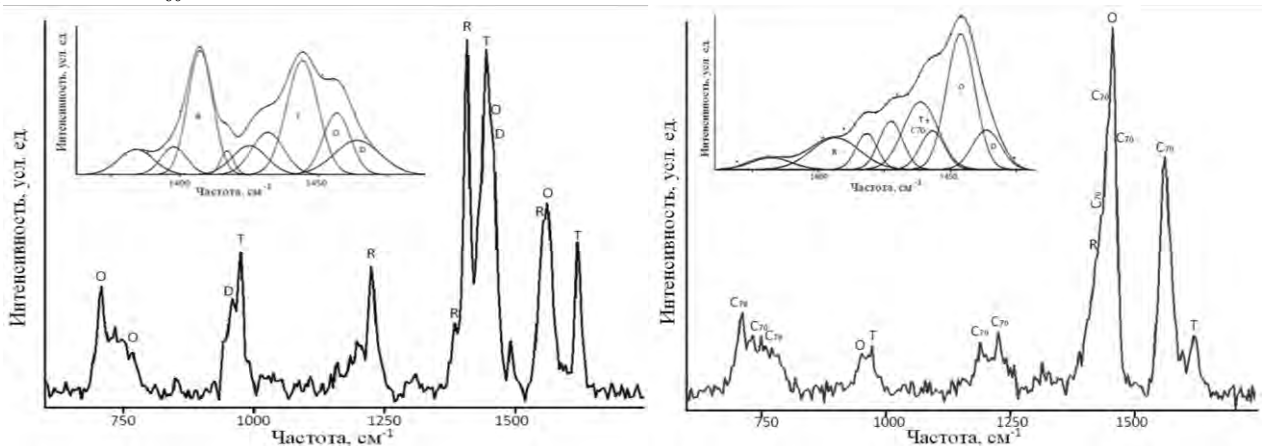


Рис. 2. Спектры КРС углеродных частиц, полученных при 700°C из (1)  $C_{60}$  и (2)  $C_{60/70}$ .

С повышением температуры синтеза (при переходе температурного порога стабильности фуллереновой молекулы) наблюдается распад полимеризованных фаз и образование новой сверхупругой твердой углеродной фазы (СТФ), спектр КРС которой показывает наличие  $sp^2$  и  $sp^3$  связей в обоих случаях (при исходных  $C_{60}$  и  $C_{60/70}$ ).

Кривые микроиндентирования (рис. 3) частиц, полученных при разных температурах, демонстрируют эволюцию механических свойств продуктов превращения фуллеритов под давлением при переходе температурного порога стабильности фуллереновой молекулы. Для полимеризованного состояния (см. кривую микроиндентирования на рис. 3а) характерно относительно небольшое упругое восстановление ( $R=44\%$ ) при низкой твердости ( $H_v = 3,3$  ГПа).

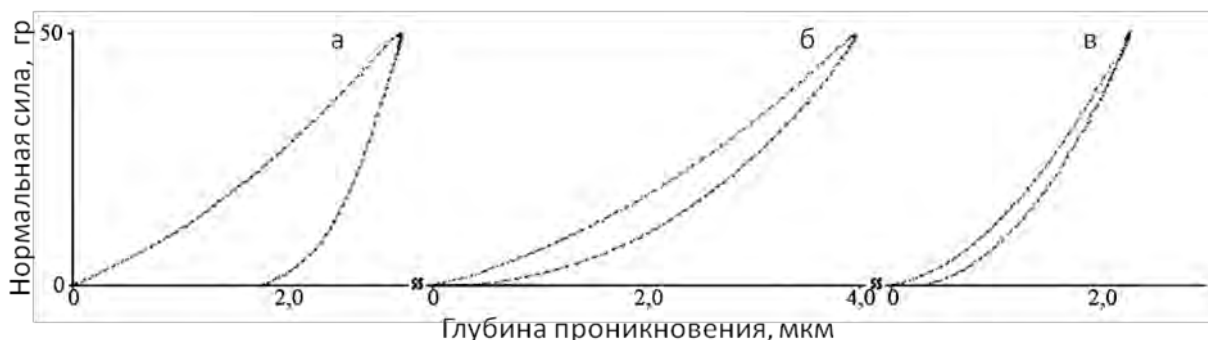


Рис. 3. Кривые индентирования углеродных частиц, показанных на рис. 1а – 1в, соответственно.

Материал, в структуре которого при наличии остаточных полимеризованных фуллеренов присутствует СТФ, приобретает сверхупругость при микроиндентировании ( $R=90\%$ ) (см. кривую микроиндентирования на рис. 3б), но твердость его остается низкой ( $H_v = 3,1$  ГПа). Высокая твердость ( $H_v = 10,3$  ГПа) и высокое упругое восстановление ( $R=88\%$ ) частиц достигается после полного коллапса фуллереновых молекул (см. кривую микроиндентирования на рис. 3в). При этом частицы, полученные после коллапса фуллеренов из  $C_{60/70}$ , в  $\sim 1.5$  раза превосходят по твердости частицы, полученные в аналогичных условиях из  $C_{60}$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-03-00568-а) и НШ-3050.2012.3. Автор выражает благодарность академику О.А. Банных, к.т.н. Черногоровой О.П. и к.т.н. Дроздовой Е.И.

#### Литература:

1. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Овчинникова И.Н. Влияние давления на образование сверхупругих твердых частиц в системе металл-фуллерен и трибологические свойства композиционных материалов, армированных такими частицами // *Металлы*. 2011. № 2. С. 63-70.
2. Mochida I., Egashira M., Korai Y. and Yokogawa K. Structural changes of fullerene by heat treatment up to graphitization temperature // *Carbon*. 1997. v. 35. P. 1707-1712.

### ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ПЬЕЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ОТКЛИКИ КЕРАМИКИ СОСТАВА $0.5BiFeO_3-0.5PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$

Павленко А.В.

*Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, tolik\_260686@mail.ru*

В последние годы интенсивные поиски новых сегнетомагнитных материалов, сочетающих при температурах выше комнатной сегнетоэлектрические, СЭ, и магнитные свойства, перспективных для применений в микроэлектронике и спинтронике[1], привели к исследованиям различных систем твердых растворов (ТР) на основе перовскитоподобных высокотемпературных мультиферроиков  $BiFeO_3$ [2,3],  $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ [3, 4] и др. Целью настоящей работы стало получение и установление закономерностей формирования структурных и пьезодиэлектрических свойств керамики ТР состава  $0.5BiFeO_3-0.5PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ , основными компонентами которого являются вышеупомянутые мультиферроики.

Синтез образцов исследуемого ТР осуществляли методом твердофазных реакций с использованием оксидов  $Bi_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  высокой степени чистоты (ч, чда) обжигом в две стадии при температурах  $T_1 = T_2 = 850$  °С и временах выдержки  $\tau_1 = \tau_2 = 10$  час. с промежуточным помолом. Спекание керамических заготовок осуществляли по обычной керамической технологии в течение 2.5 час. при температуре 970 °С.

Рентгенографические исследования выполняли на измельчённых керамических спёках методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного  $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучения. Расчёт параметров ячейки производили по стандартным методикам. Измерения электрофизических характеристик:  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  - относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов,  $|d_{31}|$  и  $d_{33}$  - пьезомодулей,  $K_p$  - коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний,  $Q_M$  - механической добротности; - осуществляли в соответствии с ОСТ 11 0444-87.

Петли диэлектрического гистерезиса в диапазоне температур  $(20\div 120)^\circ\text{C}$  на частоте 50 Гц получали с помощью осциллографической установки Сойера – Тауэра. Это позволяло оценить остаточную поляризацию,  $P_R$ , и коэрцитивное поле,  $E_C$ , исследуемых образцов.

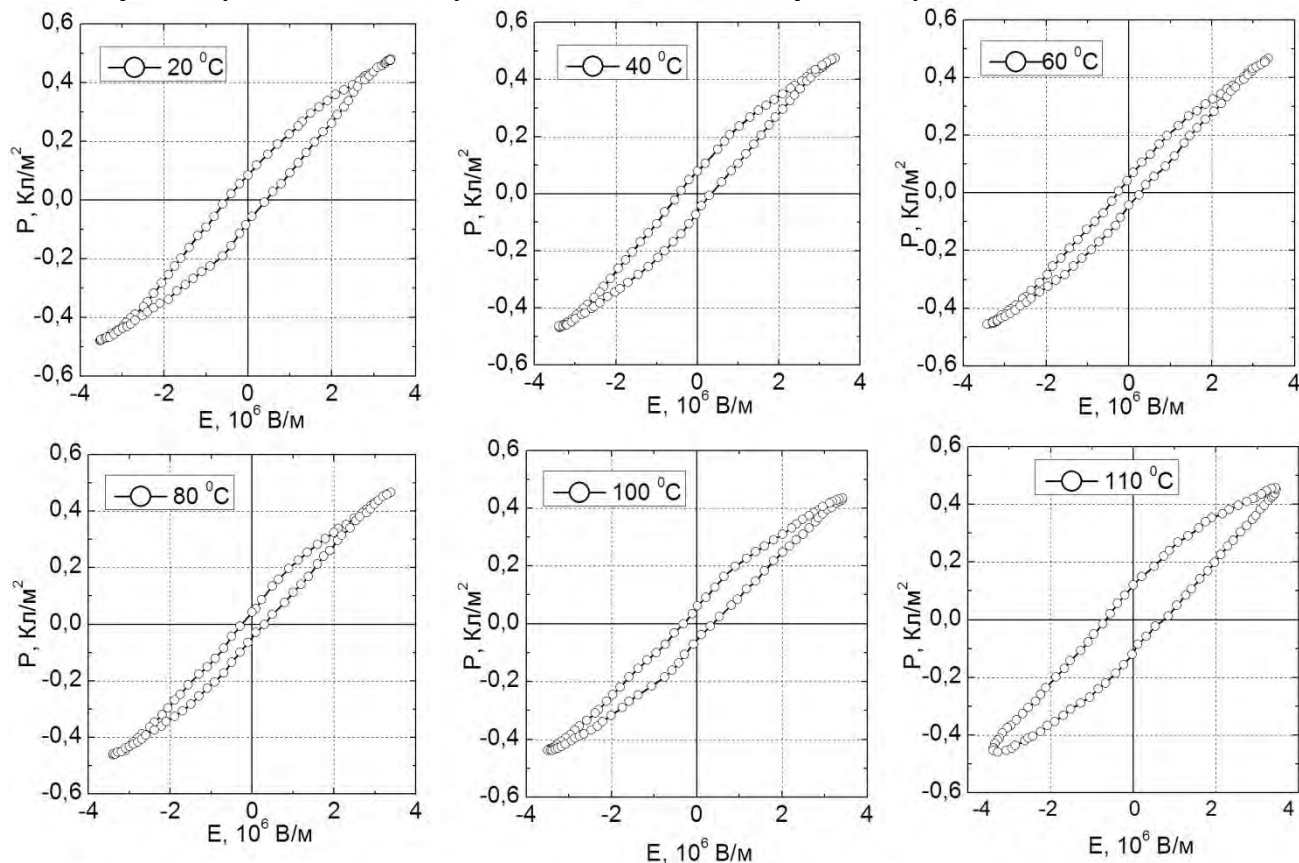


Рис. 1. Петли диэлектрического гистерезиса керамики ТР состава  $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  при температурах  $(20\div 120)^\circ\text{C}$  на частоте 50 Гц.

Рентгенографически установлено образование беспримесных керамик, при комнатной температуре обладающих псевдокубической структурой с параметром перовскитовой ячейки  $a=3.9995 \text{ \AA}$ .

На рис. 1 представлены петли диэлектрического гистерезиса исследуемого объекта при температурах  $(20\div 120)^\circ\text{C}$ . Хорошо видно, что они имеют вытянутую форму, характерную для сегнетоэлектриков-релаксоров (СЭР), при этом их насыщения достичь не удалось вплоть до напряженности поля  $\sim 2.5 \text{ кВ/мм}$  (при больших значениях происходил пробой образца). При комнатной температуре  $P_R = 0.1 \text{ Кл/м}^2$ ,  $E_C = 1.5 \text{ В/м}$ . С ростом температуры петли сужаются,  $P_R$  и  $E_C$  уменьшаются, однако при  $T \sim 110^\circ\text{C}$  их концы становятся скругленными, петли расширяются и превращаются в эллипс проводимости, что является, несомненно, следствием ростом электропроводности керамики при этих температурах.

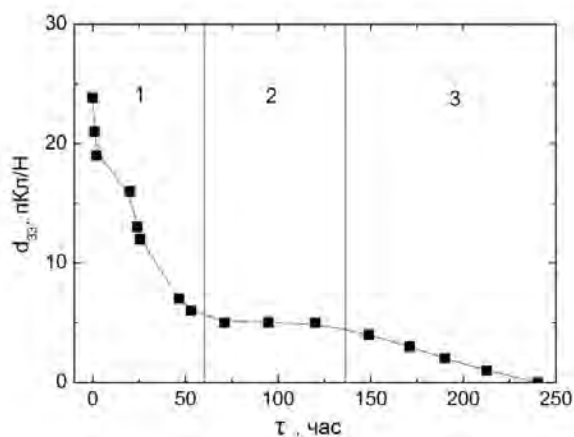


Рис. 2. Зависимость  $d_{33}(t)$  керамики ТР состава  $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  при комнатной температуре

В [5] нами показано, что температура СЭ – перехода в этом ТР, определенная из температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости, составляет  $188^\circ\text{C}$ , при этом переход достаточно сильно размыт, а, согласно [6], температура магнитного перехода в этом объекте локализуется в окрестности  $200^\circ\text{C}$ . Таким образом, исследуемый объект при  $T < 188^\circ\text{C}$  является одновременно сегнетоэлектриком и антиферромагнетиком.

Предприняты попытки поляризации исследуемой керамики двумя способами. Первый заключался в изотермической выдержке образца при  $T=30^\circ\text{C}$  в течение 1 час. при наличии постоянного электрического поля  $\sim 6$  кВ, а второй - в его быстром нагревании со скоростью  $(8\div 10)^\circ\text{C}/\text{мин}$  до температуры  $150^\circ\text{C}$  и последующем охлаждении до комнатной температуры со скоростью  $(2\div 3)^\circ\text{C}/\text{мин}$  при наличии постоянного электрического поля  $\sim 5$  кВ. Однако наблюдать существенных диэлектрических откликов в обоих случаях не удалось. Возможным оказалось фиксировать только пьезомодуль  $d_{33}$ , измеряемый квазистатическим методом, который появлялся только во втором способе поляризации и спадал с 24 пКл/Н до нуля в течение 240 часов (рис. 2). При этом на зависимости  $d_{33}(\tau)$  оказалось возможным выделить три области с различным характером поведения  $d_{33}$ , что является, на наш взгляд особенностью реальной (дефектной) структуры анализируемой керамики, формирующейся при ее синтезе и спекании.

В докладе обсуждаются возможные причины наблюдаемых эффектов и делается заключение о целесообразности учёта полученных данных при конструировании соответствующих устройств.

Выражение благодарности:

Автор выражает болагодарность научному руководителю д.ф.- м.н., проф. Резниченко Л.А. и консультантам к. ф.- м.н. Вербенко И.А. и ст. н. с. Шилкиной Л.А. за помощь подготовке доклада.

Работа выполнена при финансовой поддержке Г.К. № 16.513.11.3032

1. А.К. Звездин, А.С. Логинов, Г.А. Мешков и др. Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. №1. С.1604-1605.
2. Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов, Сегнетомагнетики, Наука, Москва (1982).
3. И.О. Троянчук, М.В. Бушинский и др. ЖЭТФ №134, С.291 (2008)
4. Ю.М. Гуфан, А.В. Павленко, Л.А Резниченко и др. Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т.74. С. 1181-1186.
5. А.В. Павленко, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко. Сб. тез. док. XLVI Школы ФГБУ "ПИЯФ" по физике конденсированного состояния. 2012. С. 54.
6. Г.А. Смоленский, В.М. Юдин. ФТТ. 1964. Т. 6. В. 12. С. 3668-3675.

# ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОГО ЦЕОЛИТА Na-ZSM-5

Павлов С.С.

Россия, Амурский государственный университет, e-mail: pavlovsergeys@gmail.com

Введение. В данной работе проведено исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь синтетического цеолита (СЦ), содержащего нанопорошки никеля, вольфрама и молибдена, продиктованное необходимостью обнаружения корреляции между электрическими свойствами и структурными изменениями цеолитных кристаллов после модификации.

Эксперимент. Синтез образцов СЦ осуществляли гидротермальной кристаллизацией щелочных алюмокремнегелей с использованием гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки. Далее образцы смешивали с нанопорошками (НП), полученными электрическим взрывом проволоки, в шаровой вибрационной мельнице КМ-1 в течение 2 ч на воздухе. Концентрация НП в образцах составляла от 1 до 10 % масс. По данным рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии образцы ВКЦ принадлежат к семейству пентасил, типу ZSM-5, обладают высокой кристаллическостью (74-85%). Сингония ромбическая, параметры элементарной ячейки 20.09, 19.88, 13.39 Å [1].

Для исследования диэлектрических свойств в соответствии с госстандартом из исследуемых образцов были приготовлены таблетки толщиной от 1.0 до 1.5 мм. Прессованный образец с нанесённым графитом закрепляли в держатель и помещали в печь. Перед началом каждого измерения электроды на образце замыкали не менее 1 мин. Диаметр измерительного электрода составлял  $10 \pm 2$  мм, ширина охранного электрода была не менее двойной толщины образца (5 мм). Величина зазора между охранным и измерительным электродом допускалась не более  $2 \pm 0.2$  мм. Измерения температуры в печи проводили при помощи хромельалюмелевой термопары, записывая показания приборов через каждые  $10^\circ\text{C}$ . Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  определяли из прямых измерений ёмкости и тангенса диэлектрических потерь на частотах 0.1, 1.0 и 10.0 кГц в интервале температур от 300 до 580 К на измерителе иммитанса «Е7-14». Температурная стабилизация составляла 1 К.

Результаты и обсуждение. Результаты исследования комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь показаны на рис. 1-2. С повышением температуры  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  растут, степень роста определяется частотой. Характерно, что в рассматриваемом температурном диапазоне значения  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\text{tg}\delta$  всех образцов тем выше, чем ниже частота поля. Данный факт объясняется тем, что время релаксации цеолита, представляющего собой сложную систему «алюмокремнекислородный каркас – ионообменные внекаркасные катионы», весьма велико из-за того, что основной вклад в механизмы поляризации вносят указанные катионы. Иными словами, поляризация будет отчётливо проявляться на более низких частотах, что и наблюдается в эксперименте.

На характер  $\epsilon'(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$  существенно влияет проводимость сквозным током, что хорошо известно из теории [2]. Наличие максимумов  $\epsilon'$ , заметно проявляющихся на низких частотах, вызвано присутствием воды в полостях образцов. При повышении температуры до 370-400 К наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости, поскольку происходит дегидратация ВКЦ и, следовательно, снижение подвижности обменных катионов. Далее (с 400-450 К) наблюдается повторный рост  $\epsilon'$  из-за увеличения подвижности катионов. Установлено, что значения  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  для модифицированных образцов принимают меньшие значения по сравнению с исходным.

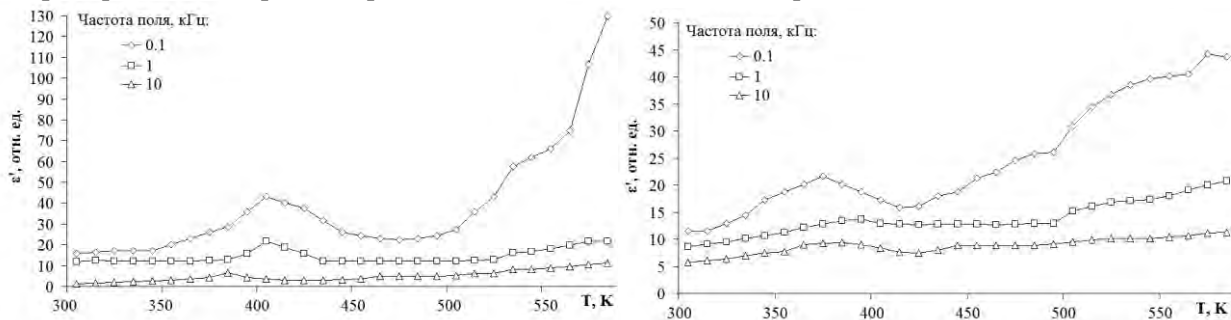


Рисунок 1 – Диэлектрическая проницаемость для исходного и содержащего 12.6 масс. % НП  $\text{WO}_3$  образцов



Слабовыраженные пики зависимостей  $\text{tg}\delta(T)$  указывают на то, что в рассматриваемых диэлектриках, помимо релаксационных процессов, достаточно сильно выражена сквозная проводимость [3]. Чем выше частота поля, тем слабее проявляются релаксационные процессы и, соответственно, менее выражены максимумы  $\text{tg}\delta(T)$ . Получено, что значения тангенса диэлектрических потерь для модифицированных образцов меньше, чем для исходного ВКЦ. Так, например, величина  $\text{tg}\delta$  для образца, содержащего 10 масс. % W, в 2 раза меньше, чем для исходного ВКЦ во всём рассматриваемом диапазоне температур. Для образцов с никелем и вольфрамом увеличение концентрации НП приводит к уменьшению значений  $\text{tg}\delta$ . Следовательно, можно заключить, что механическое смешение цеолита с оксидными нанопорошками приводит к существенному уменьшению концентрации дипольных образований в цеолите, которые являются ответственными за диэлектрический отклик, и улучшает качества ВКЦ как диэлектрика. В тоже время, модифицирование не изменяет характер зависимостей  $\epsilon(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$ .

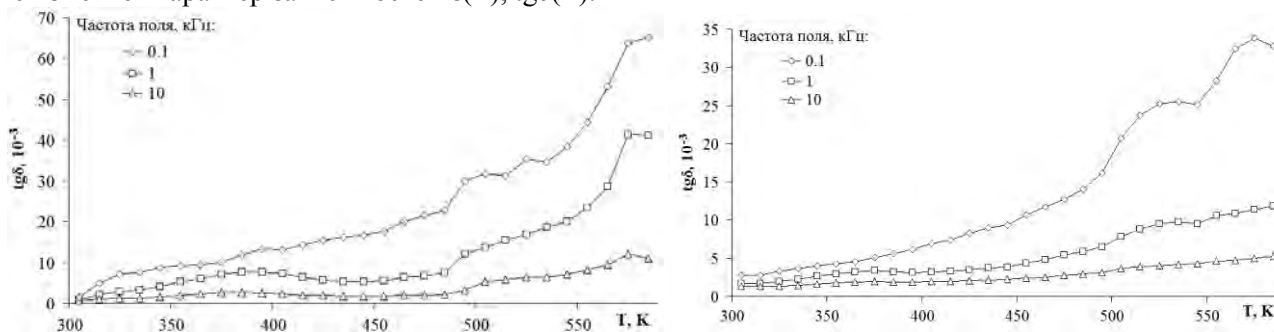


Рисунок 2 – Тангенс диэлектрических потерь для исходного и содержащего 12.6 масс. % НП  $\text{WO}_3$  образцов

**Выводы.** Модификация нанопорошками приводит к значительному уменьшению концентрации дипольных образований и улучшению диэлектрических качеств СЦ, однако не оказывает заметного влияния на характер температурных зависимостей  $\epsilon(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$ .

**Выражение благодарности.** Автор благодарит научного руководителя, д.ф.-м.н., профессора Астапову Елену Степановну, к.х.н. Радомскую Валентину Ивановну и д.ф.-м.н., профессора Ланкина Сергея Викторовича за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

#### Литература

1. Астапова Е.С., Павлов С.С. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ модифицированного нанопорошками металлов цеолита семейства пентасил // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2011. – № 4. – С. 31-38.
2. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. – М.: Высшая школа, 1980. – 404 с.
3. Сканави Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). – М.: Гос. издательство технико-теоретической литературы, 1949. – 500 с.

## КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА С ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ХОЛИНЭСТЕРАЗОЙ В ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКЕ

**Паентко В.В.**

*Украина, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
paientko@mail.ru*

Композиты с иммобилизованными биопрепаратами привлекают интерес исследователей благодаря повышенной устойчивости и пролонгированной активности ферментного препарата. Свойства таких материалов часто определяются способом получения.

В предложенной работе рассмотрено получение таких композитов как золь-гель методом, схема которого приведена на (рис.1,1), так и путем суспензирования компонентов (аэросила А300, полимера, гомогената) в водной среде в соответствии со схемой, изображенной на (рис. 1,2). В обоих случаях соотношения  $\text{SiO}_2$ :полимер: ферментативный препарат и рН среды были одинаковы. Цель нашей работы состояла в изучении влияния способа получения композиционных материалов на активность гетерогенизированных препаратов.

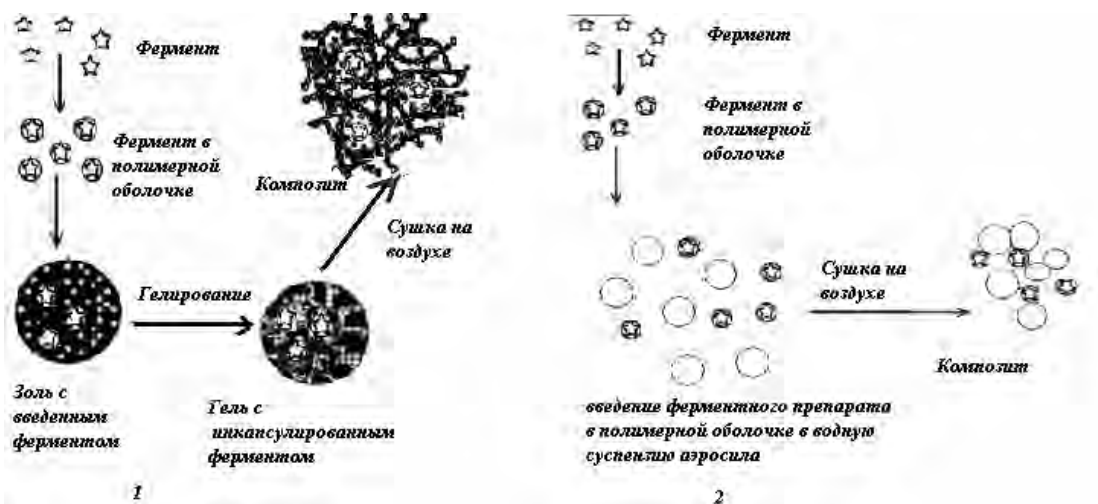


Рис.1.Схемы синтеза композиционных материалов

В обоих случаях получали порошкообразные материалы белого цвета, обладающие различной морфологией, которая подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис.2).

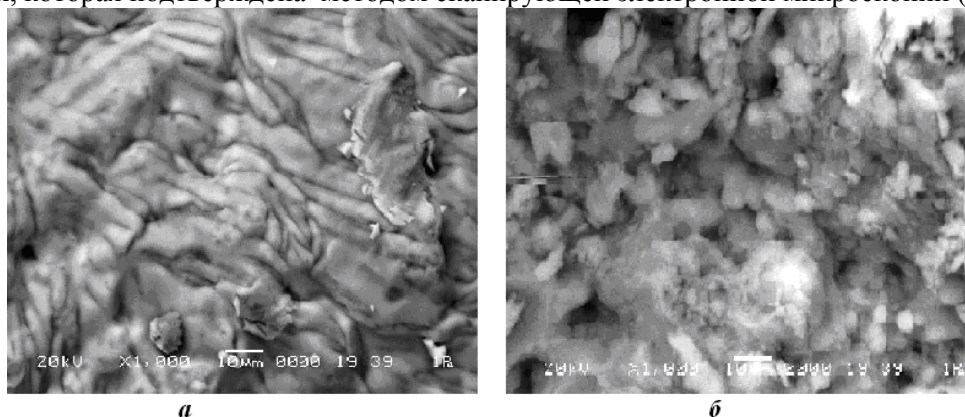


Рис.2. Микрофотографии полученных материалов а) золь-гель методом, б) путем суспензирования компонентов

На микрофотографиях видно, что на образце, полученном золь-гель методом, наблюдается развитая пористая структура, а при суспензировании происходит образование гомогенной системы (частицы кремнезема и полимера неразличимы).

Показано, что двойная защита ферментного препарата органической оболочкой и неорганической матрицей имеет место в обоих случаях, но степень сохранения активности различна. Эти материалы являются удобной формой для определения субстратов холинэстераз.

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. Зубу Ю.Л. за постоянный интерес к работе. Глубоко признательна директору Центра Физико-химических методов исследования Белорусского государственного технологического университета Лугина В.Г. за содействие в проведении электронно-микроскопических исследований. Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.х.н. Матрунчик Ю.В.

## МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СОЕДИНЕНИЯХ $R_2Fe_{14}B$ ( $R = Nd, Er$ )

Пелевин И.А.

Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, [pele.p4ta@yandex.ru](mailto:pele.p4ta@yandex.ru)

Класс интерметаллических соединений типа  $R_2Fe_{14}B$ , где  $R$  – редкоземельный металл (РЗМ), имеет огромное практическое значение в связи с производством постоянных магнитов на их основе.

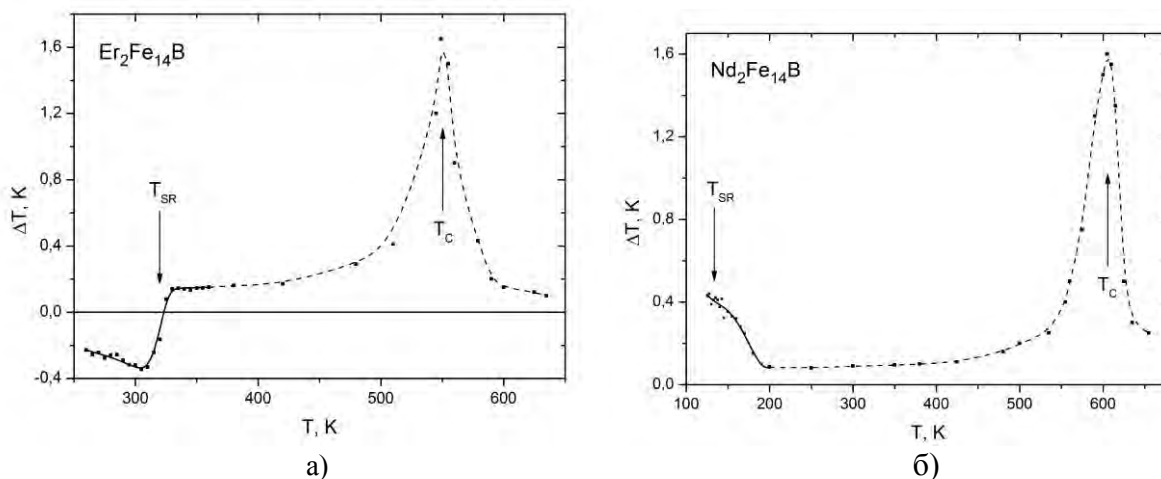


Рис. 1. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта материалов в поле 1,8 Тл: а)  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , б)  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Сплошная линия – наши экспериментальные данные, пунктирная линия – литературные данные [2].

Соединение  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  с тетрагональной кристаллической решеткой характеризуется ферромагнитным упорядочением и имеет высокие константы анизотропии и намагниченность. Температура Кюри этого соединения  $T_c = 585 \text{ K}$  [1]. Согласно литературным данным в нем наблюдается спин-переориентационный переход (СПП) 2-го рода при  $T_{\text{SR}} = 135 \text{ K}$  [1]. При температуре выше точки СПП данное соединение имеет анизотропию типа «ось легкого намагничивания» (ОЛН). При температуре ниже  $T_{\text{SR}}$  ОЛН плавно отклоняется от оси  $c$ , и в широком интервале температур от 135 до 0 К реализуется анизотропия типа «конус ОЛН». Наличие этого перехода отражается на ходе кривой температурной зависимости магнитокалорического эффекта: величина эффекта плавно возрастает в окрестности температуры  $T_{\text{SR}} = 135 \text{ K}$ , при которой достигается максимальное значение в 0,42 К, что видно на Рис. 1 а).

Соединение  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  также имеет тетрагональную кристаллическую решетку, обладает высокими константами анизотропии, намагниченностью и температурой Кюри  $T_c = 554 \text{ K}$ , однако имеет ферримагнитное упорядочение, поскольку Er – тяжелый РЗМ. Данное соединение демонстрирует СПП 1-го рода при температуре  $T_{\text{SR}} = 325 \text{ K}$ , при которой происходит переход от анизотропии типа «легкая плоскость» (ниже  $T_{\text{SR}}$ ) к анизотропии типа «ОЛН» (выше  $T_{\text{SR}}$ ). Температурная зависимость МКЭ вблизи СПП изменяется скачком, как видно на Рис. 1 б). При этом меняется знак эффекта: ниже температуры  $T_{\text{SR}}$  материал поглощает тепло, выше температуры  $T_{\text{SR}}$ , наоборот, выделяет тепло при приложении внешнего магнитного поля.

Так как температура СПП соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  находится вблизи комнатной температуры, этот материал может представлять интерес с практической точки зрения при его использовании в качестве рабочего тела в температурных датчиках.

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении работы член-корр. РАН Бурханову Г.С. и д.ф.-м.н. Терешинной И.С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 10-03-00848.

Литература:

- Herbst J.F.  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  materials: Intrinsic properties and technological aspects // Reviews of Modern Physics. 1991. V.63. №4. P. 819-898.
- Кошкидько Ю.С. Анизотропия магнитокалорического эффекта монокристаллов соединений 3d- и 4f-металлов в области магнитных фазовых переходов. Дисс. канд. физ. - мат. Наук. Тверь. 2011 – 163 С.

# СТРУКТУРА И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО И НАВОДОРОЖЕННОГО ГАДОЛИНИЯ

Политова Г.А

Россия, ИМЕТ РАН, politova@imet.ac.ru

Металлический гадолиний является эталонным магнитным хладагентом, используемым в качестве рабочего тела холодильных машин при температурах, близких к комнатной [1,2]. При изучении магнито тепловых свойств гадолиния важна его чистота, поскольку истинные свойства материала могут быть определены с высокой степенью достоверности только в состоянии, не искаженном примесями. Кроме того, использование высокочистых металлов позволяет нам четко продемонстрировать влияние небольших добавок, в частности, водорода на исследуемое свойство.

Целью данной работы является получение высокочистого гадолиния, исследование его структуры, магнитных и магнитокалорических свойств и сравнение их с аналогичными свойствами гадолиния технической чистоты. Задачей данного исследования также является изучение влияния допированного внедрения водорода на МКЭ высокочистого гадолиния.

Гадолиний технической чистоты был очищен методом вакуумной дистилляции. Очищенный гадолиний характеризуется пониженным содержанием газообразующих элементов ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  масс. %). Чистота металла - 99.96 масс.%. Морфология структуры исходного и дистиллированного гадолиния была изучена методом атомной силовой микроскопии на воздухе в полуконтактном режиме с использованием микроскопа Solver Pro EC (фирмы НТ МДТ). Установлено, что высокочистый гадолиний имеет сложную структуру, состоящую из удлиненных «волокон» с поперечным размером от 0.5 до 2.5 мкм (ориентированных вдоль оси роста дистиллята) и нанокристаллитов размером 30-50 нм (рис.1).

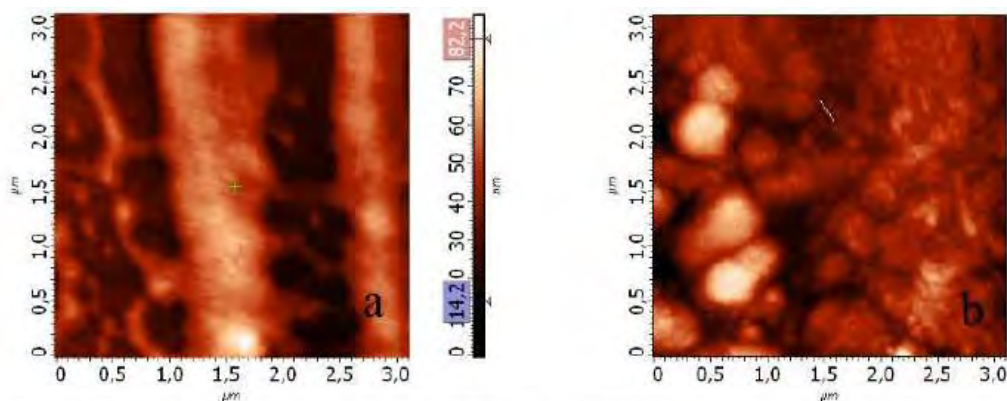


Рис.1.АСМ изображения поверхности продольного (а) и поперечного (б) сечения дистиллированного Gd, размер скана 3х3 мкм

Полевые зависимости намагниченность высокочистого гадолиния были измерены на стандартном оборудовании PPMS в области температуры Кюри (с шагом 2 К) в полях до 2 Тл. Теплоемкость гадолиния также измерялась на PPMS (рис. 2). В области магнитного фазового перехода порядок-беспорядок (при  $T_C = 290$  К) кривая  $C_p(T)$  демонстрирует ярко выраженный максимум. Также на кривой  $C_p(T)$  при  $T = 240$  К наблюдается особенность, связанная со спин-переориентационным переходом, заключающимся в том, что при охлаждении ниже температуры переориентации происходит поворот вектора намагниченности от направления вдоль оси  $c$  на некоторый угол [3].

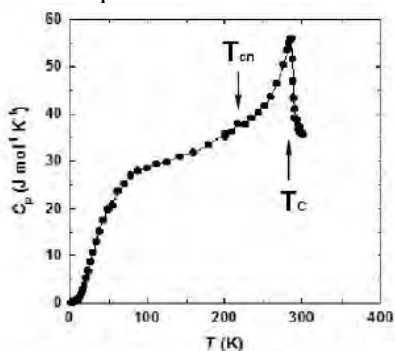


Рис. 2. Теплоемкость высокочистого Gd.

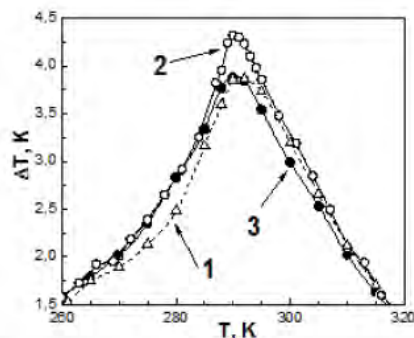


Рис. 3. МКЭ гадолиния технической чистоты (1), и дистиллята гадолиния (2, 3),  $\Delta H=18$  кЭ.

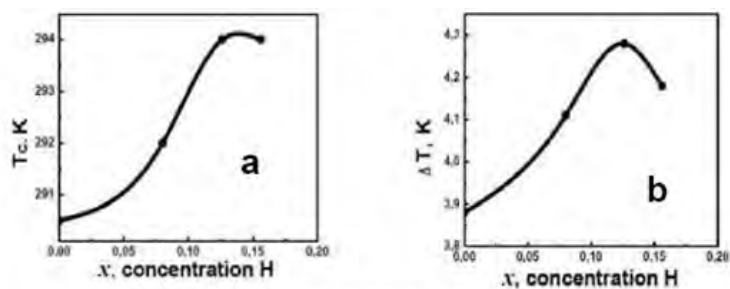


Рис.4. Зависимости  $T_c$  (а) и  $\Delta T$  ( $\Delta H = 18$  кЭ) (б) от количества введенного в Gd водорода.

Магнитные и магнитокалорические свойства изучались в широких интервалах температур (от 4.2 до 350 К) и магнитных полей (от 0 до 18 кЭ). МКЭ изучался прямым методом с помощью установки MagEq MMS 901, производства AMT&Co, г.Троицк. Показано, что свойства дистиллированного гадолиния изменяются в зависимости от направления измерения, т.е. наблюдается заметная анизотропия свойств. Установлено, при приложении магнитного поля вдоль «волокон» максимальный МКЭ при  $\Delta H = 18$  кЭ равен 4.3 К (кривая 2, рис.3), в то время как при приложении магнитного поля перпендикулярно волокнам эта величина равна 3.8 К (кривая 3, рис. 3). Для технического же гадолиния анизотропии не наблюдается, максимальный МКЭ равен 3.8 К. Так же видно, что максимум (а, следовательно, и  $T_c$ ) технического Gd смещен в область высоких температур.

Обнаружено, что дозированное введение небольшого количества водорода в кристаллическую решетку высокочистого гадолиния также сдвигает  $T_c$  в область комнатных температур (рис.4 а). Этот факт и объясняет сдвиг максимума МКЭ для технического гадолиния — видимо, наличие примесей в металле немного увеличивают его  $T_c$ . Получено, что небольшое наводороживание позволяет нам повысить величину эффекта с 3.8 К до 4.25 К (при  $\Delta H = 18$  кЭ) (рис.4 б), а, главное, приводит к увеличению в этом материале хладоемкости, одной из основных характеристик рабочего тела холодильной машины.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Терешинной И.С за полезные дискуссии и содействия в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 10-03-00848.

#### Литература

1. K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky, Int. J. Ref. **31**, 945 (2008).
2. A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, The Magnetocaloric Effect and its Applications, Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003.
3. С. А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. Издательство Московского Университета, 1989г, 248с.

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe-Si-B-Nb-Cu

Рамалданова А.А.

Россия, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», victorm@crism.ru

В качестве радиопоглощающих материалов используются композиты на основе альсиферов, пермаллоев, ферритов и аморфных сплавов системы железо-никель-кобальт. В случаях когда основным требованием к радиопоглощающему материалу является высокая индукция насыщения, аморфные сплавы на основе железа превосходят как пермаллои, так и сендасты. Также аморфные сплавы на основе железа обладают большей магнитной проницаемостью и индукцией насыщения по сравнению с ферритами.

В работе порошок для изготовления радиопоглощающего композита был получен методом универсального дезинтеграторно-активаторного размола аморфной ленты сплава АМАГ-200.

Размол проводился в два прохода, после размола полученный порошок рассеивался по фракциям менее 50 мкм, от 50 до 100 мкм и более 100 мкм. Был проведен отжиг порошков двух фракций (менее



50 мкм и 50-100 мкм) при различных температурах. Температурный диапазон выбирался с учетом предыдущих исследований.

Образцы радиопоглощающего композита были получены путем введения порошкового наполнителя в полимерную матрицу в различных массовых соотношениях. Магнитные свойства серии образцов были измерены с помощью радиочастотного анализатора импеданса на базе нанотехнологического комплекса ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей».

В докладе представлены результаты исследований магнитных свойств полученных композитов и даны рекомендации по технологии изготовления радиопоглощающего композита на основе нанокристаллического порошка из аморфной ленты.

Выражение благодарности к.т.н. Фармаковскому Б.В., к.т.н. Васильевой О.В., к.т.н. Кузнецову П.А.

## **ВЛИЯНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕДНОФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Рыбин А. С.**

*Россия, Волгоградский государственный технический университет, e-mail: mvpol@vstu.ru*

Наполненные металлами композиционные материалы (КМ) на основе фторопласта-4 (Ф-4) обладают высокими антифрикционными свойствами и термостойкостью, поэтому получили широкое применение в узлах трения различного оборудования. Однако развитие техники требует дальнейшего повышения эксплуатационных свойств данных материалов. Эту проблему можно решить путем усиления адгезионного взаимодействия между полимером и наполнителем, а также межчастичного взаимодействия между металлическими частицами, при наполнении более 40 %, с образованием непрерывной армирующей фазы. Стандартные методики получения металлофторопластовых КМ не позволяют в полной мере добиться поставленных задач или требуют применения специализированного оборудования, высоких энергий, вакуума, что ограничивает технологию их получения.

Получение полимерных композитов ударно-волновой обработкой (УВО) – актуально и перспективно, так как обеспечивает лучшее адгезионное и межчастичное взаимодействие между их компонентами, что приводит к повышению их физико-механических свойств, а также позволяет получать изделия больших размеров, что трудно достижимо в традиционных технологиях.

Измерение электросопротивления, позволяет не только количественно оценить структурные изменения, происходящие в металлофторопластовых КМ, но также дать важные сведения об эксплуатационных характеристиках изделиях, так как они широко применяются в токосъемниках, а также перспективны при создании новых проводников и полупроводников. Таким образом, целью работы являлась оценка эффективности применения взрывной обработки при получении меднофторопластовых композиционных материалов с помощью исследования их электросопротивления.

В работе проводили сравнительные исследования электросопротивления меднофторопластовых композитов, получаемых статическим (СП) прессованием и УВО. Содержание меди дисперсностью 40 мкм изменялось от 10 до 70 % об. При этом плотность взрывных образцов соответствовала статически спрессованным. После прессования образцы спекались в свободном состоянии при 380 °С с выдержкой 15 минут на один миллиметр толщины образца. Электросопротивление образцов измерялось с помощью универсального цифрового милливольтметра В7-40/4 при пропускании через них постоянного тока путем приложения электродов под постоянной нагрузкой. Расчет удельного объемного электрического сопротивления проводили по стандартной формуле:

$$\rho = R \frac{S}{l},$$

где R – электрическое сопротивление образца; S – площадь поперечного сечения образца; l – длина образца.

Результаты исследований показали (рис. 1), что при введении до 15-20 % меди в Ф-4 электросопротивление КМ сохраняется на уровне ненаполненного полимера ( $\rho = 10^{15}..10^{17}$  Ом·м), так как полимерная матрица выполняет роль электроизолятора между частицами металла, где электропроводимость осуществляется только за счет колебаний кристаллической решетки полимера и макромолекул, то есть за счет переброса длинноволновых фононов между макромолекулами. При этом

электросопротивление образцов после УВО несколько ниже ( $\lg \rho$  на 0,1..0,4), чем у статически спрессованных, что объясняется более высоким адгезионным взаимодействием между полимерной матрицей и металлом. Электросопротивление уменьшается в результате замыкания отдельных макромолекул через медную фазу и электропередача в значительной мере идет по цепям главной валентности полимера, которая обладает значительно меньшим сопротивлением, а не через ван-дер-ваальсовы связи путем переброса фононов между разными макромолекулами, где электросопротивление значительно выше.

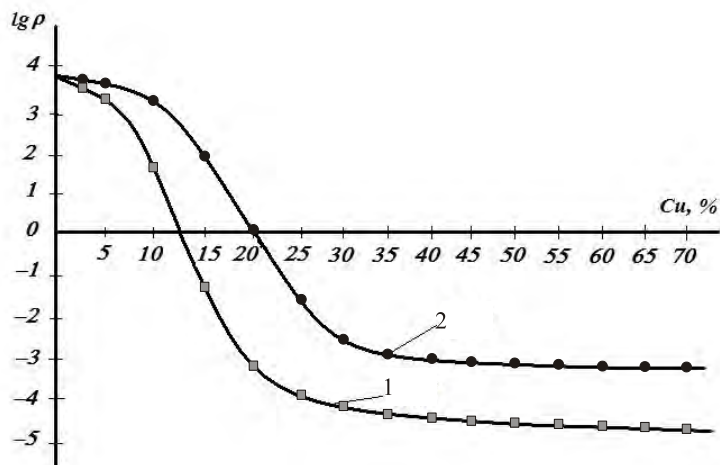


Рис. 1. Зависимость электросопротивления КМ на основе Ф-4 от содержания меди:  
1 – УВО, 2 – СП

При концентрациях меди более 20% наблюдается резкое снижение электросопротивления, что связано с изменением характера проводимости в КМ: процесс носит лавинообразный характер вследствие возникновения возможности перехода электронов по туннельному эффекту, а при концентрациях меди более 30-40 % возникает контакт между частицами меди, через которые и начинает протекать электрический ток, о чем свидетельствует линейная зависимость  $\lg \rho$  от концентрации металла. При этом композиты, полученные УВО, имеют значительно более низкое электросопротивление ( $\rho$  от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$  Ом·м) в отличие от статически спрессованных ( $\rho$  от  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$  Ом·м), что связано не только с повышенным адгезионным взаимодействием между полимером и металлом, но и прежде всего с реализацией более сильного контакта между частицами меди, вплоть до их сварки при содержании меди 70 % с образованием непрерывной электропроводящей фазы.

Данные исследования согласуются с ранее проведенными работами, в которых было обнаружено интенсивное увеличение теплопроводности (до 22,5 Вт/м·К) спрессованных взрывом образцов с 40 % содержанием меди, которое обусловлено сочетанием разных механизмов теплопередачи. При 10-20 % наполнении Ф-4 медью теплопроводность определяется непрерывной полимерной матрицей, при 20-40 % наполнении медью теплопроводность существенно усиливается за счет включения механизмов теплопроводности для металлов, то есть теплопередача осуществляется за счет движения электронов меди.

Также можно предположить, что увеличившаяся межфазная зона после УВО, обладая более высокими электропроводящими свойствами, вследствие ориентации макромолекул вокруг частиц меди, уменьшает электросопротивление КМ не только в результате смесевых закономерностей, но из-за большего распространения этих зон в надмолекулярную структуру Ф-4. Следовательно, создаются тепловые зонды, по которым тепловой поток идет из глубины на поверхность с меньшим рассеиванием электрической энергии. Это подтверждается интенсивным снижением электросопротивления с увеличением содержания меди в композитах после ударно-волновой обработки, в отличие от статического прессования.

Таким образом, ударно-волновая обработка обеспечивает более сильное адгезионное и межчастичное взаимодействие меднофторопластовых композитов, что сопровождается снижением их электросопротивления.

Выражение благодарности: автор выражает благодарность Адаменко Н. А. и Казурову А. В. за участие в проведении экспериментов и обсуждение статьи.



# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМБРАННОЙ ЗАЩИТНОЙ ОДЕЖДЫ

Сайфутдинова И.Ф.

Россия, ОАО «Казанский химический научно-исследовательский институт», isayfutdinova@mail.ru

При использовании в качестве защитной одежды воздухонепроницаемые материалы (изолирующие, пленочные) задерживают процесс рассеивания тепла человеческого тела, обычно достигаемого через испарение пота. Без существенного пропускания паров воды или воздухопроницаемости продолжительное применение таких материалов может привести к непереносимому дискомфорту.

Достаточно сложно подобрать полимерный материал, сочетающий высокие защитные и физиолого-гигиенические свойства: так полиэтилен и другие полиолефины имеет низкие защитные свойства, полиэтилентерефталат, обладая высокими защитными свойствами и большой прочностью, имеет повышенную жесткость и низкую прочность и паропроницаемость.

Данная работа посвящена поиску мембранных материалов для изготовления защитной одежды.

Проникновение паров воды через пленку мембрану обусловлено макромолекулами, имеющими достаточное количество гидрофильных групп, которые могут образовывать лабильные водородные связи с молекулами воды. Отсутствие подобных групп и объясняет исключительно малую паропроницаемость (в том числе и воздухопроницаемость) каучуков и фторопластов.

В работе исследована возможность использования полимерных пленок на основе полиамидов (ПА) 54/10 и 6/66.

Для оценки свойств ПА подходящих в качестве мембранного материала для изготовления защитной одежды, определялось время защитного действия по модельному веществу и паропроницаемость по воде.

Анализ литературных данных по паропроницаемости стеклообразных полимеров показывает, что достаточно высокой проницаемостью по парам воды обладает полиамидсодержащий полимер, по сравнению с полиэтиленом высокой плотности 3-12 г/м<sup>2</sup>, Тучем F 20 г/м<sup>2</sup>, полиэтилентерефталат 15-20 г/м<sup>2</sup>, сополимер этилена и винилового спирта 15-50 г/м<sup>2</sup>; известны также его высокие барьерные свойства ПА по отношению к АХОВ (аварийно химически опасные вещества)

Полимерный мембранный материал, предназначенный для изготовления защитной одежды, должен обладать высокими физиолого-гигиеническими свойствами (паропроницаемость не менее 2000 г/м<sup>2</sup> за 24ч).

Исходный раствор определенной концентрации полимера готовили растворением соответствующего количества ПА в растворителе(воды и спирта) при температуре 50-60°C, руководствуясь получением раствора необходимой вязкости для нанесения на основу. Выбран раствор с оптимальной концентрацией ПА 20 масс %.

Пленки из ПА наносили поливом (температура поливочного раствора 30-40°C) на гладкие поверхности стеклянных пластин, на которых после удаления растворителя в процессе термической обработки (до 100°C) формировались тонкие пленки

Таблица 2 Характеристика пленок на основе ПА.

№ п/п	Наименование образца	Толщина пленки, мкм	Паропроницаемость, г/м <sup>2</sup> 24 часа	Время защитного действия по модельному веществу, ч
1	ПА 54/10	80	836	25
2	ПА 6/66	90-95	492,5	20
3	ПА 6/66	30-40	1632	-
4	ПА/ПЭГ 3 масс%	30-40	1100	-
5	ПА/ППГ 3.2 масс%	80-100	1228	2,5
6	ПА/ППГ 5 масс%	50-70	2340	мгновенно
7	ПА 54/10 /ППГ 3 масс%.	60 100	1214	-
8	ПА 6/66/ДХЭФ 3 масс%	50-70	400	3
9	ПА 6/66/ДХЭФ 8.8	60-80	952	1

	масс%			
10	ПА 6/66/ДБС 3 масс%	80	322	1
11	ПА 54/10/ДБС 4,8 масс%	50-90	615	10 мин
12	ПА 54/10/ДБС 4 масс%	50	540	10 мин
13	ПА 6/6/ДБС 10 масс%	70	850	МГНОВЕННО

Получали прозрачные пленки толщиной 20-30 мкм, обладающие достаточной паропроницаемостью, обусловленной наличием гидрофильных групп в полимере, - и хорошими защитными свойствами по модельному веществу (табл. 2).

Непроницаемость ПА по отношению к модельному веществу определяется структурой полиамида.

Замена этилового спирта на изопропиловый (обр № 3) с целью удешевления раствора, приводила к увеличению паропроницаемости, при этом вязкость исходного раствора полимера визуально увеличивается.

Однако во всех опытах пленки получались недостаточно эластичными. Для изготовления полимерных пленок, в том числе и мембранных, применяют ряд добавок как высокой, так и низкой молекулярной массы. Эти добавки используются для придания пленкам желательных свойств: эластичности и др. показателей.

Для придания более эластичных свойств пленкам ПА изучено влияние некоторых пластификаторов на их свойства. Пластификаторы вводили в раствор полимера в количестве не более 10%.

При увеличении количества пластификатора полипропиленгликоля от 3 до 5% наблюдается увеличение паропроницаемости, однако защитные свойства резко снижаются.

Увеличение содержания ДХЭФ (дихлорэтилфосфат) до 8% в растворе ПА приводит к возрастанию паропроницаемости, и уменьшению времени защитного действия (с 3-х до 1 ч.). При содержании ДБС (дибутилсибагинат) 10% паропроницаемость пленки возрастает; однако защитные свойства отсутствуют.

Введение пластификатора не только повышает проницаемость пленки по парам воды, но и изменяет ее внешние и физико-механические характеристики: повышает эластичность, уменьшается «хруст» вплоть до полного его исчезновения. В результате добавления пластификаторов возникают каналы транспорта между полимерными цепями, паропроницаемость растет, но защитные функции полимерных пленок существенно снижаются. В результате растворения молекул пластификатора в полимере, макромолекулы полимера оказываются окруженными и частично разделенными молекулами пластификатора. Это ведет к понижению взаимодействия между макромолекулами, и как следствие, к повышению их кинетической гибкости, что в свою очередь ведет к облегчению взаимной перегруппировки звеньев макромолекул под влиянием внешних механических полей. В целом происходит изменение всего комплекса свойств полимера.

Автор выражает благодарность Фатхутдинову Р.Х., Абдуллину И.Ш., Мироновой О.Ю., Шалыминовой Д.П.

Литература:

1. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию: пер. с англ.- М.: Мир, 1999.-513с., ил.
2. Паншин, Ю.А. Фторопласты / Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, И.С. Дунаевская – Ленинградское отделение: Химия, 1978 – 232 с.

## **ДВОЙНЫЕ ФОСФАТЫ ЛИТИЯ-ТИТАНА СОСТАВА $Li_{1-x}Ti_{2-x}M_x(PO_4)_3$ (M=Cr, Fe, Al) СО СТРУКТУРОЙ NASICON: СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ**

**Свитанько А.И.**

*Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, e-mail: svitanko\_andrei@mail.ru*

Исследование подвижности ионов в неорганических материалах является одной из основных задач химии твёрдого тела и современного материаловедения. Материалы с высокой катионной подвижностью находят применение во многих областях науки и техники. В современных технологиях наиболее часто используются материалы с литиевой проводимостью. Литиевые проводники занимают

важнейшее место в разработке компактных источников тока и батарей. Среди наиболее перспективных соединений с проводимостью по ионам лития можно отметить двойные фосфаты со структурой NASICON  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ . Гетеровалентное допирование приводит к увеличению ионной проводимости. Целью данной работы являлся синтез допированных фосфатов лития-титана состава  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ ) и исследование их ионной проводимости.

Твёрдые растворы указанного состава получали твердофазным и Печини методами. Конечные продукты были охарактеризованы методами РФА, СЭМ и импедансной спектроскопии.

Проведена оценка границы однофазности твердых растворов  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ ). Установлено, что допирование трехвалентным катионом не меняет фазового состава образцов и приводит к увеличению ионной проводимости на два порядка в пределах границы однофазности. Дальнейшее увеличение степеней замещения приводит к понижению ионной проводимости в связи с образованием примесных фаз с большим удельным сопротивлением. Проведена оценка энергии активации переноса лития и энтальпии дефектообразования в  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Показано, что допирование приводит к уменьшению энергии активации проводимости на низкотемпературном участке.

Исследован размер частиц образцов в зависимости от метода синтеза. Использование твердофазного метода синтеза приводит к формированию кристаллитов размером 1 – 10 мкм, а Печини метода: 300 – 500 нм. Обнаружено, что в низкотемпературной области проводимость образцов, полученных Печини, методом несколько превышает проводимость образцов полученных твердофазным методом, что связано с большим вкладом поверхностных дефектов в общую проводимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (ГК П 992) и РФФИ 10-03-00887-а.

Выражение благодарности:

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям чл-корр. Ярославцеву А.Б. и к.х.н. Новиковой С.А. за ряд ценных идей, советов и замечаний.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДНОФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКОЙ**

**Сергеев И. В.**

*Россия, Волгоградский государственный технический университет, e-mail: mypol@vstu.ru*

Фторопласт-4 (Ф-4, политетрафторэтилен) обладает высокими антифрикционными свойствами и термостойкостью, поэтому находит широкое применение при изготовлении антифрикционных деталей. Однако низкие прочностные свойства Ф-4, его высокая хладотекучесть и низкая износостойкость при высоких давлениях и скоростях трения ограничивают его применение. Введение дисперсных наполнителей до 30-40 % об. повышает износостойкость в 250-1000 раз и прочность при сжатии в 2-4 раза, но из-за слабого адгезионного взаимодействия с увеличением содержания наполнителя снижаются прочность при растяжении, ударная вязкость наполненных фторопластовых материалов, что ограничивает эффективность их применения, а, следовательно, и эксплуатационные свойства изделий. В качестве наполнителей Ф-4 широко используют металлы (медь, бронза), которые активны при создании адгезионных контактов с полимером и позволяют увеличить отвод тепла от поверхности трения, повысить термостабильность, что улучшает работоспособность антифрикционных изделий.

Получение полимерных композитов, в том числе и наполненных фторопластов, взрывной обработкой (ВО) – актуально и перспективно, так как обеспечивает лучшее адгезионное взаимодействие между их компонентами, что приводит к повышению физико-механических свойств, а также позволяет получать изделия больших размеров, что трудно достижимо в традиционных технологиях. Так как при трении антифрикционные детали значительно нагреваются, то важными эксплуатационными параметрами, особенно при повышенных температурах, являются теплофизические свойства материалов – термическое расширение и теплопроводность, которые также позволяют оценить структурную модификацию композитов.

Целью работы являлось изучение закономерностей влияния ВО на термическое расширение и теплопроводность наполненных меднофторопластовых композитов с увеличением наполнения медью до 40 % об.

В работе проводили сравнительные исследования влияния статического прессования (СП) и ВО на термический коэффициент объемного расширения (ТКОР,  $\beta$ ) и коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ )

равноплотных фторопластовых композитов с наполнением от 10 до 40 % меди дисперсностью 40 мкм. При получении меднофторопластовых композитов СП порошковых смесей осуществляли в прессформах давлением 0,2 ГПа, ВО в цилиндрической стальной оболочке (ампуле) давлением 0,4-0,6 ГПа. Спекание композитов проводили в свободном состоянии при температуре 380 °С, с выдержкой 20 минут на один миллиметр толщины образца.

Теплопроводность измерялась при комнатной температуре (22 °С) по стандартной методике на установке КИТ-02Ц «Теплофон». Поверхности образцов, соприкасающиеся с электродами полировали и смазывали термопастой «Титан» для снижения теплового сопротивления. Микроструктурные исследования осуществляли с помощью оптического микроскопа Olympus 61BX.

Установлено, что при низких температурах нагрева (250-290 °С) у композитов с 10 % содержанием меди после ВО ТКОР ниже на  $12-21 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ , чем после СП (рис. 1, а), однако с повышением концентрации меди до 40 % эта разница нивелируется. При этом ТКОР композитов до спекания при увеличении концентрации наполнителя изменяется не существенно: после СП – снижается с 19-30 до  $16-20 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$  при увеличении концентрации меди с 10 до 30 %, а при дальнейшем увеличении концентрации меди до 40 % повышается до исходного уровня (рис. 1, а, кривые 1, 2), после ВО – равномерно повышается с 7-9 до  $19-26 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$  при увеличении содержания меди с 10 до 40% (рис. 1, в, кривые 1, 2). Спекание композитов приводит к повышению ТКОР, сближению его значений для композитов, полученных СП и ВО.

При высоких температурах нагрева (330-410 °С) композиты после ВО имеют более низкий ТКОР, чем после СП (рис. 4 б, г). Особенно сильная разница ТКОР наблюдается у композитов с концентрацией меди 10 %: на  $34-91 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ . При более высоком содержании меди разница ТКОР у композитов после ВО и СП составляет  $26-50 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ . При этом у композитов, полученных СП (до спекания) на концентрационной зависимости ТКОР наблюдается резкое снижение ТКОР с 117-192 до  $89-94 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$  при увеличении концентрации меди с 10 до 30 %, а затем незначительное повышение до  $96-102 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$  при концентрации меди 40 % (рис. 4, а, кривые 3-5). После ВО происходит линейное снижение ТКОР композитов с 83-101 до  $65-73 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$  при увеличении содержания меди с 10 до 40% (рис. 4, в, кривые 3-5). Спекание композитов, полученных СП, приводит к уменьшению ТКОР: на  $32-87 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$  (рис. 4 б, кривые 3-5), в отличие от композитов, полученных ВО, у которых ТКОР остается практически на уровне  $53-96 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$  во всем концентрационном интервале (рис. 4, г, кривые 1, 2). Таким образом результаты исследований при нагреве до 410 °С показали, что после спекания композитов, полученных ВО и СП разница ТКОР уменьшается до  $9-20 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ .

При исследовании теплопроводности установлено, что с увеличением содержания меди с 10 до 40 % теплопроводность наиболее сильно повышается у композитов после ВО: с 1,37 до 22,50 Вт/м·К (рис. 2, кривая 1), то есть более чем в 16 раз, в отличие от СП, где теплопроводность увеличивается всего в 1,2 раза, с 1,17 до 1,42 Вт/м·К (рис. 2, кривая 2). При этом интенсивное увеличение теплопроводности (до 22,5 Вт/м·К) спрессованных взрывом образцов с 40 % содержанием меди обусловлено сочетанием разных механизмов теплопередачи.

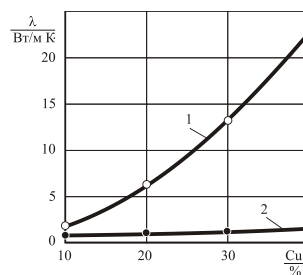
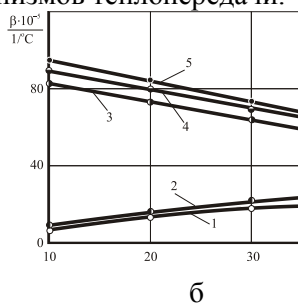
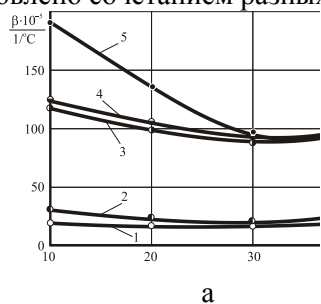


Рис. 1 Зависимость термического коэффициента объемного расширения композитов на основе фторопласта-4 от концентрации меди, полученных СП а и ВО б до спекания при различных температурах испытания:  
1 – 250 °С; 2 – 290 °С; 3 – 330 °С; 4 – 370 °С; 5 – 410 °С

Рис. 2 Зависимость теплопроводности фторопластовых композитов от концентрации меди до спекания:  
1 – ВО, 2 – СП.

При ВО меднофторопластовых композитов обеспечивается существенно более высокое адгезионное взаимодействие между полимером и металлом, а при наполнении 30-40 % начинает образовываться непрерывная армирующая металлическая фаза (каркас) за счет сварки медных частиц, что является результатом быстротечного действия высоких энергий взрыва. При этом за счет усиления взаимодействия между полимером и металлом при ВО появляется межфазная зона с иными

структурными характеристиками, чем матрица и усиливаются процессы самоармирования полимера. В результате при передаче тепла композиту упрочняющая фаза выполняет функцию узлов сетки, препятствующих тепловому перемещению макромолекул и их сегментов, что проявляется в снижении термического расширения композитов после ВО. Следует также учитывать снижение степени кристалличности фторопласта при ВО, что также вносит вклад в более низкое термическое расширение (до 2 раз) в композитах после обработки взрывом. При этом за счет перечисленных структурных модификаций в композитах после ВО увеличивается теплопроводность в результате замыкания отдельных макромолекул через медную фазу и теплопередача в значительной мере идет по цепям главной валентности полимера, которая обладает значительно меньшим сопротивлением, а не через ван-дер-ваальсовы связи путем переброса фононов между разными макромолекулами, где тепловое сопротивление значительно выше. После СП из-за низкого адгезионного взаимодействия между полимером и наполнителем макромолекулы совершают свободные тепловые колебания, происходят большие объемные изменения при плавлении кристаллической фазы Ф-4, практически несвязанного дополнительным адгезионным взаимодействием с металлом, между макромолекулами сохраняется повышенное тепловое сопротивление, где происходит значительное тепловое рассеивание, в результате тепловое расширение максимально, а теплопроводность минимальна.

Выражение благодарности: автор выражает благодарность Адаменко Н. А. и Казурову А. В. за участие в проведении экспериментов и обсуждение статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2425.2011.8.

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  
ДИАТОМИТА  
Скворцов П.А.**

*Россия, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ),  
SkvortsovAA2009@yandex.ru*

Пористая керамика в настоящее время приобретает все большее значение в различных областях техники и технологии. Ее применение осуществляется в двух главных направлениях. Первым является теплоизоляция, при этом решающим являются теплоизоляционные свойства, т. е. коэффициент теплопроводности и теплозащита. Вторым направлением являются области, где решающее свойство материала - это его пористая структура и связанные с ней свойства, главным образом размеры пор и обусловливаемая ими проницаемость.

Как правило, пористые материалы должны обладать электроизоляционными свойствами, химической стойкостью в агрессивных средах, в том числе различных газах, при высоких температурах, био - и коррозионной стойкостью. Из многообразия требований, предъявляемых к пористой керамике, следует актуальность изучения свойств этих материалов.

Одним из таких материалов является новая, ещё практически не изученная пенодиатомитовая керамика (рис.1). Основу этого материала составляет диатомит: осадочная горная порода, состоящая преимущественно из раковин диатомовых водорослей светло-серого или желтоватого цвета. Небольшие отдельные створки диатомей (до 0,2 мм в диаметре), микро и нанопоры в них формируют структуру материала. Химически диатомит на 96% состоит из водного кремнезема. Диатомит обладает большой пористостью, способностью к адсорбции, слабой тепло- и звукопроводностью, тугоплавкостью и кислотостойкостью.

Диатомит используется как адсорбент и фильтр в нефтехимической промышленности, в производстве различных пластических материалов и красок; как сырье для жидкого стекла и глазури; в качестве строительного тепло- и звукоизоляционного материалов и т.д.

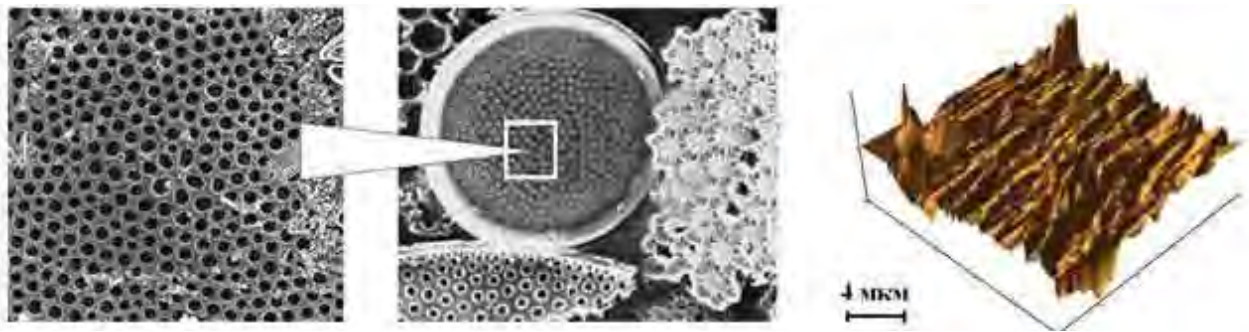


Рис.1. Микроструктура створки диатомеи (слева); пористая структура створки диаметром 0,2 мм (в центре) [1]; скан поверхности образца, полученный нами с помощью сканирующего зондового микроскопа Nano Educator (справа).

Стремление к высокой пористости материала (до 80%) заметно снижает его механические свойства. Вот почему целью работы является анализ механических свойств пенодиатомитовой керамики в зависимости от изотермического отжига образцов.

Динамический модуль упругости керамики определялся резонансным методом с применением изгибных колебаний образца. Динамический модуль упругости образцов определялся по

формуле:  $E = \frac{4\pi^2 l^4 F}{m^4 I} \rho f_{рез}^2$  [2], где  $f_{рез} = \frac{m^2}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{EI}{F\rho}}$  – резонансная частота колебаний;  $m = 4,73$  –

коэффициент, характеризующий форму колебаний и способ крепления;  $l$  – длина образца;  $I$  – момент инерции сечения образца;  $F$  – площадь поперечного сечения образца;  $\rho$  – вес единицы объема материала. На основании экспериментальных данных, полученных по описанной ранее методике, была рассчитана величина  $E$ . Измерения проводились в диапазоне частот 4 - 6 кГц.

Для отжига образцов использовалась стандартная резистивная печь (СНОЛ 1,6) с вертикальной загрузкой с максимальной температурой отжига до 1250 °С. После установления рабочей температуры образец в специальном контейнере помещался в нагретую печь в изотермическую область, включался секундомер, и отсчитывалось заданное время. Время нагрева-охлаждения образцов составляло 5-7 минут, и было значительно меньше времени изотермического отжига (1 - 3 часа). Отжиг производился при температуре 800 °С, 900 °С, 950 °С и 1000 °С, в течение 1, 2 и 3 часов. После отжига проводилось измерение механических свойств образцов. Результаты исследований сведены в таблицу.

Таблица

Влияние отжига на характеристики керамики.

Т отжига, °С	$\Delta I/I$ , %	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Е, ГПа	V, м/с <sup>2</sup>
До отжига	0	447	0,32	846
800	1	456	0,33	850
900	2	477	0,41	923
950	6	535	0,53	992
1000	10	577	0,61	1031



Рис.2. Фотографии поверхности исходного образца (слева) и после отжига при температуре 1000 °С в течении 2 часов на воздухе (справа). Увеличение 100<sup>x</sup>.

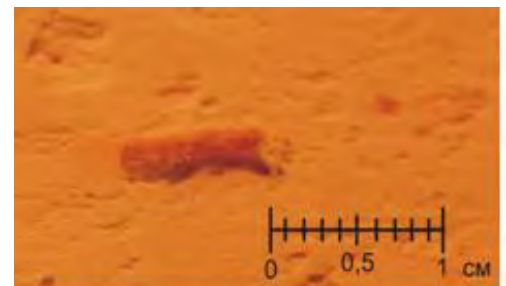


Рис. 3. Внешний вид включения в керамике.

Увеличение модуля упругости образцов вследствие отжига объясняется процессами спекания и уменьшением пористости. В работе экспериментально определены резонансные частоты колебаний

образцов  $f$  от 1,9 до 2,6 КГц, Проведено измерение средних значений динамического модуля упругости ( $H=0,30$  ГПа) и скорость звуковых колебаний основного тона в образцах ( $c_v=780$  м/с).

Показано также, что в процессе отжига в диапазоне температур (850–1000 °С) в материале одновременно протекают процессы спекания и фазового преобразования. Наиболее заметную роль в изменении геометрических размеров образцов играют процессы спекания. Обнаружено также заметное влияние посторонних включений на динамический модуль упругости и дисперсию звука в материале.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» ГК №16.740.11.0514) и НИР в рамках государственного задания по проекту 7.5397.2011.

1. Кашеев И.Д., Никифоров Е.А. Эффективная теплоизоляция печных агрегатов. //Строительные материалы. №11. 2006. С.2-4.

2. Физическая акустика. Под ред. Мэсона У.М.: Мир. 1966. т.1. 268 с.

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БРУШИТА И ГИДРОКСИЛАПАТИТА, ОСАЖДЕННЫХ В ВОДНО-ЖЕЛАТИНОВОМ РАСТВОРЕ

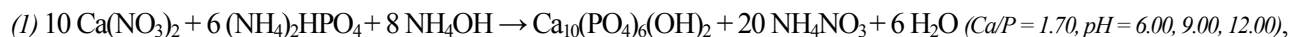
Солоненко А.П.

Россия, ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, [anna.petrovna@bk.ru](mailto:anna.petrovna@bk.ru)

Возможность использования синтетических материалов для восстановления поврежденных или утраченных участков твердых тканей обуславливает актуальность исследований, объектами которых являются ортофосфаты кальция - перспективные для данных целей соединения. На сегодняшний день на их основе разработано и применяется в медицинской практике большое число биоматериалов. Однако, несмотря на достигнутый успех, используемые композиты обладают рядом недостатков, затрудняющих процесс восстановления живой ткани. В их числе несоответствие скорости резорбции имплантата условиям формирования минерального вещества кости *de novo*, а также различие в прочности искусственного и живого тел. В связи с этим все большее внимание уделяется поиску способов модифицирования основного компонента биоматериала для максимального воспроизведения в нем состава, структуры и свойств вещества костного матрикса.

Один из вариантов корректировки как химических, так и прочностных характеристик синтетических биоматериалов основан на введении в их состав биоразлагаемого полимера. Среди различных способов синтеза объектов данной группы осаждение в растворах биополимеров представляется одним из наиболее перспективных, ввиду возможности получения материала заданного состава в результате варьирования условий проведения процесса.

В работе в качестве органической компоненты для получения композитов с ортофосфатами кальция использован желатин (марка П-11). Осаждение малорастворимой фазы проводили в водно-желатиновом растворе различной концентрации (0 – 2 г/л) при комнатной температуре (22 – 25 °С). Уравнения протекающих реакций образования неорганической составляющей могут быть представлены в виде:



В условиях синтеза по уравнению (1) соблюдали скорость смешения растворов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и желатин и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  равной 4.5 - 5.0 мл/мин. В случае синтеза по схеме (2) реакционную смесь получали быстрым сливанием исходных растворов реагентов. Корректировали pH конечных систем. Через двое суток образовавшиеся осадки отфильтровывали под вакуумом на воронке Бюхнера и высушивали при 80 °С, после чего анализировали. Для сравнения проведены эксперименты по кристаллизации в системе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$  в отсутствие желатина.

Полученные фазы исследовали с применением группы физико-химических методов, в числе которых РФА («D8 Advance», Bruker); ИК-Фурье-спектроскопия («ФТ-801», таблетки с KBr); дисперсионный анализ («SALD-2101», Shimadzu); анализ удельной поверхности (по методу БЭТ «Сорботметр»); оптическая микроскопия (микроскоп «МБР-1»); ТГА («STA-449C Jupiter», Netzsch); гравиметрия (муфельная печь «ЛОП LF-7/13-G2», Россия); pH-метрия (pH-150МИ). Концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  в растворах, полученных растворением синтетических фаз (100 мг твердой фазы растворяли в 50 мл 0.5 моль/л HCl), определяли согласно РД 52.24.403-94 и ГОСТ 18309-72, соответственно. Растворимость композитов ортофосфат кальция – желатин и чистых фаз



стехиометрического гидроксилапатита и брушита изучали в растворе 0.9 % NaCl, моделирующем внеклеточную жидкость организма. В ходе эксперимента контролировали pH и pCa. Состав осадка после растворения изучали методом ИК-Фурье-спектроскопии.

Результаты анализов показали, что в водных растворах (без добавки желатина) кристаллизуются фазы апатита (синтез по реакции (1)) и брушита (2). В первом случае при повышении pH осаждается основной фосфат кальция с более упорядоченной структурой (рис. 1 А).

Добавление желатина в реакционную среду повышает ее вязкость пропорционально количеству введенного органического вещества. Ввиду высокой вязкости исходных систем получали трудно фильтруемые осадки, представляющие собой студенистые органо-минеральные массы. В случае осаждения по реакции (2) образовывавшаяся твердая фаза содержала включения пластинчатых кристаллов брушита. После ее высушивания образовывался связанный желатином порошковый материал, который легко дезагрегировался при слабом механическом воздействии. Твердые фазы, осажденные по реакции (1), после высушивания застывали с образованием плотных и очень твердых керамических материалов, которые подвергали помолу в фарфоровой ступке. Таким образом, все полученные образцы исследовали в форме порошков, которые имели желтый оттенок, обусловленный включением в их состав желатина. Присутствие в образцах наряду с минеральной составляющей органической компоненты однозначно фиксируется методом ИК-Фурье-спектроскопии (полосы на спектрах при  $3400-3100\text{ см}^{-1}$  (N-H),  $2940$  и  $2880\text{ см}^{-1}$  (C-H),  $1650\text{ см}^{-1}$  (C=O, N-H, O-H)).

Согласно данным РФА основной минеральной фазой осадков, полученных по реакции (1) в присутствии желатина в щелочной среде, является плохо окристаллизованный гидроксилапатит. Рассчитанные значения  $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$  для образцов не зависят от концентрации желатина в системе и равны  $1.64 \pm 0.04$  и  $1.81 \pm 0.03$  для  $\text{pH} = 9.00$  и  $12.00$  ( $\pm 0.05$ ), соответственно. Для фаз, полученных при данных pH из водного раствора, соотношение  $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$  принимает значения  $1.51 \pm 0.02$  и  $1.67 \pm 0.01$ . Различия в величинах коэффициентов, вероятно, связано с присутствием в составе композитов дополнительно аморфной компоненты. В слабо кислой среде ( $\text{pH} = 6.00 \pm 0.05$ ) в присутствии белка осаждается октакальция фосфат в смеси с нестехиометрическим апатитом и брушитом (рис. 1 Б). Формирование фазы  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а также нестехиометрического апатита может быть вызвано диффузионными затруднениями в вязкой среде, в результате чего замедляются процессы перекристаллизации, приводящие к образованию термодинамически устойчивых упорядоченных структур.

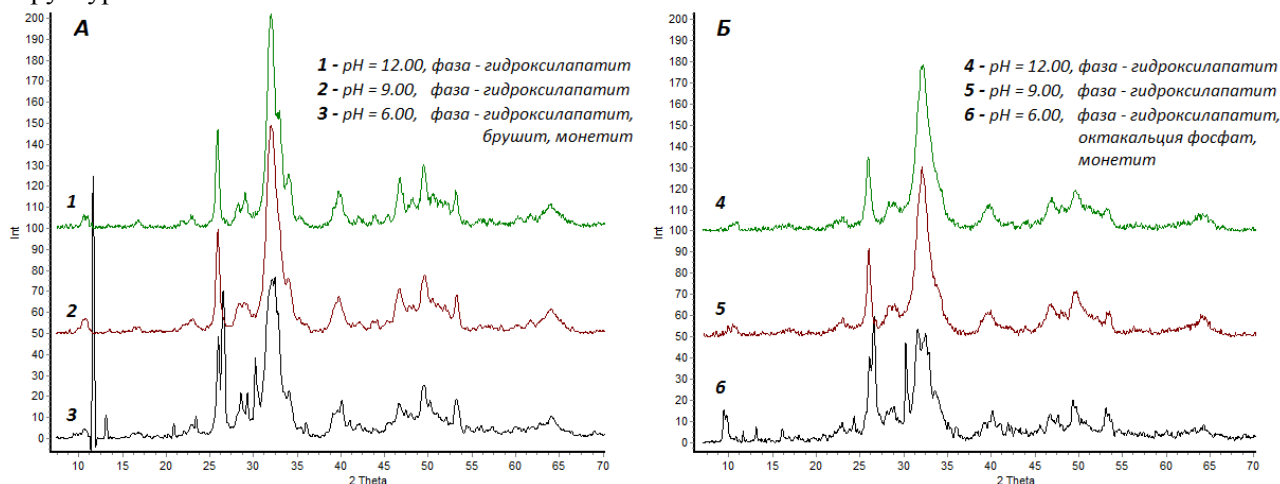


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, осажденных  
А – в отсутствии желатина, Б - в водно-желатиновом растворе ( $C_{\text{жел}} = 1\text{ г/л}$ )

Методами ТГА и гравиметрии установлено, что для группы образцов, полученных осаждением при  $\text{pH} = 6.00$  в водно-желатиновых растворах, характерны наибольшие по сравнению с другими образцами массовые потери на этапе, соответствующем разложению органической составляющей ( $t = 220, 340 - 520\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 19 \pm 2\%$ ). Это указывает на включение значительного количества желатина в состав композита, механизм которого может быть объяснен на основании предположения о поверхностном заряде минеральной фазы в терминах дефектности структуры гидроксилапатита и октакальция фосфата.

Исследование процессов растворения позволило установить, что синтетические композиты с желатином проявляют значительную биоактивность при резорбции их в среде 0.9 % NaCl, моделирующей внеклеточную жидкость организма. Протекание в условиях растворения вторичных

процессов осаждения новой фазы, зафиксированное методом ИК-Фурье-спектроскопии, указывает на то, что перешедшие в жидкую среду ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  могут снова вовлекаться в процессы фазообразования, выступая в качестве строительных компонентов вновь формирующейся костной ткани. При этом скорость растворения образцов, содержащих в своем составе органическую и минеральную компоненты, превышает скорость резорбции чистой фазы гидроксилapatита. Кроме того, для композитов ортофосфат кальция - желатин значение pH, достигаемое в процессе растворения, не превышает физиологических значений ( $\sim 7.40$ ), что также обуславливает возможность их использования в целях восстановления поврежденных участков твердых тканей.

Автор выражает благодарность научному руководителю Головановой Ольге Александровне, доктору геолого-минералогических наук, профессору ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, коллегам Фильченко М.В. и Ишутиной В.С. за плодотворное сотрудничество, а также сотрудникам ИПТУ СО РАН Леонтьевой Н.Н., Антоничевой Н.В., Буальской К.С., Савельевой Г.Г., Шиловой А.В. за помощь в выполнении физико-химических исследований.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

Сташко Н.В.

Украина, Прикарпатский национальный университет им.В. Стефаника, *nstashko@gmail.com*

Материалы на основе феррита иттрия со структурой граната –  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  являются магнитно-мягкими и широко используются в таких различных областях, как хранение и запись информации, наноэлектроника, катализ, феррофлюиды, оптика, медицина и многое другое.

Наиболее распространенным способом синтеза  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  является твердофазный. Однако для реализации этого метода требуются высокие температуры синтеза, при этом получаются частицы с большими размерами и ограниченной степенью однородности. В настоящее время для синтеза порошков сложных оксидов большой интерес вызывает золь - гель метод, обеспечивающий высокую химическую однородность и активность полученных порошков [1].

В данной работе для получения поликристаллического железо-иттриевого граната золь-гель методом была синтезирована исходная система оксидов железа и иттрия. В качестве начальных реагентов были использованы  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (кристаллогидраты нитратов Y и Fe соответственно),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (лимонная кислота) и  $\text{NH}_4\text{OH}$  (амиак). Капельным способом водные растворы нитратов иттрия и железа вводились в раствор лимонной кислоты. Амиак применялся для нейтрализации среды. После перемешивания получаем золь цитратов иттрия и железа. Далее золь высушивался с формированием ксерогеля. При повышении температуры происходит автогорение, в результате чего получаем исходную шихту.

В дальнейшем был проведён изотермический отжиг исходной шихты при разных температурах.

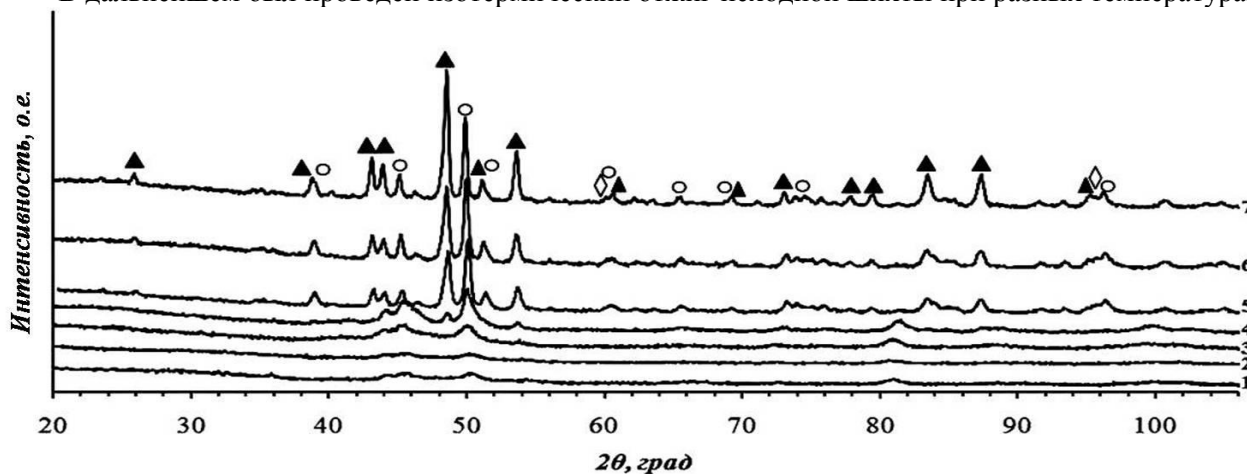


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированного материала для получения поликристаллического  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  отожжённого при разных температурах (1 – исходный материал, 2 – 300 °С, 3 – 600 °С, 4 – 700 °С, 5 – 800 °С, 6 – 850 °С, 7 – 900 °С;  $\text{CuK}\alpha$  - излучение).  $\blacktriangle$  –  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\blacklozenge$  –  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\circ$  –  $\text{YFeO}_3$ .

Анализ фазового состава исследуемых систем проводился методом рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3. Дифрактограммы представлены на рис.1.

Содержание гранатовой фазы пропорционально величине температуры и формируется на основе сопровождающих фаз  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и YFeO<sub>3</sub>. Интенсивное формирование гранатовой структуры начинается при 900 °С. Процессы, что сопровождают спекание исследуемой системы вызывают рост областей когерентного рассеяния, при чём наблюдается уменьшение постоянной кристаллической решётки сформированной гранатовой фазы. Отжиг при температуре 950 °С обеспечивает значение постоянной решётки – 12,370 Å, которое близко к теоретическому значению.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности применения данного метода синтеза, поскольку он позволяет реализовать менее энергозатратный технологический процесс.

Автор высказывает благодарность научному руководителю доценту Федориву В.Д. за постановку проблемы исследования и ценные рекомендации, а также доцентам Мокляку В.В. и Яремию И.П. за помощь в проведении эксперимента.

1. Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии: материалы IX Международной научной конференции (Кисловодск – Ставрополь, 2009) / Северо-Кавказский государственный технический университет. – СевКавГТУ, 2009. –427 с.

## **ВЛИЯНИЯ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ**

**Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>**

**Теджетов В.А.**

*Россия, ИМЕТ РАН, velmurad@yandex.ru*

Силикат лютеция, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> (LSO) - перспективный сцинтилляционный кристалл, применяемый, в основном, в позитронно-эмиссионной томографии. По совокупности своих характеристик LSO не имеет себе равных, благодаря уникальному сочетанию физических и сцинтилляционных свойств. Потенциально этот материал способен заменить занимающий на данный момент ведущее положение NaI:Tl<sup>+</sup>. Основной проблемой его применения, по-прежнему, остаётся значительное послесвечение, существенно снижающее временное разрешение детекторов, природа которого до сих пор не ясна. Первоочередной задачей данной работы являлся поиск способов запасаения энергии возбуждения кристаллом LSO и путей её высвобождения посредством механической деформации.

В работе представлены результаты спектроскопии оптического поглощения и фотолюминесценции монокристаллов Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>. На спектрах выделены полосы люминесценции ионов Ce<sup>3+</sup>, хорошо согласующиеся с литературными данными.

Обнаружено, что облучение кристаллов УФ излучением приводит к значительным изменениям величины микротвёрдости во времени, которые имеют скачкообразный характер (Рисунок 1). В результате воздействия УФ, средняя величина микротвёрдости снижается (для плоскости (001) на 7%). Данный процесс обратим, поскольку при снятии УФ воздействия микротвёрдость достигает начальных значений. Облучение УФ механически деформированных образцов (предельная нагрузка 74 кг/см<sup>2</sup>) приводит в течение 1 мин к их дополнительной деформации. Величина деформации для разных направлений приложения нагрузки составляет величину 2-4%. Данный эффект также обратим.

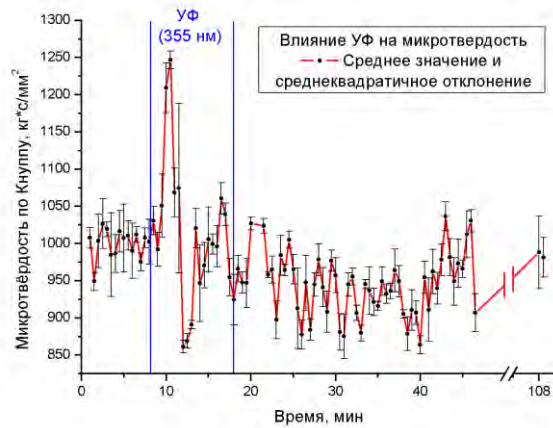


Рисунок 1 – Зависимость величины микротвердости от времени при приложении и снятии УФ воздействия для монокристаллической пластинки LSO с ориентацией (001).

В процессе нагружения и разгрузки образца обнаружено падение интегрального световыхода фотолюминесценции на значительную величину (порядка 45%). Причём если при нагружении образца наблюдается снижение световыхода, то при его разгрузке значение световыхода возрастает до первоначального (Рисунок 2). Для объяснения наблюдаемых эффектов предложена модель ионизации центров люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  до состояния  $\text{Ce}^{4+}$ , обладающих меньшим ионным радиусом (и, следовательно деформирующих кристаллическую решётку), и не имеющих люминесцентных переходов (снижающих световыход люминесценции).

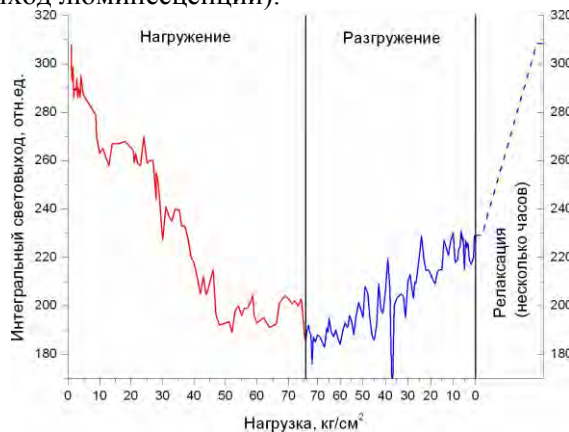


Рисунок 2 – Влияние одноосной механической деформации сжатия на световыход фотолюминесценции образца LSO кубической формы, установка (8,-5,-3), (001),(-3,-1,1).

Выражение благодарности: работа выполнена под руководством д.т.н. проф. Гармаша В. М.

## СОЗДАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ

**Федотов А.Ю.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, fedotov\_ayu@mail.ru*

Для заполнения дефектов костной ткани, возникших в результате хирургических операций, патологических заболеваний (остеопороз) или травм, используют кальцийфосфатные цементы (КФЦ). Они представляют собой смесь твердого (порошкового) и жидкого компонентов, которая схватывается и твердеет при их смешении в результате происходящих в системе взаимодействий с образованием новых фаз. Цемент вводят в костный дефект в виде пасты, которая схватывается и твердеет со временем, превращаясь в твердое монолитное тело. Прочность КФЦ обеспечивается как физическим сцеплением кристаллов новых фаз, так и образованием кристаллогидратов по границам зерен. Общим

недостатком КФЦ является их хрупкость: деформация до разрушения при сжатии не превышает долей процента, низкая трещиностойкость.

Для улучшения механических свойств в цементную систему вводили полимер (раствор хитозана). Разработанные КФЦ представляет собой сочетание раствора хитозана, в качестве затворяющей жидкости, и фосфатов кальция (ФК) (аморфный фосфат кальция (АФК) с тетра кальций фосфатом (ТТКФ)). В результате процесс затворения протекает следующим образом, происходит образование непрерывного хитозанового каркаса, в котором идет взаимодействие твердых фаз между собой и с раствором полимера.

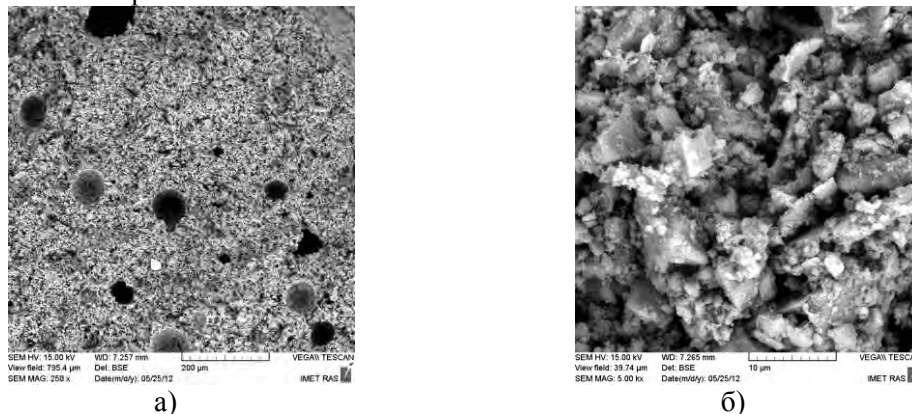


Рис.1. Микрофотографии КФЦ: ЗЖ (раствор хитозана) / ФК наполнитель (АФК/ТТКФ)

В работе проведены исследования механических свойств от размера частиц ФК и соотношения Наполнитель / Раствор полимера. Установлено, что при соотношениях от 1/1 до 4/1 происходит увеличение прочности и пластичности материала. Выявлено, что можно варьировать время схватывания КФЦ от 20 до 60 минут и pH цемента в пределах 6 – 9, оптимальное pH для данной системы 7,4. Установлено, что прочность разработанных КФЦ на 1-е сутки достигает 20 МПа, а деформация 25%. Изучено поведение КФЦ в жидкостях моделирующих внеклеточные жидкости организма (SBF).

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН: д.т.н. Комлеву В.С., к.т.н. Смирнову В.В., к.х.н. Фадеевой И.В., к.т.н. Егорову А.А., Тетериной А.Ю., Гольдберг М.А., Антоновой О.С., Бакуновой Н.В.; за проведение исследований материалов: к.ф.-м.н. Шворневой Л.И., к.т.н. Куцеву С.В. и к.х.н. Сиротинкину В.П..

Работа поддержана грантом РФФИ ОФИ № 12-03-00079-а «Создание новых композиционных костных цементов биополимер - фосфаты кальция с улучшенными свойствами».

## НАНОВИСКЕРЫ ОКСИДА ЦИНКА

Филоненко М.Н.

Украина, Национальный педагогический университет имени М.П. Драгоманова, [mfilonenko@yandex.ru](mailto:mfilonenko@yandex.ru)

Оксид цинка относится к той группе полупроводниковых материалов, изучение и широкое практическое использование которых началось задолго до того, как возникло самое понятие "полупроводник". В последние годы интерес к этому соединению неуклонно возрастает. Это связано с расширением области его использования, которая охватывает нано-, микро- и оптоэлектронику [1,2].

Как для фундаментальной науки, так и практики одним из наиболее перспективных материалов есть – наноразмерные нитевидные кристаллы или нановискеры. Непривычная морфология нановискеров, которые являются вертикальными одномерными нанокристаллами, определяет комплекс их уникальных физико-химических свойств. Возможность их практического использования во многом определяется совершенством и воспроизводимостью ростовых технологий. В процессе роста путем изменения условий подготовки поверхности и параметров осаждения можно варьировать свойствами вискероов.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных этой проблеме, вопрос о механизме роста вискероов остается открытым. И в тот же время не существует воспроизводимых и относительно дешевых методик получения вискероов оксида цинка с заданными функциональными параметрами.

Нами оптимизирована методика синтеза наноразмерных нитевидных кристаллов оксида цинка. Синтез проводился в три этапа. На первом этапе на подготовленную поверхность подложки, в нашем случае Si (111), наносят слой вещества - катализатора роста (Au). На втором этапе поверхность разогревается к температуре выше температуры эвтектики бинарной системы: материал подложки-катализатор. Таким образом на поверхности образовывается ансамбль жидких капель раствора-расплава в термодинамическом равновесии с подложкой. На третьем этапе при фиксированной температуре происходит осаждение материала. Попадание молекул осаждаемого материала в каплю может происходить двумя путями. Во-первых, молекулы попадают в каплю непосредственно из газовой среды - пары или молекулярного пучка. Во-вторых, существует диффузный поток частичек, которые попадают в каплю из боковой поверхности вискера. Попадание материала в каплю делает раствор перенасыщенным и под каплей начинает кристаллизация на поверхности раздела "жидкость-кристалл". Движущей силой процесса роста по механизму "пара-жидкость-кристалл" (ПЖК) есть перенасыщения газовой фазы. Известно, что скорость роста вискера зависит от диаметра капли катализатора. Наименьшие капли вообще не "поднимаются" над подложкой. Другим важным фактором реализации ПЖК механизма есть стабильность жидкого слоя в процессе роста. Эти факторы существенным образом могут ограничить количество и размеры сформированных вискероидов. Поэтому для синтеза нановискероидов с наперед заданными параметрами необходимо получить максимально одинаковые по размерам капли катализатора. Наиболее перспективным, по нашему мнению, для этого есть использования разнообразных вариантов нанолитографии, это разрешит создавать капле одинакового размера, которые находятся в фиксированных точках подложки.

Синтезированные нами нановискероиды характеризуются размерами  $d \sim 10$  нм,  $h \sim 1000$  нм, с определенным разбросом размеров. При данных размерах и эффективных массах электронов для ZnO полученные нанобъекты можно рассматривать как квантовые нити. Для вискероидов, обнаружено стабильную полевою электронную эмиссию. Следует отметить, что эмиссионные свойства полученных нановискероидов нуждаются в дальнейших исследованиях с учетом пьезоэлектрических свойств оксида цинка. Первоочередная задача при этом получения с малым разбросом по высоте систем нановискероидов, которые могут быть использованы при разработке высокоэффективных термостабильных источников электронов, например, для плоских катодолюминесцентных дисплеев.

Автор выражает благодарность профессору, д.ф.-м.н. Горбику П.П. и ст.н.с., к.х.н. Дубровину И.В.

1. X. Wang et al., Journal of Materials Chemistry, 17, P. 711-720 (2007).
2. C. Xu, X. Sun, B. Chen et al., Nanotechnology, 16, 70 (2005).

## **КОЛЛОИДНЫЙ СЕЛЕН ДЛЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ**

**Фолманис Ю.Г.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, folm@imet.ac.ru*

Селен - важный микроэлемент в кормлении сельскохозяйственной птицы. Ввод селена в рационы кур требует строгого нормирования. Дефицит селена приводит к снижению прироста живой массы и ухудшению состояния оперения. Избыток селена в кормах приводит к развитию хронического токсикоза. Острое отравление селеном приводит к возникновению воспаления кишечника, блокаде окисления и обескровливанию печени [1].

В настоящее время в кормлении кур применяют широкий спектр препаратов селена и селеносодержащих кормовых добавок. Тем не менее, актуален поиск новых, относительно недорогих, малотоксичных и технологичных для ввода в премиксы и комбикорма форм селена. Одним из перспективных направлений поиска новых форм селена является изучение наноразмерных форм селена.

В ряде исследований показано, что химические элементы в наноразмерном виде менее токсичны по сравнению с другими неорганическими веществами, например, солями тех же элементов. Они не накапливаются в организме, так как усваиваются в качестве микроэлементов в процессе метаболизма. Таким образом, активные компоненты препаратов и кормовых добавок в виде наноразмерных форм элементов могут активно воздействовать на внутриклеточный метаболизм, стимулируя протекание различных биохимических процессов.

Целью данного исследования было изучение кормовой добавки, включающей селен в виде коллоидного раствора. Коллоидный раствор селена готовили переводом элементарного селена в водную среду путем инъекции под воздействием лазерного импульса большой мощности [2]. Для удаления крупных выбросов исходного материала, полученный раствор фильтровался через нитроцеллюлозные мембранные фильтры. Отфильтрованные растворы с концентрацией селена до 9 мг/литр сохраняют свои свойства длительное время. За период хранения раствора не наблюдалось изменение рентгенограммы. Рентгенограмма коллоидного раствора селена приведена на рис. 1.

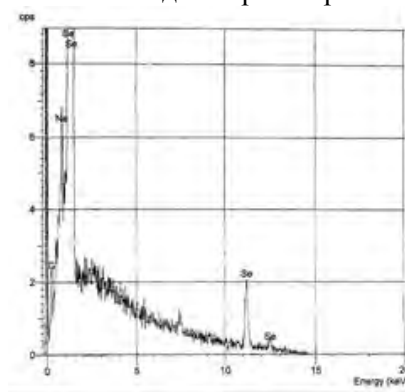


Рис. 1. Рентгенограмма коллоидного раствора селена.

На производственной базе ООО «БИОТРОФ» из приготовленного коллоидного раствора селена были изготовлены образцы кормовых добавок для цыплят-бройлеров. Корма включали наноразмерный селен в дозах 0,001 мг/кг; 0,01 мг/кг; 0,1 мг/кг. Испытания кормов с наноразмерным селеном проводили в условиях вивария ГУП «Загорское ЭПХ ВНИТИП» Россельхозакадемии. Для проведения опыта в суточном возрасте сформировали 4 группы цыплят (методом аналогов) по 35 голов. Выращивание цыплят-бройлеров проводили с суточного до 35-дневного возраста. Рацион цыплят был сбалансирован по питательным веществам в соответствии с нормами ВНИТИП. Кормовые добавки, содержащие коллоидный селен, включали в комбикорм из расчета 1 кг/т.

В ходе исследований определяли: сохранность поголовья; живую массу бройлеров в суточном и 35-дневном возрастах; затраты корма на единицу прироста живой массы бройлеров; переваримость и использование питательных веществ комбикормов. Статистическую обработку данных проводили методами дисперсионного анализа. Анализ полученных данных по живой массе проводили по средней арифметической величине между массой курочек и петушков, учитывая разное количество курочек и петушков в группах.

Результаты исследований на цыплятах-бройлерах представлены в таблице 1. Из полученных результатов следует, что сохранность цыплят, получавших корм с наноразмерным селеном, была на уровне контрольной группы, но превышала её в варианте с концентрацией наноразмерного селена 0,001 мг/кг корма. Затраты корма на прирост 1 кг живой массы были у опытных вариантов достоверно меньше, чем в контроле. Это свидетельствует о более высокой конверсии корма в организме цыплят, получавших селен в наноразмерной форме. Полученные результаты подтверждаются данными по переваримости. Среднесуточный прирост живой массы цыплят опытных групп также заметно превышал контрольный показатель.

Результаты испытаний показали, что селен в наноразмерной форме нетоксичен для организма цыплят-бройлеров и способствует повышению зоотехнических показателей. Это согласуется с литературными данными [3,4,5], также свидетельствующими о низкой токсичности элементарного селена в наноразмерной форме. Результаты исследований показали, что нормы ввода селена в наноразмерной форме в корма для цыплят существенно ниже традиционных, составляющих 0,2 г/т корма.

Проведенные исследования показали, что применение кормовых добавок, включающих селен в наноразмерной форме, является перспективным для комбикормовой промышленности и отрасли птицеводства.



Таблица 1. Основные зоотехнические показатели бройлеров, полученные в опыте с селеном в наноразмерной форме.

Показатель	Группа			
	1 Контроль	2 Se=0,1 мг/кг	3 Se=0,01 мг/кг	4 Se=0,001 мг/кг
Сохранность поголовья, %	98,0	98,0	98,0	100,0
Живая масса, г в возрасте, дней:				
сутки	40	40	40	40
7	155± 3	155±3	162± 2	160 ±3
21	809± 7	823± 8	831± 9	820 ±10
35 в среднем	2134	2245	2267	2242
петушки	2221± 36	2360 ±38	2346± 32	2332± 37
курочки	2047± 30	2130 ±27	2188 ±29	2162 ±33
Затраты корма на 1 голову, кг	3,455	3,550	3,560	3,520
Затраты корма на 1 кг прироста живой массы, кг	1,65	1,61	1,60	1,60
Среднесуточный прирост живой массы, %	59,8	63,0	63,6	62,9
Переваримость протеина, %	87,7	88,9	99,4	99,0

Автор выражает сердечную благодарность руководителю работы проф., д.т.н. Коваленко Л.В. и научному сотруднику ООО «БИОТРОФ» Никонову И.Н. за большую помощь при выполнении данной работы.

#### Литература

1. Фисинин В.И., Егоров И.А., Околелова Т.М., Имангулов Ш.А. Научные основы кормления сельскохозяйственной птицы. // Сергиев Посад: ВНИТИП, 2011, с. 351.
2. Фолманис Ю.Г., Лаврентьева О.П., Никонов И.Н., Лаптев Г.Ю., Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В. Разработка оптимизированного метода получения кормовых добавок на основе наноразмерных микроэлементов. Сб. материалов школа-конференция «Фундаментальная наука для биотехнологий и медицины», М.: МАКС Пресс, 2010, с. 93-95.
3. Wang H., Zhang J., Yu H. Elemental selenium at nano size possesses lower toxicity without compromising the fundamental effect on selenoenzymes: comparison with selenome-thionine in mice. // Free Radic. Biol. Med., 2007, V.42, N.10, P. 1524-1533.
4. Zhang J. S., Gao X. Y., Zhang L. D., Bao Y. P. Biological effects of a nano red elemental selenium. // Biofactors, 2001, V. 15, N. 1, P. 27-38.
5. Zhang J., Wang H., Yan X., Zhang L. Comparison of short-term toxicity between Nano-Se and selenite in mice. // Life Sci., 2005, V.76, N 10, P. 1099-1109.

## МАТРИКСЫ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНОЙ ТКАНИ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ 3Д-ПЕЧАТИ

**Фомин А.С.**

*Россия, Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, alex\_f81@mail.ru*

Матрикс для инженерии костной ткани должен удовлетворять ряду требований: материал матрикса должен быть биологически совместим с тканями организма, он должен выдерживать определённые механические нагрузки, а также обладать определённой архитектурой, благоприятной для роста и пролиферации клеток[1]. Требованиям к материалу матрикса удовлетворяют фосфаты кальция; однако, создание на их основе пористых и одновременно прочных материалов затруднено. Метод 3Д-печати позволяет создавать объёмные материалы с заданной архитектурой на основе как органических (полимеры), так и неорганических (гипс) соединений[2]. В настоящей работе изучался подход, основанный на формировании материалов заданной архитектуры из гипса методом 3Д-печати, с последующей химической трансформацией его в фосфаты кальция.

Изучали материалы, полученные методом 3Д-печати (трёхмерный принтер Z-310, Z-Corporation) с различным соотношением порошок/жидкость; химическую трансформацию проводили в 1М растворе

двузамещённого фосфата аммония в течение различных периодов времени от 24 до 48 часов. Для формирования плотных керамических образцов проводили обжиг при температурах от 700 до 1100°C. Фазовый состав образцов изучали методом рентгеновского фазового анализа (Shimadzu 6000), микроструктуры – методом сканирующей электронной микроскопии (Tescan Vega с системой энерго-дисперсионного спектрального анализа); механические свойства изучали, исследуя прочность при сжатии образцов (Instron 5581).

В результате проведённых исследований было установлено, что, используя метод 3Д-печати, можно получить материалы из трёхкальциевого фосфата с заданной архитектурой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-03-12127-офи-м-2011.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также сотрудникам ОПЛТ ИПЛИТ РАН в.н.с. к.ф.-м.н. Антонову Е.Н, м.н.с. Поповой А.В.

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005.
2. Lowmunkong R., Sohmura T., Suzuki Y., et al. // J. Biomed. Mater. Res. Pt B: Appl. Biomater. 2009.V. 90B. P. 531–539.

## **ПРОЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ФТОРГИДРОКСИАПАТИТ**

**Хайрутдинова Д.Р.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, naiv.syper@gmail.com*

Основная черта нового тысячелетия – создание новых технологий и получение современных перспективных материалов. Достижение подобной цели предполагает, в частности, создание материалов для искусственных органов и тканей (кожные покровы, мышечная ткань, кровеносные сосуды, нервные волокна, костная ткань).

Для заполнения костных дефектов и восстановления костной ткани применяют материалы на основе фторгидроксиапатита (ФГА), которые являются аналогом минеральной составляющей костной ткани. Однако серьезным препятствием для их применения является низкий уровень механических свойств. Одним из способов решения проблемы является создание композиционных материалов.

Таким образом, прочность и трещиностойкость ФГА может быть повышена посредством его армирования дисперсными частицами диоксида циркония тетрагональной модификации.

Для упрочнения ФГА вводились дисперсные частицы частично стабилизированного диоксида циркония (частично стабилизированный 3 мол.%  $Y_2O_3$ ) при помощи механического смешения.

Порошок ФГА смешивали с порошком диоксида циркония (частично стабилизированный 3 мол.%  $Y_2O_3$ ) ( $ZrO_2$ ), в различных объемных соотношениях: 20%ФГА – 80% $ZrO_2$ , 40%ФГА – 60% $ZrO_2$ , 60%ФГА – 40% $ZrO_2$ , 80%ФГА – 20% $ZrO_2$  в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах. Соотношение порошок:шары было 1:5, смешение проводили в течение 40 минут в этаноле. Полученные смеси подвергали фильтрации и сушке при 80° до полного высыхания.

Далее полученную смесь формовали при удельном давлении 100 МПа. Спекание проводили в камерной печи в воздушной атмосфере при температуре 1645°C с выдержкой в течение 2 часов.

При взаимодействии ФГА с  $ZrO_2$  определяли прочность при изгибе (рис. 1). Было установлено, что прочность при изгибе возрастает с увеличением количества диоксида циркония. Так же, в результате эксперимента было обнаружено, что материалы, содержащие около 60 об.%  $ZrO_2$  и обожженные при 1645°C, показали значения прочности на изгиб 176 МПа, что два раза превышает прочность ФГА без добавок. Дальнейшее увеличение количества диоксида циркония снижает прочность, что говорит о том, что при 60 об.%  $ZrO_2$  было достигнуто идеальное соотношение количества компонентов в композиционном материале, в котором они проявили свои максимальные механические характеристики.

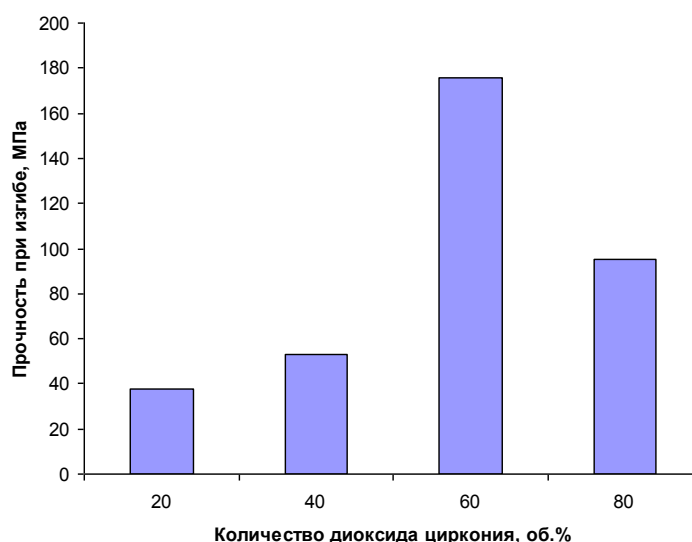


Рис.1 Зависимость прочности при изгибе от количества диоксида циркония.

Подводя итог, можно сказать, что разработка новых композиционных материалов на основе системы диоксид циркония - ФГА, сочетающих биосовместимость и высокие механические характеристики, является актуальной и требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований.20Х.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В. и всем сотрудникам лаборатории КKM №20 ИМЕТ РАН, а также в.н.с. Шворневой Л. И., к.т.н., в.н.с. Куцеву С.В.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КЕРАМИКИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Хрущёва А. А.**

*Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; anastasiya.xr@gmail.com*

Одним из важнейших направлений развития научных разработок в области создания новых высокотехнологичных материалов является разработка медицинской керамики IV поколения с размером зерна до 2 мкм. Как известно, материалы для эндопротезирования должны обладать рядом специфических свойств: биоинертностью, повышенной механической прочностью, износоустойчивостью, коррозионной стойкостью [1]. Для изготовления керамики с такими характеристиками необходимо разработать технологически приемлемый процесс получения ультрадисперсных оксидов Mg, Al, Zr и Ce (1) и способ их компактирования и последующего спекания в мелкозернистый непористый материал с указанными выше эксплуатационными свойствами (2). Использование ультрадисперсных порошков обусловлено необходимостью получать при компактировании такое «зеленое» тело, которое при спекании давало бы минимальную усадку, при этом бы размер зерен не должен превышать 2 мкм. Состав керамики выбран неслучайно, поскольку алюмооксидная керамика хорошо зарекомендовала себя как материал с высокой биосовместимостью и износостойкостью, а применение ее в эндопротезировании началось в 1970 г., когда P. Boutin [2] впервые использовал эндопротезы тазобедренного сустава с керамо-полимерной и керамо-керамической парой трения в шарнире. Добавление к оксиду алюминия оксидов Ce и Zr повышает прочность на изгиб и трещиностойкость, а добавка оксида магния позволяет снизить температуру спекания и обеспечить высокую плотность материала. Среди множества методов получения нанопорошков наиболее исследованным и технологически приемлемым является золь-гель техника. Задача исследования заключается в создании современного материала для протезирования тазобедренного сустава, удовлетворяющего всем требованиям, предъявляемым к актуальным материалам.

По разработанной нами ранее методике [3] были получены порошки  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 0.16$ ) с размером кристаллитов 8-14 нм (по данным рентгеновской дифракции). На следующем этапе мы

разработали серию композитов состава  $MgO-Al_2O_3$  (3/97 вес.). На установке NETZSCH DIL 402 C было проведено дилатометрическое исследование процесса спекания смеси состава  $Se_{0.09}Zr_{0.91}O_2/Al_2O_3-MgO=20/80$ . На Рис. 1 представлены результаты дилатометрического измерения процесса спекания смеси  $Se_{0.09}Zr_{0.91}O_2/Al_2O_3-MgO=20/80$ . Разработанный режим позволил получить наиболее плотный образец керамики указанного состава.

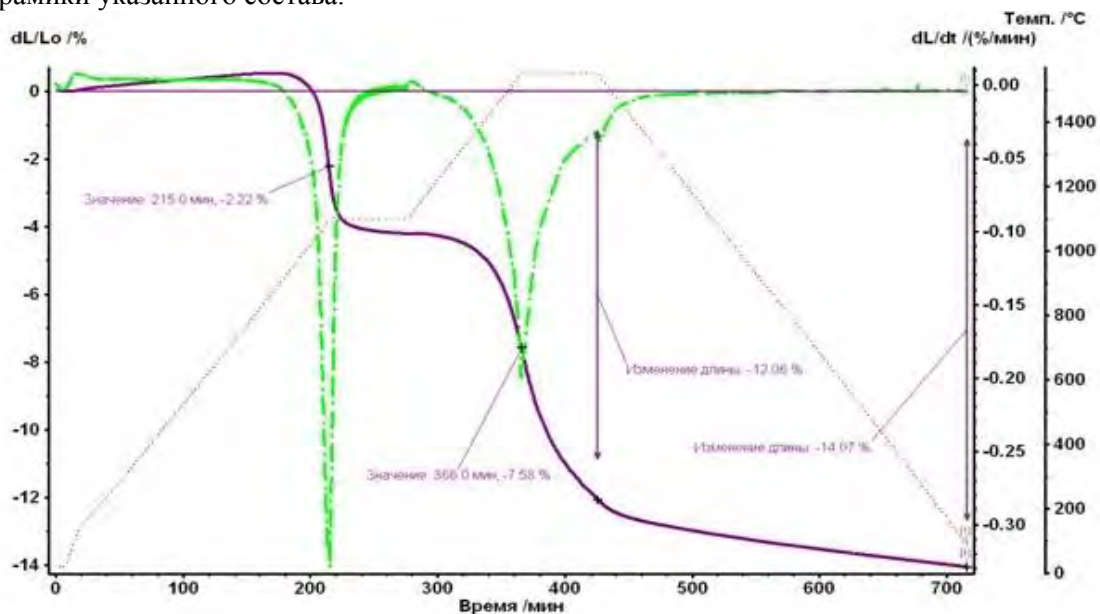


Рис. 1. Дилатометрические измерения процесса спекания смеси  $Se_{0.09}Zr_{0.91}O_2/Al_2O_3-MgO=20/80$

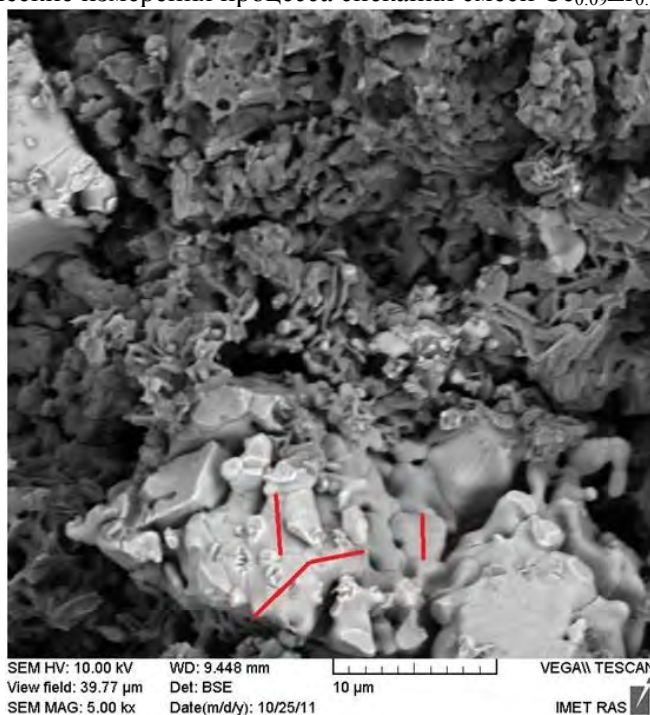


Рисунок 2. Микрофотография образца после спекания, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии

Полученный материал был исследован с помощью сканирующей электронной микроскопии Carl Zeiss AG NVision 40-38-50. На Рис. 2 обозначен один из тройных стыков, сформированных при спекании материала. Видно, что размер зерна не превышает 3 мкм.

Получены опытные образцы мелкозернистой керамики, разработан оптимальный количественный состав порошковой композиции, сформулирован подход к организации процесса спекания ультрадисперсных оксидов.

Автор выражает благодарность научным руководителям Трусовой Е.А. и Белоусову В.В., а также Шелехову Е.В., Каргину Ю.Ф., Титову Д.Д., Петраковой Н.В., Вохминцеву К.В. за помощь в проведении эксперимента и обсуждении результатов.

1. С. В. Carter, M. G. Norton. Ceramic materials. Science and engineering. // Springer. 2007. - pp.635-640.
2. P. Bouthin. Arthroplastie totale de la hanche par protheses en alumine fritte // Rev. Chir. Orthop. - 1972. - № 58, pp. 230-246.
3. E. A. Trusova, A. A. Khrushcheva, K. V. Vokhmintcev. Sol-gel synthesis and phase composition of ultrafine ceria-doped zirconia powders for functional ceramics // Journal of European Ceramic Society. Elsevier. - 2012. - № 32, pp. 1977-1981.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРА БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Цванг Ф.М.

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

Разработка материалов для медицины является одной из важнейших задач современного материаловедения. Наиболее перспективным материалом для использования в инженерии костной ткани является трикальцийфосфат (ТКФ). ТКФ обладает подходящей биорезорбируемостью и биологической совместимостью. В данной работе исследуется микроструктура, прочность и трещиностойкость трикальцийфосфатовой керамики.

Нанодисперсные порошки ТКФ были получены гетерофазным синтезом в планетарной мельнице из разных исходных реагентов:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CaO}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Из синтезированных порошков получали образцы при удельном давлении 100 МПа. Проводили обжиг полученных прессовок при температурах 900, 1000, 1100, 1200, 1300 и 1400 °С. Были получены образцы с пористостью 1-50 %. По данным рентгенофазового анализа получен чистый  $\beta$ -ТКФ до 1300 °С, а при температуре более 1300 °С смесь  $\alpha$ -ТКФ и  $\beta$ -ТКФ. По результатам сканирующей электронной микроскопии установлено, что размер кристаллов увеличивается с ростом температуры обжига от 0,8 до 3 мкм (рис. 1). По данным механических испытаний было установлено, что наилучшими свойствами обладает ТКФ, синтезированный из исходных реагентов на основе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . По данным измерений прочности при изгибе было установлено, что более высокой прочностью 95МПа в данной линейке температур обладают образцы, обожженные на 1100°С.

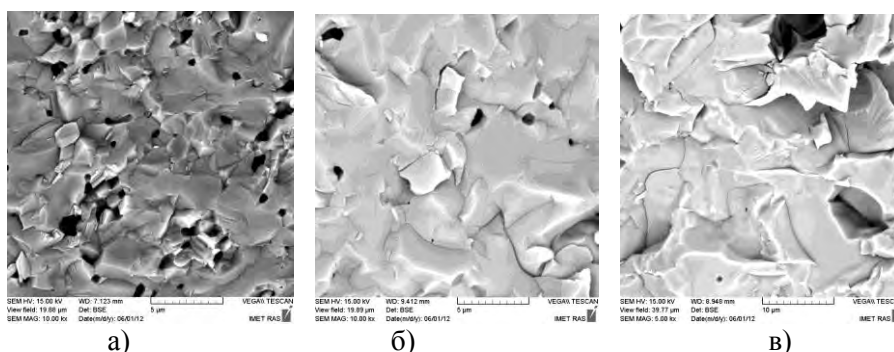


Рис 1. Микрофотографии образцов при температуре обжига: а) - 1100 °С, б) - 1200 °С и в) - 1300 °С

Автор выражает глубокую благодарность чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю; за проведение исследований микроструктуры м.н.с. Петраковой Н.В.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН: д.т.н. Комлеву В.С., к.т.н. Смирнову В.В., к.х.н. Фадеевой И.В., к.т.н. Фоминой А.С., асп. Гольдберг М.А., к.т.н. Егорову А.А., м.н.с. Антоновой О.С.; за проведение исследований материалов: к.х.н. Сиротинкину В.П.

# ГИГАНТСКИЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СОЕДИНЕНИИ $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$

Чжан В.Б.

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

Среди различных систем, демонстрирующих магнитные фазовые переходы I рода, особое место занимает система Fe-Rh. Эта система интересна тем, что переход антиферромагнетизм-ферромагнетизм (АФМ-ФМ) в сплавах Fe-Rh вблизи эквиатомного состава сопровождается наиболее сильным (из известных в физике твердого тела) изменением магнитных свойств вблизи комнатной температуры. Такое резкое изменение свойств этих сплавов при переходе АФМ-ФМ привлекает внимание исследователей в плане его использования в практических целях.

Экспериментальному и теоретическому исследованию перехода АФМ-ФМ в сплавах Fe-Rh посвящено множество работ, но к настоящему времени отсутствует теория, удовлетворительно описывающей его механизм. Противоречивая ситуация в объяснении механизма перехода осложняется значительным расхождением экспериментальных данных, полученных разными авторами на сплавах одного состава, что объясняется высокой чувствительностью свойств образцов сплавов Fe-Rh к их предыстории. В связи с вышеизложенным целью данной работы является экспериментальное исследование влияния различных режимов измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) на его величину.

Измерения МКЭ проводились прямым методом на установке MagEq MMS 901 в полях до 18 кЭ и в области температур от 300 до 330 К с шагом 0,5 К. Образец для измерения  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  был предоставлен Институтом Нееля (г. Гренобль, Франция).

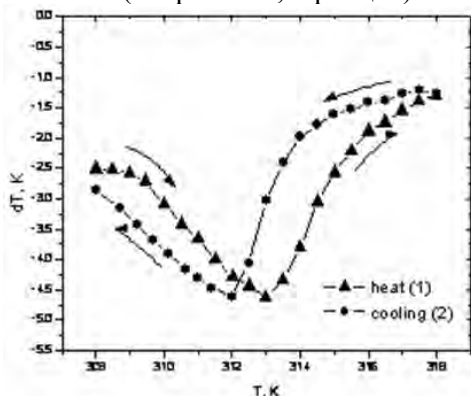


Рисунок 1 – Температурная зависимость МКЭ при нагревании и охлаждении, полученная в автоматическом режиме

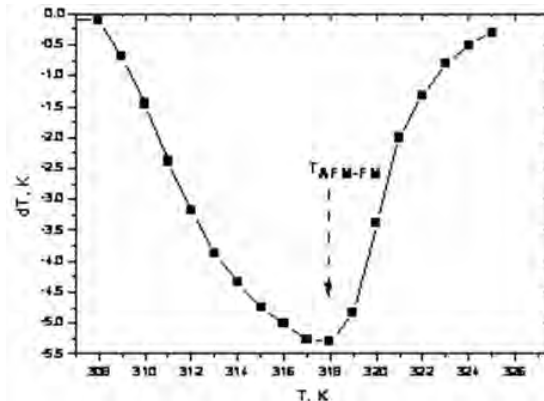


Рисунок 2 – Температурная зависимость МКЭ при нагревании, полученная в ручном режиме

На рисунке 1 представлены температурные зависимости МКЭ соединения  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  при нагревании и охлаждении образца, полученные в результате измерений в автоматическом режиме. Видно, что наблюдается ощутимый гистерезис по температуре (примерно 1 К), характерный для фазовых переходов первого рода. Величина МКЭ в области перехода АФМ-ФМ составляет 4,6 К при  $\Delta H=18$  кЭ.

Согласно литературным данным, в этом соединении можно наблюдать МКЭ порядка 14 К в полях до 20 кЭ. Поэтому далее были проведены измерения величины МКЭ в ручном режиме. Первоначально образец находился при комнатной температуре, т. е. в АФМ состоянии и вдали от перехода. Нагревание образца до температуры перехода проводилось в отсутствие магнитного поля. При достижении нужной температуры проводилось измерение МКЭ в поле до 18 кЭ. Затем образец вновь охлаждался до комнатной температуры. На рисунке 2 представлена температурная зависимость МКЭ соединения  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ , полученная в ручном режиме. Было обнаружено, что величина МКЭ возросла почти на 1 К. При этом максимальная величина эффекта зафиксирована при  $T_{\text{АФМ-ФМ}}=318$  К, в то время как, работая в автоматическом режиме измерений, максимальный МКЭ наблюдался при нагревании и охлаждении в точке перехода  $T_{\text{АФМ-ФМ}}=313$  К и  $T_{\text{АФМ-ФМ}}=312$  К соответственно.

Таким образом, установлено, что величина МКЭ крайне чувствительна к магнитной предыстории образца. Исследования по изучению МКЭ в соединении  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  будут продолжены.

Автор выражает благодарность чл.-кор. РАН Бурханову Г.С. за содействие в работе и д.ф.-м.н. Терёшиной И.С. за полезные дискуссии. Работа поддержана грантом РФФИ N 10-03-00848.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ-МЕДЬ В ПРОДУКТАХ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА

Чистова Т.В.

Россия, ИМЕТ РАН, tatyana\_chistova@list.ru

К настоящему времени не решена проблема создания эффективных, компактных, надежных и дешевых промышленных установок для очистки и извлечения высокочистого водорода из водородсодержащих газовых смесей с использованием мембран из сплава палладия. Одна из причин это отсутствие высокопроизводительных мембранных сплавов, которые должны обладать целым комплексом свойств: высокой водородопроницаемостью, низкой склонностью к дилатации при насыщении водородом, коррозионной стойкостью в активных составляющих газовых смесей, высокой пластичностью и высокой прочностью при эксплуатации до 700°C. Надежность работы мембранных сплавов напрямую зависит от структурных изменений, развивающихся в мембране при ее эксплуатации.

Анализ результатов систематических исследований мембранных свойств сплавов палладия показал, что изменение водородопроницаемости при легировании палладия неоднозначно и напрямую не зависит от изменения его параметров решетки. Например добавки Ru, In, Pb и PЗМ увеличивают водородопроницаемость палладия, а Sn и Cu замедляют скорость переноса водорода через мембрану, но в области концентраций от 40 до 51 мас.% Cu в системе Pd-Cu наблюдается скачок водородопроницаемости, что дает возможность создания эффективных сплавов в этой области. [1]

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

Цель моей работы состояла в исследовании работоспособности этого сплава в продуктах конверсии метанола, а именно в одном из составляющих продуктов конверсии в CO<sub>2</sub>.

Метанол(CH<sub>3</sub>OH) имеет достаточно высокое содержание водорода (0,125кг на 1кг метанола), а его промышленное производство составляет миллионы тонн в год. Равновесный состав конвертированного при 300°C метанола содержит наибольший объемный процент водорода (69об.%), а так же CO<sub>2</sub>-19об.%, H<sub>2</sub>O-6об.%, CO-5об.%, CH<sub>3</sub>OH-1об.%.

В работе было изучено изменение водородопроницаемости сплава Pd-40 мас.% Cu при разогреве и охлаждении его в вакууме и в одном из составляющих продуктов конверсии метанола, в CO<sub>2</sub>.

Удельную водородопроницаемость измеряли на оригинальном стенде методом заполнения калиброванного объема с использованием высокотемпературной ячейки с диаметром рабочей поверхности мембраны 20мм и толщиной мембраны 50мкм.

В пределах выбранного температурного интервала 250-450°C удельная водородопроницаемость не зависела от величины перепада давления газа над и под мембраной. Данные эксперименты приведены в таблице 1.

Таблица 1 Значения удельной водородопроницаемости (P) мембраны из сплава Pd- 40 мас.% Cu в зависимости от температуры и способа разогрева

Температура, °C		250	300	350	400	450
P, м <sup>3</sup> ·мм/м <sup>2</sup> ·ч·МПа <sup>0,5</sup>	Разогрев и охлаждение в вакууме (20-250°C)	1,1	1,3	1,5	1,65	1,75
	Разогрев и охлаждение в CO <sub>2</sub> (20-250°C)	1,08	1,28	1,47	1,62	1,73

Данные по водородопроницаемости полученные при нагреве и охлаждении в вакууме и CO<sub>2</sub> хорошо совпадают. Отсутствие гистерезиса на кривых водородопроницаемости означает отсутствие структурных изменений в выбранном температурном интервале, следовательно, мембранные элементы из сплава Pd- 40 мас.% Cu можно разогревать в CO<sub>2</sub> до температуры 250°C с последующей заменой на рабочую смесь.



## Выводы

1. Разогрев мембран из сплава Pd- 40 мас.% Cu в CO<sub>2</sub> в диапазоне 20-250°C значительно упрощает и удешевляет технологию извлечения высокочистого водорода из продуктов конверсии метанола.

2. Сплав технологичен (δ%-22) и обладает достаточной прочностью (σ<sub>в</sub>-50кг/мм<sup>2</sup>).

3. Использование сплава Pd- 40 мас.% Cu в качестве мембран для извлечения высокочистого водорода способствует значительной экономии палладия.

Хочу выразить благодарность в постановке и проведении работы заведующему лабораторией №12, член-корреспонденту РАН Бурханову Г.С., старшему научному сотруднику лаборатории №12 Рошан Н.Р. и старшему научному сотруднику лаборатории №14 ИНХС РАН Чистову Е.М.

## Литература

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

2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. ак. Н.П. Лякишева. Москва. Машиностроение. 2001.

## ГРАДИЕНТНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СИЛА В СИСТЕМЕ «НАНОЧАСТИЦА-ГРАНИЦА РАЗДЕЛА»

Шалин А.С.

*Россия, Ульяновский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, e-mail: shalin\_a@rambler.ru*

В настоящее время все больше внимания уделяется разработке различных способов манипулирования объектами нанометровых и субнанометровых размеров, одним из которых является оптический метод, основанный на использовании электродинамических сил, действующих на нанообъекты при облучении последних электромагнитным полем. В работе [1] впервые показано, что сильнофокусированный луч лазера может быть использован для удержания и перемещения микрочастиц. В настоящее время данный эффект используется для создания оптических пинцетов, широко применяемых, например, для перемещения диэлектрических и металлических наносфер, живых клеток, бактерий и пр., а также в качестве высокоточных измерителей силы с пределом измерения в 1 пН. При этом оптические методы манипуляции нано- и микрообъектами сопряжены с необходимостью использовать поля достаточно высокой интенсивности, что, в свою очередь, ограничивает область применимости метода.

Таким образом, поиск условий, при которых оптически индуцированная сила возрастает без увеличения интенсивности внешней волны, а также оптимизация данного вида взаимодействия для манипуляции нанообъектами являются актуальными задачами.

В данном докладе обсуждаются индуцированные электродинамические силы, возникающие в системе «наночастица на подложке», а также условия максимизации последних [2]. Рассмотрено взаимодействие наночастиц из различных веществ с поверхностью металлов, показано, что направление последней определяется свойствами материала наночастицы, ее начальным положением и длиной волны падающего излучения.

Электромагнитная сила, действующая на малый по сравнению с длиной волны объект, может быть записана в следующем виде:

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \frac{\alpha'_p}{4} \nabla |\mathbf{E}_{eff}|^2 + \frac{\alpha''_p}{2} |\mathbf{E}_{eff}|^2 \nabla \varphi, \quad (1)$$

где  $\alpha_p = \alpha'_p + i\alpha''_p$  - поляризуемость объекта (наночастицы), а эффективное поле, падающее на него, представлено в виде  $\mathbf{E}_{eff}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e} |\mathbf{E}_{eff}| \exp(i\varphi - i\omega t)$ ,  $\mathbf{e}$  - вектор поляризации  $\mathbf{E}_{eff}$ .

Очевидно, что в случае металлических нанокластеров, обладающих плазмонным резонансом, оптические силы существенно выше, нежели при использовании диэлектрических наночастиц. Более того, как следует из формулы (1), сила может принимать отрицательные значения в случае, когда отрицательной является реальная часть поляризуемости наночастицы. Исследование указанных структур позволило получить следующие результаты (см. рис. 1) [2]:

1. Нанообъекты вносят существенное возмущение во внешнее поле и, соответственно, сильно изменяют действующую на них силу. При этом золотые наночастицы уменьшают силу, действовавшую бы на них со стороны подложки в случае пренебрежения их собственным полем, что обусловлено положительной реальной частью поляризуемости наночастицы. Данное явление экспериментально обнаружено, например, в работе [3] при исследовании оптически индуцированного движения золотых наночастиц над поверхностью золотой пленки, однако теоретического объяснения ранее не получало.

2. Серебряные наночастицы в спектральном интервале 360-365 нм, увеличивают градиентную силу отталкивания более чем на порядок по сравнению с невозмущенным случаем (пренебрежение собственным полем частицы). Это обусловлено отрицательными значениями реальной части поляризуемости, в результате чего поле частицы не ослабляет (как это имеет место в случае золотых наночастиц), а усиливает эффективное поле. Данный эффект имеет большое значение для создания устойчивых оптических ловушек для наночастиц, а также в тех приложениях, где необходимо достигнуть максимальных значений оптических сил в слабоинтенсивных полях.

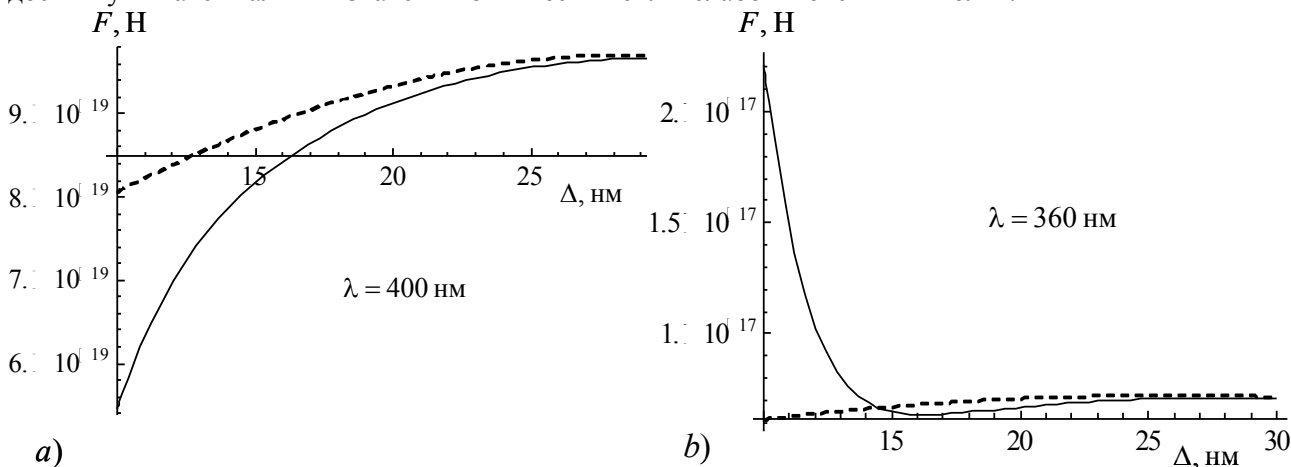


Рис. 1. Зависимость градиентной силы, действующей на частицу в электромагнитном поле от расстояния  $\Delta$  от ее центра до поверхности подложки. Длина волны внешнего излучения показана на вставках, радиус частицы  $a = 10$  нм. Диэлектрическая проницаемость подложки  $\epsilon_m$  соответствует

массивному золоту, а частиц  $\epsilon$  – золоту (а) и серебру (б):

$$a) \epsilon = \epsilon_m = -1.66 + i5.74;$$

$$b) \epsilon = -2.28 + i0.26, \epsilon_m = -1.27 + i5.6;$$

Пунктиром дана зависимость силы без учета собственного поля частицы.

Автор выражает благодарность научному консультанту д.ф.-м.н., чл-корр. РАН Никитову С.А.

1. Ashkin A. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA . 1997. V. 94. P. 4853–4860.
2. Шалин А. С. // Физ. мет. и металловед. 2011. Т. 112. № 1. С. 39-46.
3. Wang K., Schonbrun E., Crozier K.B. // Nano Lett. 2009. V. 9. № 7. P. 2623-2629.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Шалин А.С.

Россия, Ульяновский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, e-mail: shalin\_a@rambler.ru

Представлен разработанный на основе метода интегральных уравнений аналитический подход к описанию оптических характеристик упорядоченных композитных сред, состоящих из взаимодействующих нанокластеров. Исследованы эффективные параметры элементов структуры с учетом взаимного поляризующего влияния нанокластеров и окружения, а также определены условия применимости предложенной модели. Рассмотрено взаимодействие однослойного композита с подстилающей средой, впервые обнаружено явление просветления подложки за счет нанесения монослоя наночастиц. Получено и исследовано условие полного просветления. Изучены объемные

упорядоченные наноагрегаты из металлических кластеров, обнаружен эффект частичной компенсации поглощения света наночастицами (уменьшения их эффективного коэффициента поглощения) за счет взаимного влияния последних. Полученные результаты верифицированы путем сравнения с точным электродинамическим решением уравнений Максвелла; показано хорошее согласие.

Впервые идея о том, что соответствующим образом организованные наноагрегаты могут иметь необычные оптические свойства, была высказана Максвеллом-Гарнеттом в работе [1]. Основная мысль заключается в том, что сверхмалые частицы металла, вкрапленные в диэлектрик, можно, подобно молекулам, рассматривать как диполи, в связи с чем подобная среда должна вести себя как диэлектрик с измененными оптическими постоянными. Данный эффект связывается с наличием переизлученного «чужеродными» вкраплениями поля, вызывающим дополнительную поляризацию молекул среды, что отражается на ее макроскопических оптических свойствах. Наиболее интересными с этой точки зрения являются именно упорядоченные наноагрегаты, поскольку в них значительную роль играют эффекты интерференции рассеянного нанокластерами поля, а также поляризующее взаимовлияние последних. Ранее нами неоднократно показывалось, что данное влияние способно кардинальным образом перестроить спектр системы из нанокластеров [2].

Предлагаемый подход основан на формализме интегральных уравнений [3,4], не требует использования максвелловских граничных условий при расчете параметров взаимодействия наночастиц в композите, а также позволяет напрямую учесть поляризующее влияние подстилающей среды, что невозможно в рамках других подходов [4]. Решение ищется в приближении длинных волн: ( $k_0 a \ll 1$ ,  $k_0 n a \ll 1$ , где  $k_0$  - волновой вектор падающей волны,  $a, n$  - радиус и показатель преломления сферического кластера, соответственно). Следует отметить, что возможность получения аналитического решения является весьма важной для обратных оптических задач, когда результирующие оптические свойства заданы априори, а материальные и геометрические параметры агрегата, необходимые для их достижения, неизвестны.

Рассмотрены оптические поля внутри и вне слоя из наночастиц с учетом переизлученных волн. Для расчета решеточных сумм по частицам, предложено использовать метод интегрирования Эвальда [5], изначально разработанный для изучения кристаллических решеток, что позволяет перейти к суммированию в Фурье-пространстве. Необходимость в этом обусловлена плохой сходимостью соответствующих решеточных сумм в реальном пространстве. Полученные аналитические выражения для отраженной от слоя волны дают прекрасное согласие (с погрешностью 1-2%) с точными электродинамическими расчетами для кластеров, радиус которых не превышает 20-30 нм.

Распространение предложенной модели на многослойную систему позволило исследовать объемный нанокомпозит, представляющий собой трехмерную решетку из наночастиц. Показано, что мнимая часть диполь-дипольного взаимодействия позволяет, при определенных параметрах пространственной организации слоев, уменьшить значение эффективного коэффициента поглощения каждой из частиц в видимом диапазоне, смещая максимум поглощения. Указанный эффект получен впервые, хотя рядом авторов ранее высказывались предположения о возможности уменьшения поглощения излучения в металлодиэлектрических композитах (МДК) за счет их упорядочивания [6]. Создание непоглощающих (либо слабопоглощающих) МДК является весьма перспективным, поскольку в них наблюдаются «экзотические» оптические эффекты, такие как: отрицательный, сверхмалый либо близкий к единице показатель преломления, эффект «невидимости», полного отражения излучения и т.д. [6], а применение их ограничено именно сильным поглощением света на металлических включениях.

Рассмотрено взаимодействие монослоя наночастиц с подстилающей средой, показано, что, несмотря на сильную неоднородность поля, создаваемого наночастицами в непосредственной близости от поверхности подложки, могут быть использованы френелевские коэффициенты отражения. Изучены условия конструктивной и деструктивной интерференции полей слоя и подложки, показана возможность уменьшения полного отражения от системы. Впервые получено и исследовано условие полного просветления подстилающей среды за счет нанесения соответствующим образом организованного нанопокрывтия. Следует отметить, что просветление является широкополосным и, при определенных условиях, может перекрывать весь видимый диапазон. Результаты соотнесены с точным расчетом, показано хорошее согласие.

Автор выражает благодарность научному консультанту д.ф.-м.н., чл-корр. РАН Никитову С.А.

1. Maxwell Garnett J. C. // Philos. Trans. R. Soc. 1904. V. A203. P. 385.
2. Гадомский О. Н., Шалин А. С. // ЖЭТФ. 2007. Т. 132. № 10. С. 870.

3. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 718 с.
4. Mishchenko M. I., Travis L. D., Lacis A. A. Scattering, absorption and emission of light by small particles. Cambridge university press, 2002. 457 p.
5. Poppe G. P. M., Wijers C. M. J., Silfhout A. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 7917.
6. Ораевский А.Н., Проценко И.Е. // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. С.252.

## ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ХАОТИЧЕСКИХ НАНОАГРЕГАТАХ

Шалин А.С.

*Россия, Ульяновский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, e-mail: shalin\_a@rambler.ru*

Метод эффективной среды, предложенный Максвеллом-Гарнеттом для описания оптических свойств неупорядоченных композитных сред, а также последующие его модификации (теория Бруггемана, Клаузиуса-Мосотти и т.д.) имеют достаточно узкую область применимости, поскольку учитывают лишь электростатическое взаимодействие нановкраплений без учета запаздывания. Как показано в ряде работ [1] подобного приближения оказывается недостаточно для адекватного описания систем, в которых существенны эффекты когерентного рассеяния, интерференции рассеянного наночастицами поля, запаздывание электродинамического взаимодействия, а также в случае, когда поле неоднородно в объеме наночастицы. Использование же точных численных методов (например, метода конечных элементов FEM, конечных временных разностей FDTD, методу связанных диполей CDA и т.д.) сопряжено, в силу ряда особенностей последних, с гигантскими затратами компьютерного времени. К примеру, расчет объекта размером порядка  $7\lambda$ , где  $\lambda$  - длина волны падающего излучения, методом связанных диполей на 64-х процессорном кластере занимает около двух недель [2]. Более того, использование численных методов требует строго заданной геометрии системы, следовательно, для исследования хаотического агрегата следует применить усреднение по нескольким численным экспериментам с разной геометрией [2], что дополнительно усложняет расчет. В связи с этим, численные методы крайне редко применяются для расчета оптических характеристик хаотических агрегатов, а уточнение теории эффективной среды либо создание альтернативного «быстрого» метода является актуальным.

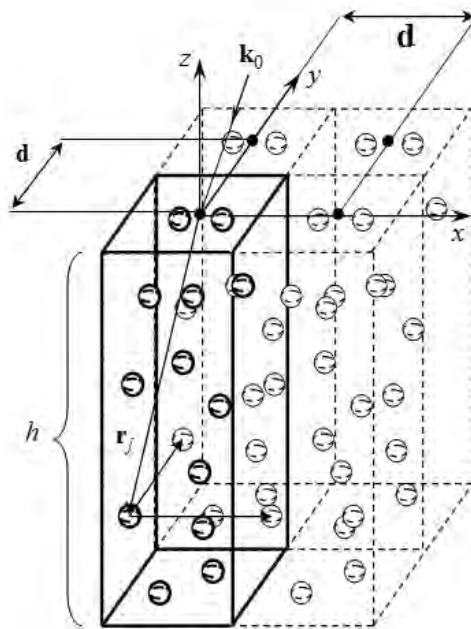


Рис. 1. Представление хаотической системы в виде квазирегулярного агрегата путем транслирования домена с характерным размером и, соответственно, постоянной трансляции  $d$ .

В данном докладе нами обсуждается метод, основанный на формализме интегральных уравнений, ранее использованном нами для исследования различных упорядоченных наноагрегатов [3], и квазирегулярном приближении, позволяющий рассчитывать оптические свойства коллоидного наноагрегата в тех диапазонах материальных и геометрических параметров, где соответствующие теории эффективной среды дают большую погрешность либо вообще неприменимы.

Суть рассматриваемого квазирегулярного приближения, ранее использованного в рамках метода связанных диполей в работе [2] заключается в подмене истинно хаотического коллоидного агрегата системой, представленной на рис. 1, являющейся хаотической лишь в пределах домена, упорядоченное распределение которых и составляет композит.

Использование указанного подхода позволяет сократить количество решаемых уравнений до числа частиц в домене, поскольку расчет квазиупорядоченной части возможен путем перехода в фурье-пространство (что ранее проделывалось нами при исследовании оптических характеристик упорядоченных наноагрегатов [3]) и является достаточно простым.

При этом, поскольку предлагаемый метод трактует гетерогенную среду микро-скопически, возможен учет индивидуальных особенностей наночастиц, таких как форма, размер и пр., а также, при необходимости, - взаимодействия композитной пленки с подстилающей средой, что особенно важно в случае сверхтонких композитных пленок (близких по толщине к монослою наночастиц). Показано, что в области своей применимости теория Максвелла-Гарнетта дает результаты, находящиеся в хорошем согласии с результатами расчетов в рамках предлагаемого метода. Исследована зависимость оптического отклика композитной пленки от размеров наночастиц, ее составляющих, показано, что спектр системы перестраивается качественно, что согласуется с экспериментальными данными.

Рассмотрены и изучены эффективные оптические параметры (показатель преломления и коэффициент поглощения) наночастиц в агрегате, показано, что указанные величины являются весьма неоднородными по объему ансамбля и, в частности, достигают некоторых «экзотических», например, отрицательных, значений. На основе данного эффекта нами предлагается принцип построения среды с обратным лучепреломлением на основе манипуляции поляризацией наночастиц электромагнитным полем особой конфигурации. Этот способ, по сути, эквивалентен используемому в настоящее время для создания «левых» сред в СВЧ – диапазоне, поскольку основан на манипулировании поляризацией рассеивателей излучения, за тем лишь исключением, что классически этого достигают изменением формы, размеров и материала объектов, а в рассматриваемом случае предлагается использовать дополнительное, особым образом сконфигурированное поляризующее поле.

Автор выражает благодарность научному консультанту д.ф.-м.н., чл-корр. РАН Никитову С.А.

1. Mishchenko M. I., Travis L. D., Lacis A. A. Scattering, absorption and emission of light by small particles. Cambridge university press, 2002. 457 p.
2. Sukhov S., Haefner D., Dogariu A. // Phys. Rev. E. 2008. V. 77. P. 066709.
3. Шалин А.С. // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. №. 6 (в печати).

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕХОВОГО ПОЛУФАБРИКАТА МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА В УСЛОВИЯХ ВЧИ ПЛАЗМЫ**

**Шатаева Д.Р.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», [dinysik-86@mail.ru](mailto:dinysik-86@mail.ru)*

В настоящее время все большим спросом пользуются изделия из овчины, ставшие широко распространенными среди разных слоев населения. Благодаря новым технологиям обработки кожаной ткани и волосяного покрова ассортимент овчинного полуфабриката значительно расширился. К новым технологиям можно отнести новый вид обработки, ставший в последнее время наиболее популярным – обработка изделия в условиях ВЧИ плазмы.

Известно, что материалы с добавлением наночастиц приобретают уникальные по своим показателям гидрофобность, гидрофильность, грязеотталкивание, а также целый ряд других свойств. В этой связи применение наночастиц для модификации меховых полуфабрикатов является весьма перспективным направлением исследований. Анализ литературных данных показал, что среди наночастиц различных металлов наночастицы серебра способны придавать поверхности гидрофильные свойства.

Цель работы - исследование влияния плазмохимической обработки с применением наночастиц серебра на гидрофобные свойства мехового полуфабриката на стадии отделки.

Для модификации твердых материалов наночастицы наносятся путем адсорбции на различные твердые подложки (стекло, керамику, ткани, углеродные материалы, силикагель и др.), однако в случае

обработки материалов обладающих сложной морфологической структурой, таких как кожная ткань и волосной покров необходимо обеспечивать высокую равномерность распределения наночастиц по всему объему материала, а также их прочную фиксацию там. Учитывая особенности капиллярно-пористого строения кожной ткани и волосного покрова, с целью обеспечения равномерности распределения наночастиц и их прочной фиксации на поверхности мехового материала нанесение осуществляли из коллоидного раствора в условиях ВЧИ плазмы. Принцип работы ВЧИ плазменной установки основан на ионизации плазмообразующего газа под действием электромагнитного поля индуктора. При подаче на индуктор ВЧ напряжения, в разрядной камере образуется плазменный ступок, при продуве через который плазмообразующий газ образует плазменную струю - инструмент обработки. Для нанесения наночастиц на меховой полуфабрикат применялось приспособление, обеспечивающее получение и подачу в разрядную камеру смеси плазмообразующего газа и наночастиц серебра [274]. При прохождении смеси плазмообразующего газа и наночастиц серебра через плазменный ступок в результате комплексного воздействия ряда факторов (энергия ионов, кинетический удар, электромагнитное поле, температура) происходит активирование поверхности наночастиц (рис. 1), что делает их реакционноспособными.

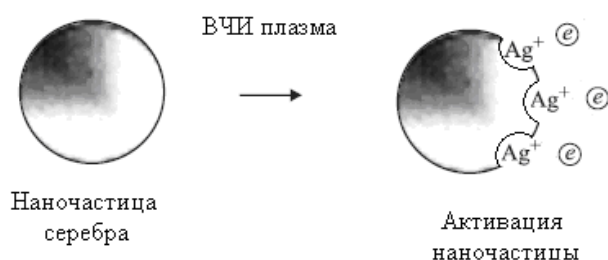


Рис. 1. Схема распада наночастиц серебра на отдельные фрагменты в результате попадания в плазменный ступок.

Активированные наночастицы серебра, распространяясь в газовом потоке, легко проникают внутрь мехового материала и оседают на поверхности его структурных элементов. Раствор наночастиц серебра был получен на кафедре технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На следующем этапе работы проводился анализ свойств мехового велюра из овчины по сравнению со стандартными значениями. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица № 1 – Показатели качества образцов мехового велюра из овчины обработанных наночастицами серебра по кожной ткани плазмохимическим распылением, концентрация раствора 1%, время обработки 2 минуты.

Наименование показателя	Значение показателя по ГОСТ № 3595-74	Значение показателя необработанного образца	Образец, обработанный наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы
Температура сваривания кожной ткани, °С не ниже	80	90	93
Массовая доля влаги в кожной ткани, %, не более (сухой остаток)	14	11,3	9,116
Массовая доля окиси хрома, %	1,5-3,5	2,11	2,3
Массовая доля цинка, % не более	9,0	2,4	4,18
pH водной вытяжки кожной ткани, не менее	4,0	4,1	4,5
Прочность при разрыве, Н	-	9,5	12,102
Относительное удлинение, %	-	96	168
Время впитывания каплей, мин.	-	4,21	12,32

Из приведенных результатов видно, что обработка мехового велюра из овчины наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы увеличивает гидрофобность поверхности в 3 раза, при этом увеличивается прочность при разрыве и относительное удлинение.

Литература:

1. Панкова Е.А. Новейшие технологии финишной отделки меха/Е.А.Панкова, В.А.Усенко//Материалы научной сессии КГТУ.-Казань.-2011.-С.321

Научный руководитель работы – Абдуллин Ильдар Шаукатович.

## МИКРОСТРУКТУРА РУТИЛА С ВЫСОКОЙ АДГЕЗИЕЙ К ТИТАНУ

Шевцов С.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), shevtsov\_sv@mail.ru

В результате применения подхода окислительного конструирования к окислению титана в определенных условиях керамический слой, образующийся на поверхности металла, сохраняет с титановой основой прочную связь. Так происходит, например, если прекратить окисление на участке от  $\tau_1$  до  $\tau_2$  (рис. 1) и медленно охладить ( $4^\circ/\text{ч}$ ) образец на этапе активного роста оксида.

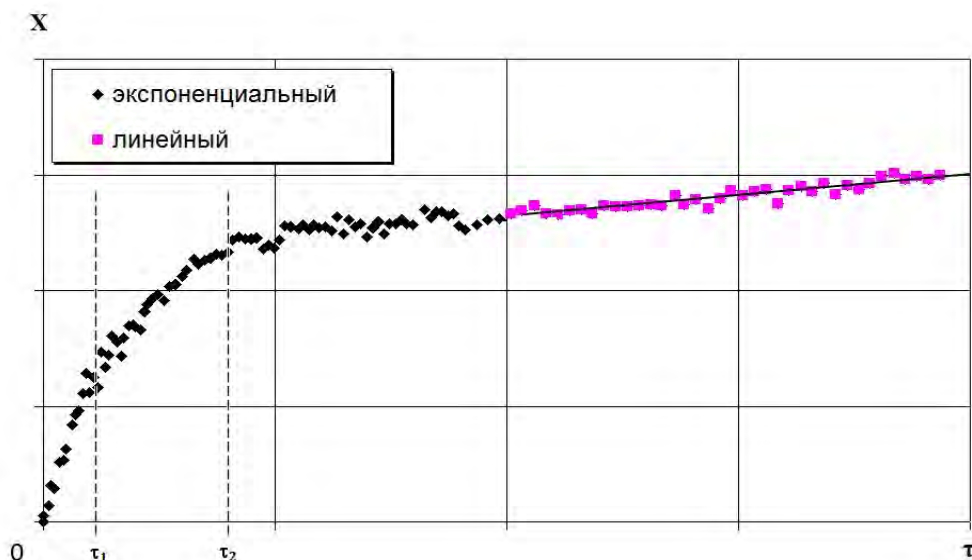


Рис. 1. Схематичное изображение области на кинетической кривой (от  $\tau_1$  до  $\tau_2$ ), в которой возможно получение керамики, прочно связанной с титаном:  $\tau$  - время,  $X$  – привес массы.

На рис. 2 представлены полученные на растровом электронном микроскопе микрофотографии образца, окисленного при температуре  $800^\circ\text{C}$  и времени 30 суток титана ВТ1-0.

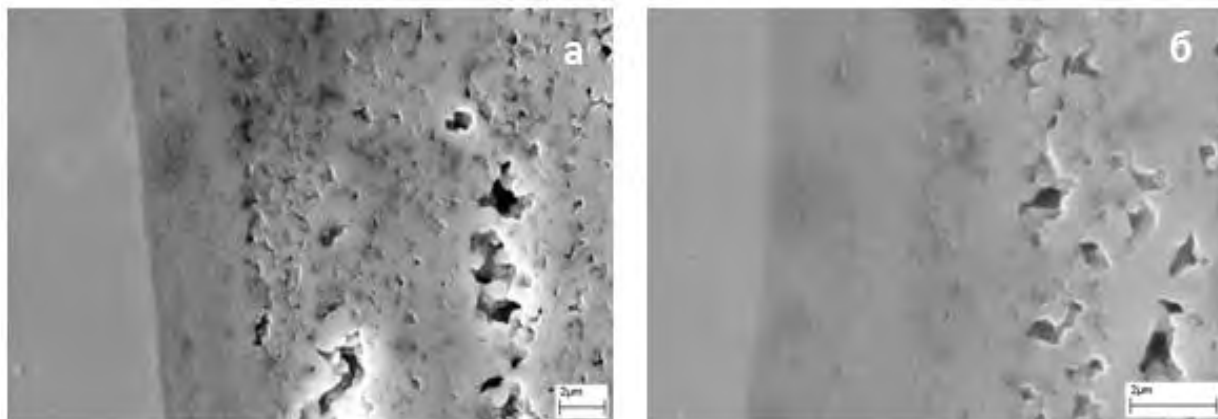


Рис. 2. Микрофотографии РЭМ границы титана и керамики (слева титан, справа рутил) при различном увеличении: а –  $\times 10000$ , б –  $\times 20000$ .



В слое керамики четко выделяется область, непосредственно контактирующая с металлом. У нее практически отсутствует пористость, ширина слоя достигает 5 мкм. Этот слой осуществляет плавный переход от одной фазы к другой (от металла к пористому оксиду), соединяя их в единое целое.

Остальной оксид достаточно однороден и имеет закономерно расположенную (перпендикулярно оси роста) слоистую структуру. Слои расположены на расстоянии  $\sim 3$  мкм друг от друга. Распределение пор в материале между слоями однородно, размер пор находится в пределе 0,1-2 мкм (рис. 3).

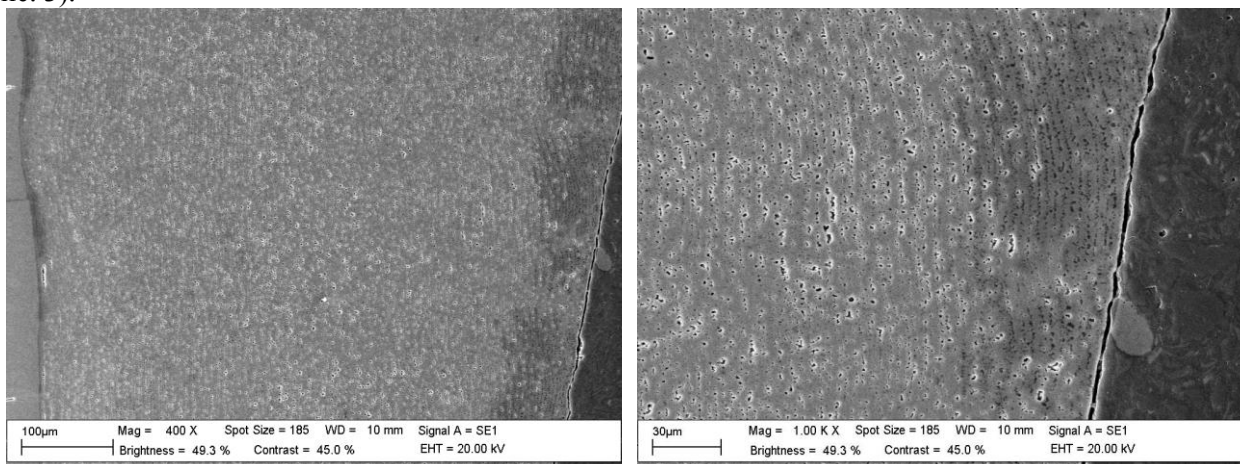


Рис. 3. Микрофотографии РЭМ монолитной керамики при различном увеличении (справа на фотографиях фиксируется материал, в который впрессован образец при изготовлении шлифа).

Исследуя микротвердость удалось установить общую тенденцию в изменении микротвердости рутила, по мере приближения к металлу: она уменьшается (от значений  $0,7 - 0,75$  кг/мм<sup>2</sup>) линейно вплоть до слоев находящейся в непосредственном контакте с титаном. Область рутила, примыкающая к титану, обладает меньшей микротвердостью по сравнению с остальной частью керамики, значения ниже  $0,6$  кг/мм<sup>2</sup>. Причем, пониженное значение исследованного параметра сохраняется в приграничной с металлом области на расстоянии  $\sim 200$  мкм от фазовой границы металл/оксид.

Таким образом, удалось установить, что основную часть образующейся керамики составляют однородные слои с четким расположением пор на границах. А область рутила толщиной 5 мкм, непосредственно контактирующая с металлом, характеризуется значительно меньшей пористостью, чем остальная часть оксида. При этом микротвердость оксида линейно снижается по мере приближения к границе с металлом.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Солнцеву К.А., а так же к.т.н. Аладьеву Н.А. за помощь в проведении РЭМ исследований.

**СЕКЦИЯ 4 «РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВЫХ  
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И  
ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»**

# ТЕПЛОВЫЕ И МАССОВЫЕ ПОТОКИ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ

Асташов А.Г.

Россия, ИМЕТ РАН, alexey.astashov@gmail.com

**Введение.** Одним из наиболее эффективных средств получения нанопорошков металлов и их соединений является синтез в высокотемпературных потоках термической плазмы.

Для реализации плазменных технологий получения нанопорошков разработана многоцелевая плазмохимическая установка, в которой формирование нанопорошков металлов и их неорганических соединений основано на взаимодействии дисперсного, парообразного или жидкого сырья со струей термической плазмы. Пары продуктов синтеза, полученные в результате газофазных химических реакций, проходящих в струе, конденсируются при рассеянии струи в объеме реактора с образованием наночастиц, которые осаждаются на водоохлаждаемые стенки реактора. Основными преимуществами используемого реактора с соотношением характерных размеров  $D/d > 10$  (где  $D$  и  $d$  соответственно диаметры реактора и сопла плазматрона) являются простота, универсальность и относительно малые тепловые потоки на его стенки. Плотность теплового потока, проходящего через осажденный слой наночастиц, является одним из основных факторов, определяющих эволюцию полученного порошка.

Величина массового потока на стенки реактора, определяющая толщину слоя и, следовательно, — в совокупности с величиной теплового потока — распределение температур в слое, так же является фактором, определяющим возможность протекания в осажденном слое фазовых превращений, процессов спекания наночастиц, которые могут приводить к деградации полученного нанопорошка.

Целью проведенной работы являлось исследование распределений плотностей тепловых и массовых потоков при различных параметрах плазмохимического синтеза нанопорошка оксида алюминия при окислении алюминия в воздушной плазме. Ранее проводились исследования таких процессов как восстановление оксида вольфрама и гидроксида кобальта водородом, переконденсация дисперсной меди; данная работа является их продолжением.

## Методика проведения экспериментов

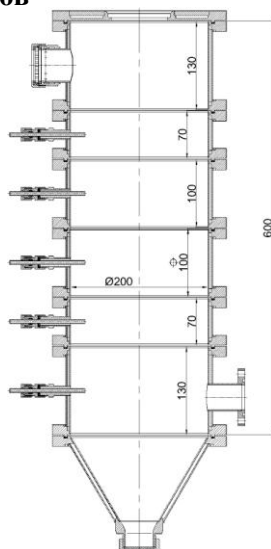


Рис. 1. Секционированный плазмохимический реактор.

Синтез нанопорошков осуществлялся на плазмохимической установке ИМЕТ РАН в потоке термической плазмы электродугового плазматрона мощностью до 25 кВт.

Для оценки плотности теплового потока был разработан, изготовлен и смонтирован секционированный плазмохимический реактор. Количество секций — 6. Диаметр секций — 200 мм. Высота секций составляет 70, 100 и 130 мм (рис. 1).

При заданном режиме работы проводилось калориметрирование каждой секции с последующим расчетом плотности теплового потока на стенку. Температура охлаждающей воды измерялась на входе и выходе из каждой секции реактора с помощью термометров сопротивления ДТС174-50М.В3.120/2 и 8-ми канального измерителя ОВЕН УКТ38-Щ4.ТС. Для регистрации данных на компьютере использовались адаптер интерфейса ОВЕН АС-2 и программное обеспечение Owen Process Manager.

Для определения распределения плотности массового потока полученные нанопорошки собирались отдельно с каждой секции реактора в контейнер, затем определялась их масса.

Для аттестации полученных порошков проводился анализ их дисперсного состава методом лазерной дифракции и измерение удельной поверхности методом физической сорбции газов. Средний размер частиц рассчитывался исходя из значения удельной поверхности.

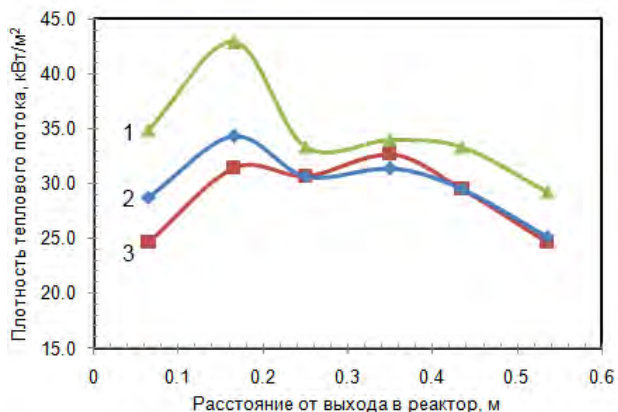


Рис. 2. Распределение плотности теплового потока при получении оксида алюминия по высоте реактора для различных значений расхода сырья. 1 — 7,3 г/мин, 2 — 3,8 г/мин, 3 — 1,6 г/мин.

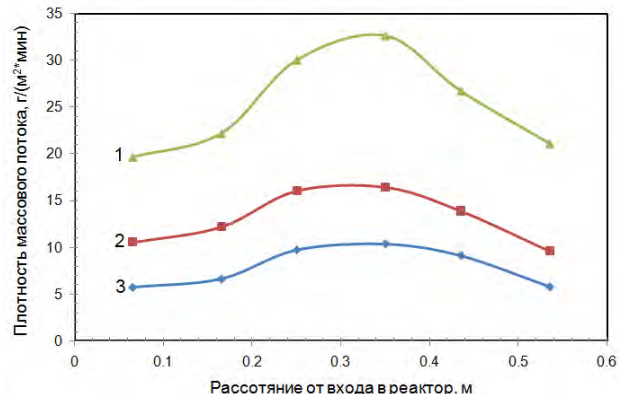


Рис. 3. Распределение плотности массового потока при получении оксида алюминия по высоте реактора для различного расхода сырья. 1 — 7,3 г/мин, 2 — 3,8 г/мин, 3 — 1,6 г/мин.

**Результаты и обсуждение** При окислении порошка алюминия в воздушной плазме распределение плотности теплового потока на стенку имеет бимодальный характер (рис. 2). Наибольшая плотность теплового потока, в этом случае, наблюдалась ближе к входу в реактор. Появление дополнительного максимума объясняется экзотермическим характером химической реакции окисления алюминия, которая происходит в области ввода сырья в плазменную струю, находящейся на уровне первой и второй секций. Максимальная плотность теплового потока для случая окисления алюминия составляет  $43 \text{ кВт/м}^2$  и соответствует наибольшей концентрации конденсированной фазы в газовом потоке.

При увеличении продолжительности эксперимента наблюдается снижение теплового потока, воспринимаемого охлаждающей водой, что объясняется увеличением толщины слоя осажденного порошка, что, в свою очередь, приводит к повышению его термического сопротивления.

Распределение плотности массового потока при получении нанопорошка оксида алюминия является экстремальным с максимумом в области центральных секций реактора, где происходит присоединение струи к стенке реактора. Зависимости имеют характер схожий с зависимостями, полученными ранее для других объектов.

В ходе исследований было оценено распределение скорости переноса частиц нанопорошка на стенки реактора. Данные зависимости имеют экстремальный характер с максимумом в области центральных секций реактора. Бимодальный характер распределения плотности теплового потока на стенку реактора на распределение плотности массового потока не сказывается (рис. 3).

**Выводы.** Установлено, что распределение плотности теплового потока на стенку реактора имеет бимодальный характер с максимумами в области, соответствующей объему, в котором протекают экзотермические химические реакции окисления алюминия, и области присоединения пламенной струи к стенке.

Установлено, что распределение плотности массового потока при синтезе оксида алюминия имеет экстремальный характер с максимумом в центральной части реактора, что было характерно и для исследованных ранее процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00462-а).

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 16 ИМЕТ РАН за помощь в постановке и проведении исследований.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ГЦК TiN, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОКТК ПУТЕМ СОБСТВЕННОГО РЕЗЕСТИВНОГО НАГРЕВА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ

$T_{пл} Ti$

Ашмарин А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119991. Ashmarin\_Artem@list.ru

При послойном исследовании толстостенных образцов (порядка 5 мм) нитрида титана, полученных с подходом окислительного конструирования (ОКТК) [1] на глубине порядка 400 мкм возникают трещины. В данной работе качественно и количественно проанализированы макронапряжения второго рода, которые могут служить, по мнению автора, показателем образования трещин.

Снятие слоев нитрида титана осуществляли механическим путем с использованием алмазного абразива, с подачей охлаждающей жидкости, параметр элементарной ячейки рассчитывали по дифрактограммам снятым при комнатной температуре в монохроматизированном  $Cu K_{\alpha}$  излучении  $\lambda_{K\alpha_{ср}} = (2\lambda_{K\alpha1} + \lambda_{K\alpha2})/3 = 1.54178 \text{ [\AA]}$ .

На рис. 1 представлено полученное в ходе послойного исследования изменение параметров решетки различных рефлексов образующегося нитрида титана при удалении от зоны контакта металл-газ, обусловленное, скорее всего, дефицитом азота в следствии его затрудненной диффузии сквозь уже образовавшиеся слои нитрида титана.

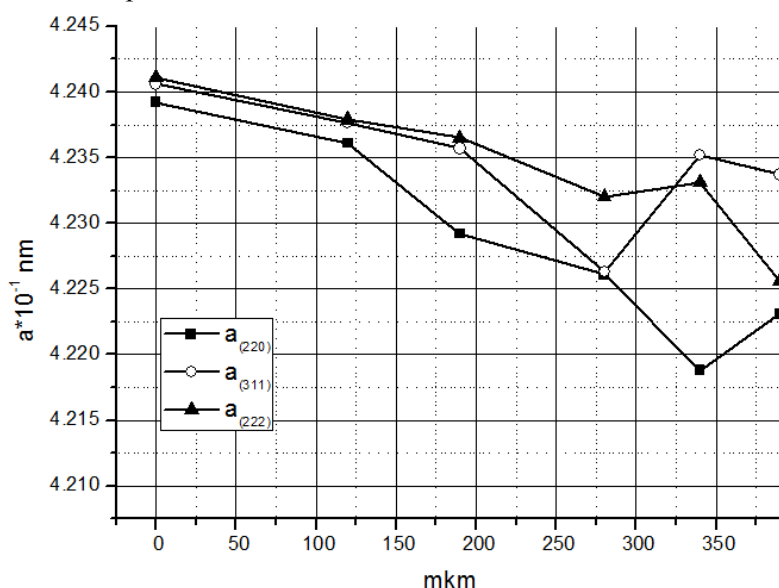


Рис.1 Изменение параметров решетки нитрида титана по глубине, для разных рефлексов.

Для измерения остаточных напряжений использовали оригинальную рентгеновскую методику [2], которая по сравнению со стандартным методом « $\sin^2\psi$ » дает возможность избежать ошибок в измерении параметров решетки, связанных с концентрационной неоднородностью азота в образовавшемся нитриде титана. Рассчитанные значения остаточных напряжений приведены на рис. 2.

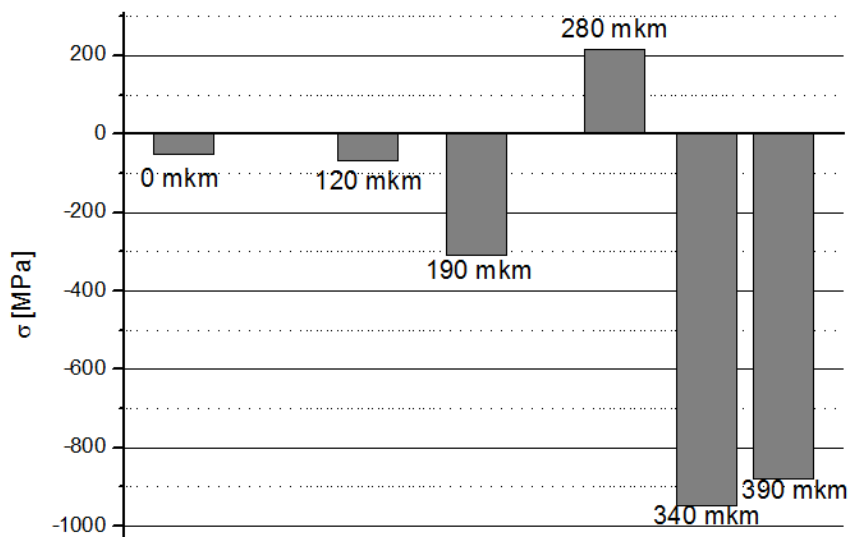


Рис. 2 Распределение остаточных напряжений по глубине

Максимальное значение остаточных напряжений соответствует слою предшествующему появлению трещин рис. 2.

**Выводы:**

- Различие в параметрах подсчитанных по различным рефлексам объясняется наличием остаточных напряжений.
- Остаточные напряжения могут служить показателем возникновения трещин.

1. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслав Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 4, С.492-499.

2. С.Я. Бецофен, В.В. Плихунов, А.А. Ашмарин. Рентгеновская методика оценки остаточных напряжений после формообразующей дробеструйной обработки. Металлы, 2008, №2, 64-74

**СТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ  $Al_2O_3$ , ПОЛУЧАЕМОЙ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ РАСПЫЛЕНИИ**

**Васильев С.А.**

*Россия, ИМЕТ РАН, dissbox@yandex.ru*

Как известно, метод плазменного распыления позволяет получать низкотемпературные модификации оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью, используемые для многочисленных типов катализаторов. Однако, для целенаправленного получения и применения новых материалов на его основе необходимы исчерпывающие сведения о их структуре. Исследования фазового состава и структуры различных модификаций оксида алюминия, полученного методом плазменного распыления проводились ранее, однако, число таких публикаций невелико [1, 2, 3], а также новые данные по полиморфизму оксида алюминия и конструктивному решению метода плазменного распыления, позволяют еще раз обратиться к вопросу исследования структуры и фазового состава покрытий оксида алюминия, получаемых данным методом.

Покрытие из  $\alpha-Al_2O_3$  толщиной  $\sim 0,5$ мм наносили с помощью универсальной плазменной установки УПУ-3Д, оснащенной стандартным промышленным дуговым плазматроном ПП – 25. Исследование структуры покрытий выполнено по результатам съемки на рентгеновском дифрактометре Ultima IV в  $CuK_{\alpha}$  – излучении с плоским графитовым монохроматором на первичном пучке. В качестве регистрирующего устройства использовали скоростной детектор “D/teX”. Фазовый анализ был проведен с помощью программного комплекса PDXL. Для уточнения атомно-структурных параметров использовали программный комплекс Jana 2006.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, покрытие содержало  $\eta-Al_2O_3$  в качестве основной фазы, а также малое количество  $\alpha-Al_2O_3$  и незначительное количество нитрида алюминия. На дифрактограмме покрытия, представленной на рис.1, видно сильное размытие рефлекса (202), в тоже время рефлекс второго порядка (404) размыт значительно слабее. При этом рефлекс (222) имеет достаточно совершенную форму.

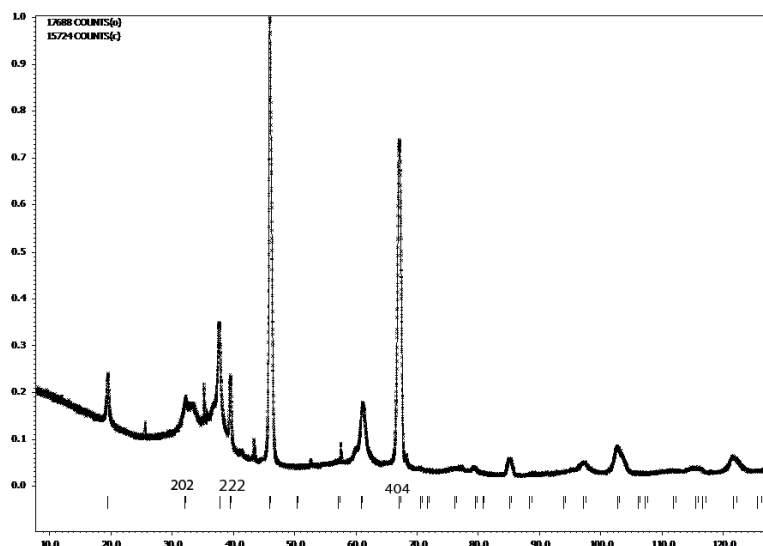


Рис. 1. Дифрактограмма покрытия, полученного плазменным напылением

Уточнение структуры выполнено для модели шпинели, основные параметры которой приведены в табл.1 в двухфазном приближении. В качестве второй фазы фигурировала  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , атомные параметры которой не уточняли.

На начальном этапе уточнения оптимизировали 38 параметров, описывающих рентгенодифракционный профиль. Первая итерация позволила уточнить общие для двух фаз параметры: фон, положение нулевой точки, коэффициент приведения к абсолютной шкале. Параметры функции Псевдо-Фойгта, описывающей форму дифракционных пиков на начальном этапе уточнялись совместно для фазы  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а затем, при уточнении атомных параметров, для каждой из фаз использовалась индивидуальная функция профиля. Затем проведено уточнение координат атомов Al1, Al3, Al4, после этого уточнялись координаты атомов кислорода и далее коэффициенты занятости позиций алюминия и тепловые поправки всех атомов. Коэффициенты занятости позиций атомов кислорода не уточнялись. Полученные значения координат атомов близки тем, которые обычно приводятся для шпинельной модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Низкие значения фактора сходимости ( $R_{wp}=0,21$ ) обусловлены тем, что в данном уточнении не были адекватно аппроксимированы индивидуальные профили рефлексов с различными hkl и не учитывался вклад фазы AlN.

Таблица 1

Значения атомных параметров уточняемой модели

Элемент	Коэффициент заполнения	Координаты атомов
Al1	0.19	0.25 0.25 0.25
Al2	0.043	0.24 0 0
Al3	0.48	0.625 0.625 0.625
Al4	0.29	0.125 0.125 0.125
O1	1	0.379 0.379 0.379



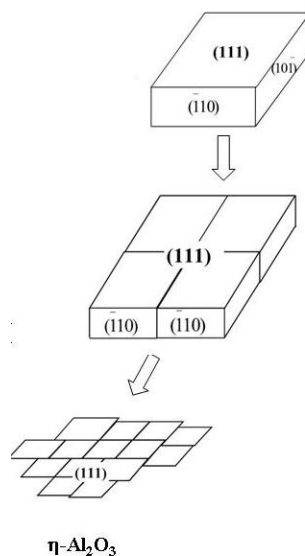


Рис.2. Доменная структура  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [4]

Необычный характер дифракционного спектра  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  так же, как и других низкотемпературных модификаций оксида алюминия, свидетельствует об их сложной микроструктуре. Согласно [4],  $\eta$ -,  $\gamma$ - и  $\chi$ - модификации оксида алюминия отличаются друг от друга кристаллографической формой доменных блоков которыми они образованы, способом их упаковки и типом дефектов упаковки, возникающими при образовании протяженной кристаллической структуры. Особенности формы дифракционных линий так же, как и результаты рентгенофазового анализа указывают на то, что в исследованных нами плазменных покрытиях синтезирована фаза  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В этой фазе планарные дефекты разделяют пространство решетки на минимальные объемы (домены) с внутренней структурой шпинельного типа, у которой наиболее развитая поверхность отвечает плоскостям типа (111). Доменная структура  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2) образуется путем стыковки первичных частиц когерентным образом. Вследствие этого формируются области когерентности в направлении [111] до 30-50 нм. В плоскости слоя (111) первичные частицы стыкуются когерентно с сохранением взаимной ориентации.

Автор благодарит научного руководителя проф. Шамрая В.Ф., консультантов с.н.с. Сиротинкина В.П. и проф. Калиту В.И.

1. Barry T.I., Bayliss R.K., Lay L.A. "Mixed oxides prepared with an induction plasma torch" Journal of materials science, 1968, v. 3, N 3, p. 229 – 238
2. McPerson R. "Formation of metastable phases in flame- and plasma-prepared alumina" Journal of materials science, 1973, v. 8, N 3, p. 851 - 858
3. Fargeot D., Mercurio D., Dauger A. "Structural characterization of alumina metastable phases in plasma sprayed deposits" Materials chemistry and physics, 1990, v.24, N 3, p.299-314
4. Sergey V. Tsybulya, Galina N. Kryukova. "Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polymorphs" PHYSICAL REVIEW B 77, 2008, p.13.

### ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{BiFeO}_3/3d\text{-M}$ (M- Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn)

**Вербенко И.А.**

*Россия, НИИ физики ЮФУ, ilich001@yandex.ru*

Одним из наиболее интенсивно изучаемых оксидных соединений кислородно-октаэдрического типа является феррит висмута,  $\text{BiFeO}_3$ . Огромный теоретический и практический интерес к  $\text{BiFeO}_3$  вызван сочетанием в нём сегнетоэлектрических и магнитных свойств в широком температурном интервале от 0 до  $\sim 640$  К. В связи с известными технологическими трудностями получения и применения мультиферроиков на основе  $\text{BiFeO}_3$  [1], представляется актуальным исследовать влияние на процессы фазообразования в указанных материалах оксидных соединений 3d-металлов: Cr, Mn, Co, Ni, Cu и Zn.

Ионы переходных 3d-металлов благодаря промежуточной степени окисления, реализуемой в оксидных соединениях при твердофазном синтезе, обладают собственным магнитным моментом, способствующим нарушению антиферромагнитного упорядочения и формированию ферромагнитных фаз, что может спровоцировать разрушение пространственно-спиновой модуляции, препятствующей, по мнению ряда авторов, реализации высоких магнитоэлектрических свойств в  $\text{BiFeO}_3$ . Близость ионных радиусов и электронного строения железа в составе феррита висмута и вводимых модификаторов, кроме того, должно способствовать расширению интервала образования непрерывных твёрдых растворов. Высокая стереохимическая активность некоторых из перечисленных ионов (Ni, Co, Cu) и богатые валентные возможности могут благоприятствовать формированию смешанных оксидных соединений, образующих изоляционные слои в межкристаллитных прослойках и, за счёт этого, приводить к снижению электропроводности керамик.

В качестве объектов настоящего исследования были выбраны материалы, полученные путём модифицирования феррита висмута 5 масс. % оксидных соединений указанных элементов. Модификаторы вводили на этапе формирования исходной шихты. Все образцы получены твердофазным методом из оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  квалификации не ниже «ч.д.а.». Температуры и время выдержек на этапах синтеза и спекания подбирали на серии проб с промежуточным контролем фазового состава реагентов и продуктов реакций при помощи рентгенофазового анализа. Температуры синтеза подбирались в интервале  $T_{1,2} = (750 \div 850)^\circ\text{C}$ , времена выдержек  $\tau_1 = 10$  ч.,  $\tau_2 = (2 \div 5)$  ч. Температуры и времена выдержек при спекании выбирали в интервале  $T_{\text{сп.}} = (800 \div 950)^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{сп.}} = (1 \div 2)$  ч.

Анализ полученных результатов позволил установить следующее. При введении всех использованных в работе модификаторов содержание примесей резко снижается в интервале температур синтеза  $(780 \div 800)^\circ\text{C}$ , и вновь возрастает при увеличении  $T \geq 800^\circ\text{C}$ . При дальнейшем увеличении  $T$  ( $T=830^\circ\text{C}$ ) введение ряда модификаторов ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$ ) вновь приводит к уменьшению содержания примесей, особенно стремительно при этом уменьшается содержание примеси, обогащённой висмутом ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ). Наблюдаемое, вероятно, может свидетельствовать о внедрении при  $T \geq 800^\circ\text{C}$  этих элементов в В-подрешётку структуры  $\text{BiFeO}_3$ . Обращает на себя внимание тот факт, что при модифицировании  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  общее содержание примесей существенно выше и при увеличении температуры до  $T \geq 830^\circ\text{C}$  количество примесных фаз возрастает. Наблюдаемое, очевидно, говорит о невыхождении этих катионов в структуру  $\text{BiFeO}_3$ . Наиболее существенно количество примесей возрастает при введении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , что, вероятно свидетельствует о существенном (отрицательном) влиянии избыточных катионов хрома как на кинетику, так и на термодинамику процесса. Оптимизированные температуры синтеза и относительные интенсивности рентгеновских максимумов ( $i/i_0$ ), соответствующих содержанию примесных фаз, представлены в табл. 1,2.

Таблица 1.

Результаты первого этапа синтеза керамик  $\text{BiFeO}_3 + 0,5\text{масс.}\% \text{MO}_x$

Состав модификатора	Оптимальные синтеза $T_1$ ( $^\circ\text{C}$ ) и $\tau_1$ (ч)	( $i/i_0$ )
0,5масс.% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	810 - 10	100% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , 60% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0,5масс.% $\text{MnO}_2$	830 - 10	3% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , 6% ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )
0,5масс.% $\text{CoO}$	790 - 10	6% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$
0,5масс.% $\text{NiO}$	810 - 10	7% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$
0,5масс.% $\text{CuO}$	790 - 10	10% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , 15% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,
0,5масс.% $\text{ZnO}$	790 - 10	6% ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

Результаты второго этапа синтеза керамик  $\text{BiFeO}_3 + 0,5 \text{ масс.}\% \text{MO}_x$ 

Состав модификатора	Оптимальные синтеза $T_1$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) и $\tau_1$ (ч)	( $i/i_0$ )
0,5масс.% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Не проводили	
0,5масс.% $\text{MnO}_2$	850 – 5ч	4% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , 5% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$
0,5масс.% $\text{CoO}$	830 – 5ч	8% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , 3% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0,5масс.% $\text{NiO}$	810 – 5ч	7% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , 3% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0,5масс.% $\text{CuO}$	800 – 5ч	21% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , 11% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$
0,5масс.% $\text{ZnO}$	790 – 2ч	9% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , 4% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0,5масс.% $\text{TiO}_2$	830 – 5ч	8% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , 4% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0,5масс.% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	840 – 5ч	10% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , 7% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$
0,5масс.% $\text{Li}_2\text{CO}_3$	800 – 5ч	20% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , 8% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0,5масс.% $\text{B}_2\text{O}_3$	810 – 5ч	30% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , 10% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

В табл. 3 представлены составы модификаторов, оптимизированные  $T_{\text{сп.}}$ , измеренные плотности и ( $i/i_0$ ).

Таблица 3

Результаты спекания керамик  $\text{BiFeO}_3 + 0,5 \text{ масс.}\% \text{MO}_x$ 

Состав модификатора	Оптимальная $T_{\text{сп.}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Измеренная плотность	( $i/i_0$ )
0,5 $\text{MnO}_2$	910	7,67	11% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , 6% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$
	920	7,80	13% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , следы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$
0,5 $\text{CoO}$	850	7,76	12% ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), 9% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0,5 $\text{NiO}$	850	7,92	9% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , 7% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0,5 $\text{ZnO}$	830	7,56	13% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , 9% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Анализ результатов спекания керамик на основе феррита висмута, модифицированных 3d-элементами, показывает, что с увеличением атомного номера в ряду 3d-металлов оптимальные  $T_{\text{сп.}}$  снижаются, что связано с термодинамической нестабильностью образующихся систем. В то же время, использование модификаторов позволяет существенно повысить по сравнению с немодифицированным ферритом висмута экспериментальные плотности при сохранении сходного примесного состава [1]. Отметим также, что в случае использования  $\text{NiO}$  удаётся достичь существенно более высокой плотности при температуре, меньшей, чем необходима для спекания немодифицированного  $\text{BiFeO}_3$ , что может быть связано с активизацией массопереноса вследствие высокой стереохимической активности  $\text{Ni}^{2+}$  [2].

Анализ результатов исследования показывает, что наиболее эффективными модификаторами являются  $\text{MnO}_2$  и  $\text{NiO}$ . При оптимизации свойств материалов на основе феррита висмута требуется подбор модификаторов, учитывающий необходимость минимизации температур и кратностей обжигов, что обусловлено низкой термической устойчивостью образующихся продуктов.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю – Резниченко Ларисе Андреевне и сотрудникам отдела активных материалов – Шилкиной Лидии Александровне, Тельновой Людмиле Сергеевне, Сорокун Татьяне Николаевне за неоценимую помощь в проведении этой работы.

#### Список литературы.

1. Разумовская О.Н., Вербенко И.А., Андришин К.П., Павелко А.А., Резниченко Л.А. Оптимизация процессов синтеза и спекания феррита висмута и его твёрдых растворов с ферритами редкоземельных элементов. // Сб. мат. VII Межд. науч.-тех. конф. INTERMATIC – 2009. М. 2009. С. 155-160.
2. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Дудкина С.И. Аномальное поведение диэлектрической проницаемости в сегнетопьезоэлектрических материалах на основе ЦТС с участием  $\text{Ni(II)}$ - и  $\text{Cd(II)}$ -содержащих компонентов. // Сб. тр. Межд. науч.-практ. конф. Пьезотехника-99. 1999. Т.1. С. 109-123.

# ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГАЗОНАСЫЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАССИВНЫХ ТИТАНОВЫХ ПРЕФОРМ, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПОДХОДУ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Виноградов Д.Н.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. Байкова А.А., *d\_n\_vinogradov@mail.ru*

Проведён количественный спектральный анализ поверхности массивных титановых преформ. Выявлена динамика изменения элементного состава приповерхностных слоёв на границе металл-оксид.

Количественный спектральный анализ на примесные элементы поверхности окисленных титановых преформ проводили на установке LECO GDS 850A. Глубина исследуемого слоя составляла 20 мкм. Максимальное содержание анализируемых элементов в газонасыщенном слое образцов, синтезированных в течение 2, 4, 6, 7, 13, 20 и 55 суток представлено в таблице 1.

Согласно таблице 1 поверхностный слой окисленных при 875 °С массивных титановых преформ представляет собой твёрдый раствор внедрения азота, углерода и кислорода. Причём содержание азота в приповерхностных слоях образцов является наиболее значительным в сравнении с другими анализируемыми элементами. Количество азота достигает чрезвычайно высоких значений на протяжении первых анализируемых мкм на поверхности раздела металл-оксид. Содержание азота в описанном выше слое таково, что он не может находиться в состоянии устойчивого химического соединения или твёрдого раствора.

Таблица 1 - Результаты спектрального анализа на примесные элементы с наружной поверхности газонасыщенных слоёв у образцов, окисленных при 875 °С.

Температура испытания, °С	Продолжительность испытаний, суток	Химический состав газонасыщенного слоя, %		
		C <sub>(max)</sub>	O <sub>(max)</sub>	N <sub>(max)</sub>
875	2	0.3907	0.5565	9.874
875	4	0.5556	0.7559	44.65
875	6	0.3086	1.048	53.45
875	7	0.5522	0.4075	5.082
875	13	0.3737	1.037	58.37
875	20	0.5479	0.3174	15.67
875	55	2.688	2.508	59.23

Удовлетворительное объяснение порядка величины полученных экспериментальных данных было найдено в процессе микроскопического исследования структуры приповерхностного газонасыщенного слоя преформы на границе раздела металл-оксид. Выявленное высокое содержание азота и углерода может быть удовлетворительно объяснено появлением эффекта Френкеля: вследствие разности коэффициентов диффузии на границе двух твёрдых тел в слоях, близких к зоне контакта, могут образовываться поры, трещины и другие дефекты. Вполне вероятно, что внутреннее пространство данных пор может быть заполнено молекулами окислителя, в данном случае преимущественно азота. Внешний вид газонасыщенного слоя показан на примере образца выдержанного в печи 55 суток (рисунок 1). Причём количество пор максимально на границе раздела металл-оксид, что позволяет судить о правомерности правильности сделанного выше предположения относительно концентрации молекул окислителя, заполняющих пространство в сформированных дефектах исследуемой структуры.

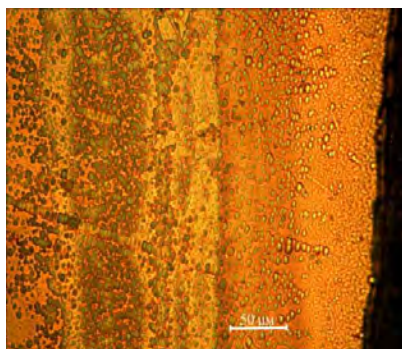


Рисунок 1- Газонасыщенный слой на примере образца, выдержанного в печи 55 суток.

Если представить экспериментальные данные, приведённые в Таблице 1, в графическом виде, становится очевидным периодичность накопления и уменьшения концентрации азота в приповерхностном газонасыщенном слое окисленной преформы (рисунок 2). Причём количество двух других анализируемых элементов, а именно кислорода и углерода остаётся практически неизменным на протяжении всего срока выдержки образцов в печи. Согласно экспериментальным значениям распределения указанных выше элементов на протяжении всего исследуемого слоя толщиной 20 мкм, становится очевидным накопление и последующее перераспределение азота по объёму преформы. Периодичность процесса накопления и последующего перераспределения элементов в объёме преформы составляет порядка 6-7 суток. Результатом этого процесса является образование в объёме образцов слоёв с преимущественным содержанием фаз нестехиометрического состава на основе азота. Причём степень стехиометрии уменьшается от поверхности к центру образца.

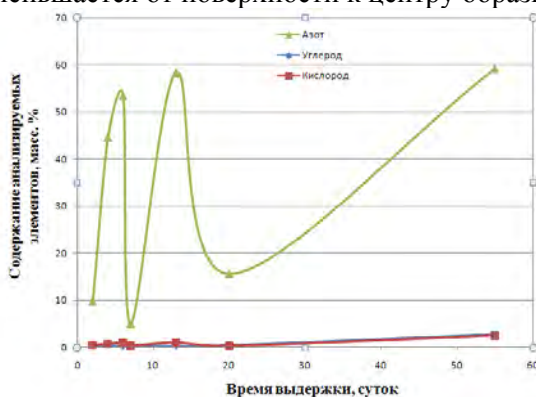


Рисунок 2- Зависимость содержания анализируемых элементов в газонасыщенном слое окисленных преформ, в зависимости от срока их выдержки в печи

Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что основной причиной обогащения преформы азотом является взаимодействие титана с азотом воздуха. Высокое содержание углерода в поверхностном слое металла может быть связано не только с термодинамически возможным накоплением, но и, вероятно, с взаимодействием титана с находящейся в воздухе двуокисью углерода.

Выражаю благодарность своему научному руководителю Солнцеву К.А., а также всему коллективу лаборатории №27.

## ОКИСЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ Витушкина О.Г.

*Россия, Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, e-mail: olchik4@yandex.ru*

В настоящее время многочисленные исследования направлены на создание керамических материалов с высокими эксплуатационными свойствами, а также на поиск областей по их применению. К числу перспективных материалов относится нитрид кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), обладающий высокой твердостью и механической прочностью, низкой теплопроводностью по сравнению с металлами и металлоподобными нитридами. Нитридкремниевые материалы являются перспективными для

изготовления режущего инструмента, поэтому одной из важнейших характеристик является стойкость к окислению.

В отечественных и зарубежных публикациях наиболее широко представлены результаты по изучению высокотемпературного окисления порошков нитрида кремния и керамики на его основе. Значительный интерес представляет изучение окисления материалов системы  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$ , поскольку они обладают высокой термостойкостью и стойкостью к высокотемпературному окислению. Следует отметить, что технология получения материалов системы  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$  методом горячего прессования или шликерного литья требует использования предварительно синтезированных порошков нитрида кремния и диоксида циркония, а также является достаточно энергоемкой.

В Отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и кислотного обогащения продуктов горения получена новая нитридно - оксидная композиция  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  с использованием ферросилиция (сплав «железо - кремний») и природного оксидного сырья Томской области [1,2]. В процессе СВС- получения композиционного порошка на основе системы  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$  образуется также оксинитрид кремния ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) за счет азотирования  $\text{SiO}_2$ , который образуется в результате диссоциации циркона. Свойства подобных композиционных порошков ранее не исследовались.

В настоящей работе представлены результаты изучения высокотемпературного окисления на воздухе композиционных керамических порошков на основе нитрида кремния.

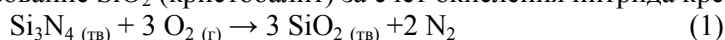
Для исследования процесса окисления на воздухе использовались следующие нитридкремниевые порошки (таблица 1). Поскольку порошки №1, №2 имеют сложный фазовый состав, для сравнения проводили процесс окисления порошка нитрида кремния, полученного аналогичным способом из ферросилиция без добавок.

Таблица 1 – Основные характеристики нитридкремниевых порошков

№ п/п	Фазовый состав	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
1	$\alpha, \beta\text{-Si}_3\text{N}_4, \text{ZrO}_2$ (М,Т), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , Fe, FeSi	2,0
2	$\alpha, \beta\text{-Si}_3\text{N}_4, \text{ZrO}_2$ (М,Т), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	2,0
3	$\alpha, \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	2,5
М – моноклинная модификация; Т – тетрагональная модификация		

Окисление порошков проводили в условиях изотермической выдержки в трубчатой печи сопротивления в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 800 до 1200°C с интервалом 100°C. Порошки насыпали в корундовые лодочки, помещали в предварительно нагретую до заданной температуры печь и выдерживали в течение 2 часов. После изотермической выдержки определяли изменение веса порошков (точность  $\pm 0,005$  г) и подвергали их рентгенофазовому анализу (РФА). РФА осуществляли на дифрактометре ДРОН – 2 с использованием *Co*-излучения. При расшифровке рентгенограмм использовали рентгеновскую базу данных JCPDS. Процесс окисления в неизотермических условиях изучался с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Программированный нагрев осуществляли в атмосфере воздуха до температуры 1500°C. Скорость нагрева составляла 15 град/мин. Прибор представляет собой совмещенный ТГА/ДСК/ДТА- анализатор, позволяющий одновременно регистрировать изменения массы образца и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла.

Исследования показали, что в условиях изотермической выдержки для образцов №2 и №3 начало процесса окисления с незначительным изменением веса наблюдается при температуре 800°C. При температуре более 1000°C процесс окисления активизируется. Процесс окисления образца №1 до температуры 900°C сопровождается увеличением массы, а в интервале 1000 - 1200°C уменьшением. По результатам РФА в порошке №2 и №3 при температуре окисления более 1000°C наблюдается образование  $\text{SiO}_2$  (кristобалит) за счет окисления нитрида кремния по реакции:



В процессе изотермического окисления (800 - 1250°C) в порошке №2 наблюдается переход тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$  в моноклинную (Т→М), о чем свидетельствует изменение интенсивностей рефлексов соответствующих модификаций. В продуктах окисления при 1100°C присутствуют рефлексы циркона ( $\text{ZrSiO}_4$ ), образующегося в результате взаимодействия  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ :



Согласно результатам неизотермического окисления с использованием метода ДСК/ДТА/ТГ-анализа на кривой ДСК порошка №2 наблюдается широкий эндотермический пик с максимумом при

температуре около 995°C, соответствующий переходу тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в моноклинную. В интервале температур 700 - 1000°C на кривой ТГ наблюдается незначительное увеличение веса, при температуре более 1000°C процесс окисления активизируется, сопровождающийся увеличением веса за счет образования твердого диоксида кремния по реакции 1.

В композиционном порошке №1, имеющем в составе железо и силицид железа, происходят следующие изменения фазового состава: при температуре окисления 800°C осуществляется T→M переход. Увеличение температуры окисления не влияет на изменение интенсивности рефлексов соответствующих модификаций. Рефлексы  $SiO_2$  присутствуют в продуктах окисления при 1000°C и выше. Образование  $ZrSiO_4$  наблюдается при температуре 1200°C. Установлено, что наличие силицида железа (FeSi) в композиционном порошке способствует удалению оксидных пленок  $SiO_2$ , образующихся при окислении  $\beta-Si_3N_4$ , активируя при этом испарение кремния и его монооксида ( $SiO_{(г)}$ ). При этом образование монооксида кремния сопровождается уменьшением массы образцов, что объясняет уменьшение веса порошка №1 при окислении в изотермических условиях.

Таким образом, установлено, что интенсивное окисление порошков осуществляется при температуре более 900°C за счет образования диоксида кремния ( $SiO_2$ ), независимо от температуры происходит переход тетрагональной модификации диоксида циркония в моноклинную. При температурах более 1000°C образуется циркон ( $ZrSiO_4$ ) вследствие взаимодействия  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ . Наличие силицида железа (FeSi) в композиционном порошке способствует удалению оксидных пленок  $SiO_2$ , образующихся при окислении  $\beta-Si_3N_4$ , активируя при этом испарение кремния и его монооксида ( $SiO_{(г)}$ ).

Список литературы

1. Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Голобоков Н.Н., Верещагин В.И. Фазовый состав продуктов азотирования ферросилиция с добавками цирконового концентрата // Стекло и керамика. – 2008. – №2. – С. 8-10.

2. Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Максимов Ю.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиции  $Si_3N_4 - ZrO_2$  с использованием ферросилиция и цирконового концентрата // Перспективные материалы. 2008. - №5. С. 79 – 84.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., ведущему научному сотруднику Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН Л.Н. Чухломиной.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 11-03-12110-офи-м).

## **ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КЕРАМИКИ** **Вохминцев К.В.**

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

Все возрастающие потребности в наноструктурированных материалах для микро- и оптоэлектроники требуют разработки новых экономически-эффективных способов получения полупродуктов. Нами разработан метод получения нано- и субнанопорошков, основанный на модифицированном золь-гель технике. Особенность данного метода заключается в использовании низкомолекулярных органических соединений для построения структуры золя и геля, что делает его экономически приемлемым для промышленной адаптации. Высокая реакционная способность используемых органических соединений позволяет на их основе получать широкий спектр оксидных наноматериалов.

В качестве золеобразователя нами был использован ацетилацетон (AcAc). В качестве стабилизаторов золя путем формирования двойного электрического слоя на поверхности его частиц нами были использованы гексаметилентетрамин (ГМТА) и моноэтаноламин (МЭА). Исходные величины отношений ГМТА/Металл и AcAc/Металл изменяли в интервале от 1 до 3. В Таблице 1 представлены средние размеры кристаллитов разработанных нано- и субнанопорошков.



Таблица 1. Результаты исследования порошков методом рентгеновской дифракции

Оксид металла	Средний размер кристаллита, Å
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	1100
$\text{CeO}_2$	80
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	410
$\text{Y}_2\text{O}_3$	60
$\text{ZnO}$	300
$\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_{2-\delta}$	80
$\text{Y}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_{2-\delta}$	60
$\text{ZrO}_2$	80

Установлено влияние условий синтеза на физико-химические свойства полученных порошков. Показано, что их фазовая чистота зависит от аниона используемой в качестве источника металла соли и температуры термообработки. Установлено, что текстура полученных частиц зависит от природы золеобразователя, стабилизатора золя и их мольного отношения.

Исследование синтезированных порошков  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  методом ПЭМ показало, что только самый низкодисперсный образец состоял из гранул с планарными гранями (Рис. 1а). Остальные образцы состояли из оплавленных частиц и массивов (Рис. 1б), причем по мере уменьшения среднего размера кристаллитов эффект усиливался (Рис. 1в). По-видимому, явление связано с размерным эффектом, который заключается в понижении температуры плавления частиц при переходе в наноразмерное состояние.

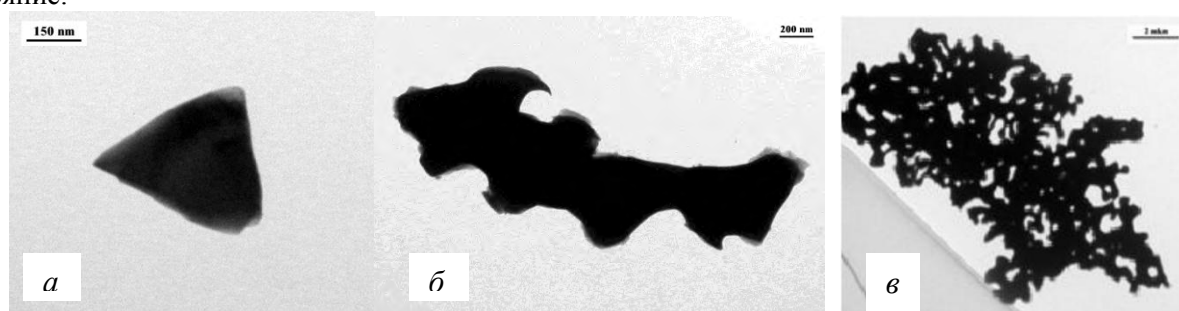


Рис 1. Микрофотографии (ПЭМ) частиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , полученных золь-гель методом.

Нами разработан оригинальный подход к созданию порошкообразного полупродукта для варисторной керамики на основе  $\text{ZnO}$ . Для обеспечения равномерного распределения допирующих оксидов, нами были получены наночастицы  $\text{ZnO}$  декорированные частицами  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$  с размером 2-6 нм (Рис. 2). Исследование полученных порошков методом ПЭМ показало, что равномерное распределение оксидов в порошке было достигнуто для всех предложенных составов, однако декорирование наночастиц оксида цинка произошло только в системах, содержащих оксид висмута.

По-видимому, наблюдаемый эффект связан с тем, что температура плавления наночастиц ниже температуры плавления объемного тела, и в ходе термообработки происходит оплавление поверхностных слоев наночастиц. Это приводит к образованию эвтектического расплава ниже соответствующей температуры. При охлаждении эвтектика «фиксирует» частицы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$  на поверхности частиц  $\text{ZnO}$ . Известно, что композиция  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  обладает наименьшей температурой плавления эвтектики из систем на основе  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$ , поэтому при отсутствии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , температуры термообработки ( $500^\circ\text{C}$ ) не достаточно для декорирования поверхности частиц  $\text{ZnO}$ .

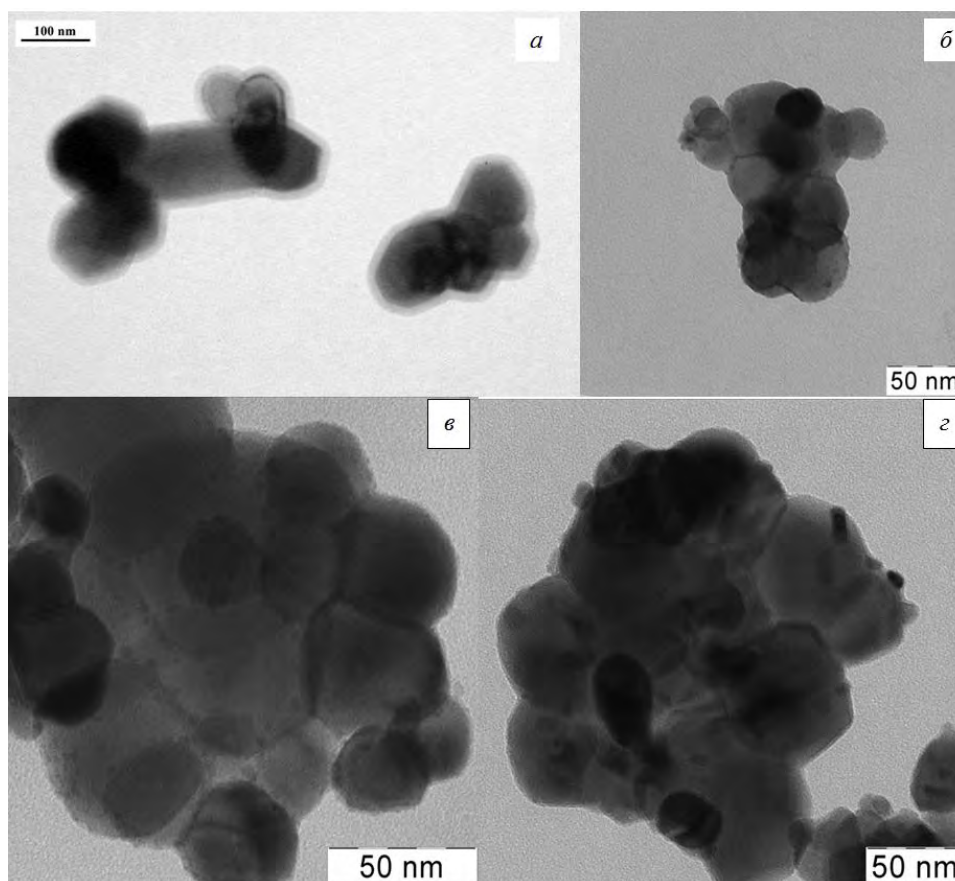


Рис. 2. Микрофотографии (ПЭМ) частиц ZnO (а), частиц ZnO, декорированных частицами  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (б), частиц ZnO, декорированных частицами  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и NiO (в) частиц ZnO, декорированных частицами NiO (г).

Таким образом, разработанный метод, позволяет получать в «мягких» условиях широкий спектр оксидных наноструктур, с использованием низкомолекулярных органических соединений. Использование этого метода позволит создать научную базу для получения высокотехнологичного сырья для производства керамических материалов нового поколения.

Автор выражает благодарность руководителям: Трусовой Е.А. и Белоусову В.В., а так же Шелехову Е.В., Абрамчуку С.С. и Писареву С.А. за проведение инструментального исследования полученных образцов.

## АГЛОМЕРАТЫ В НАНОПОРОШКАХ

Гасими М.С.

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

Одной из основных тенденций развития современной технологии керамических материалов является широкое использование порошков с субмикронным размером частиц. Применение порошков с частицами субмикронного размера позволяет существенно интенсифицировать процесс спекания, способствует получению материала с мелкозернистой структурой и улучшенными физико-механическими свойствами.

Порошковую систему из наночастиц не следует рассматривать как простую совокупность индивидуальных частиц. Вследствие высокой удельной поверхности а таких порошковых системах мельчайшие индивидуальные частицы собраны в хорошо сформированные, иногда прочно спекшиеся группы частиц, которые получили название агломератов (рис.1).

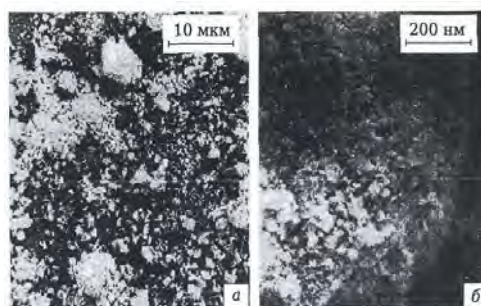


Рис.1. Агломераты в субмикронных порошках состава  $ZrO_2+3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ : а- совокупность агломератов в порошке при малом увеличении; б- структура отдельного агломерата.

Поровая структура компакта из агломерированных порошков крайне неоднородна. Наряду с мельчайшими порами между индивидуальными субмикронными порошковыми частицами (внутриагломератные) он содержит значительное число крупных высококоординированных межагломератных пор. Присутствие двух типов пор подтверждается характером распределения пор в компакте (рис.2).

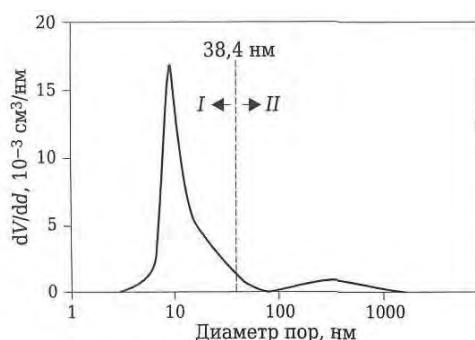


Рис.2. Дифференциальная функция распределения объема пор по размерам в компакте из ультрадисперсных агломерированных порошков  $ZrO_2(Y_2O_3)$ . Распределение получено методом ртутной порометрии.

В данной работе для отделения агломератов от индивидуальных частиц в ультрадисперсных порошках тетрагонального  $ZrO_2$  применяли центробежную седиментацию. Компакты из индивидуальных частиц достигали 99%-ной плотности уже при температуре  $1100^\circ C$ , тогда как из исходных агломерированных порошков не достигали полной плотности даже после спекания при  $1500^\circ C$ .

Влияние содержания агломератов в порошковой смеси влечет за собой закономерное уменьшение плотности как отпрессованных сырых компактов, так и спеченных (рис.3).

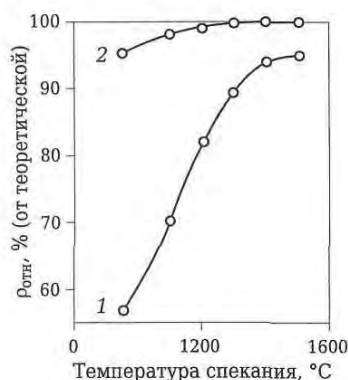


Рис.3. Относительная плотность материала из ультрадисперсных порошков  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в функции спекания: 1- исходные агломерированные порошки, 2- порошки после отделения агломератов.

При спекании порошкового компакта, сформированного из агломерированных ультрадисперсных частиц, поведение мелких внутриагломератных и крупных межагломератных пор имеет существенное различие. Это различие кардинальным образом сказывается на структуре

спеченного материала. На рис.4 показана типичная последовательность трансформации внутренней структуры при спекании порошковых компактов двух типов.

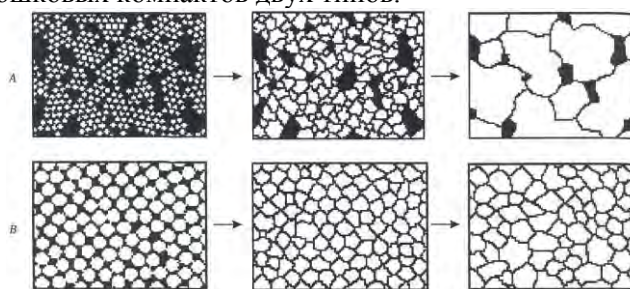


Рис.4. Структурные изменения в порошковой заготовке в процессе спекания: А-заготовка из ультрадисперсных агломерированных порошков, В-заготовка из более крупных неагломерированных порошков.

Как следствие в различии механизмов спекания кинетические кривые уплотнения компактов из ультрадисперсных агломерированных и крупных порошков имеют различный характер.

Приведенная выше информация указывает на актуальность развития технологических методов формования нанопорошков, обеспечивающих подавление негативных эффектов, обусловленных присутствием агломератов. Одним из наиболее распространенных методов повышения однородности упаковки в компактах из агломерированных ультрадисперсных порошков является применение технологии гидростатического прессования. После спекания без приложения давления (традиционный метод спекания) в структуре формовки сохраняется значительное содержание неспекшихся межагломератных пустот, а достигаемый уровень прочности материала остается низким. И только использование спекания под давлением приводит к реализации относительно однородной микроструктуры и соответственно к высокой прочности.

По нашему мнению, приведенная выше информация о влиянии неоднородности упаковки порошковых компактов из наночастиц, порождаемой присутствием в них агломератов, на свойства конечного продукта, актуальна и заслуживает пристального внимания практических технологов. Она может быть полезна в работе с ультрадисперсными порошками как на стадии подготовки сырья, так и при разработке прогрессивных технологий формования изделий.

Благодарность выражается научному руководителю д.т.н., Колмакову А.Г., лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов (№10) ИМЕТ РАН.

## СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ СИСТЕМЫ Fe-Ti-H-V<sub>4</sub>C, ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

Гончарук Д.А.

Украина, Институт Проблем Материаловедения НАН Украины, zoneipm@gmail.com, gbag@rambler.ru

Методами порошковой металлургии получены композиции системы Fe-Ti-H-C, являющиеся технологичным сырьем для производства порошковых износостойких материалов, в частности карбидосталей. В работе показано влияние количества водорода (источником которого является гидрид титана) на процессы фазо- и структурообразования при синтезе карбида титана из уплотненных порошковых смесей Fe-Ti-TiH<sub>2</sub>-V<sub>4</sub>C.

Брикетируемые порошковые смеси состава 20 мас.% Fe-64 мас.% [Ti-TiH<sub>2</sub>]-16 мас.% V<sub>4</sub>C, где: [Ti-TiH<sub>2</sub>] – представляет собой компонент смеси с изменяющимся соотношением Ti:TiH<sub>2</sub>=10:0; 9:1; ... 1:9; 0:10. Такой подход позволяет довольно точно, с заданным шагом, варировать содержанием водорода в смеси не прибегая к сложной аппаратной части эксперимента. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов проводили путем высокочастотного индукционного нагрева брикетов помещенных в стальной реактор, в среде тока аргона,[1].

Полученные спеки существенно изменяют свои размеры и форму, превращаясь в металло-керамическую пену. Степень вспенивания зависит от количества водорода в исходном брикете и объема газовых продуктов экзотермических реакций синтеза (Рис. 1).

Металлографические исследования шлифов, при помощи программного комплекса АМИС [2], показали, что размер частиц карбидов и боридов титана находится в диапазоне 4,0-5,5 мкм. В



структуре псевдосплава выявлена аккомодация зерен тугоплавких фаз, без исчезновения металлической прослойки между ними.

Как видно из Рис 2, средний расчетный размер частиц твердых фаз практически не изменяется от состава образцов, а та небольшая разница в размерах между составами  $Ti:TiH_2=0:10$  и  $Ti:TiH_2=10:0$  обусловлена по всей видимости эффектом водородного наклепа титана выделяющегося при распаде гидрида титана [3] из-за разницы удельных объемов, приходящихся на атом титана в решетке гидрида титана в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазе титана, результатом чего является образование дополнительных дефектов кристаллической структуры. При нагреве шихты в среде инертного газа его давление препятствует выходу водорода, поэтому распад гидрида титана затягивается до более высоких температур. Протяжность температурного интервала распада зависит от скорости нагрева, а ее повышение до 20-30 град/мин. в среде защитного газа приводит к столь быстрому прохождению  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода в титане, что образовавшаяся  $\beta$ -фаза стабилизирует не успевающий выделиться водород из решетки титана, так как водородная емкость  $\beta$ -титана выше, чем у  $\alpha$  модификации [4]. Высвобожденный в результате такого процесса титана более активен в химическом плане чем титан введенный в исходную порошковую смесь, что приводит к более активному образованию и росту карбидных и боридных частиц в псевдосплаве. Также следует отметить тот факт, что выделяющийся водород является активным восстановителем оксидов на поверхности частиц порошка, тем самым дополнительно усиливая процессы образования керамических фаз титана и железа [3, 5], что на прямую зависит от количества выделяющегося водорода и полноту протекания реакций восстановления окислов.

ДТА всех составов показал, что изменение количество водорода в составах не влияет на температуру начала реакции горения-синтеза, а лишь на температура горения системы (Рис. 3).

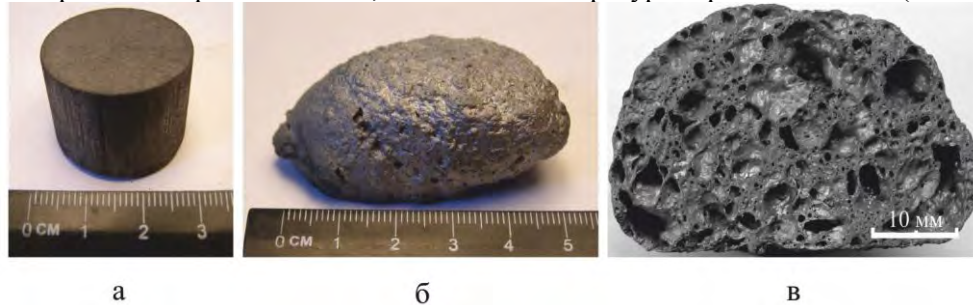


Рис. 1 – Внешний вид образцов до (а) и после (б) синтеза, макроструктура спека (в)

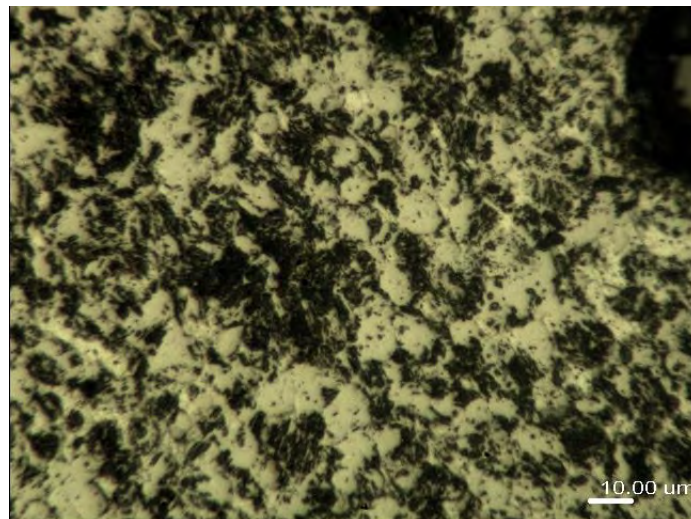


Рис. 2 – Микроструктура композита Fe-Ti-TiH<sub>2</sub>-C, при соотношении Ti:TiH<sub>2</sub> = 3:7.

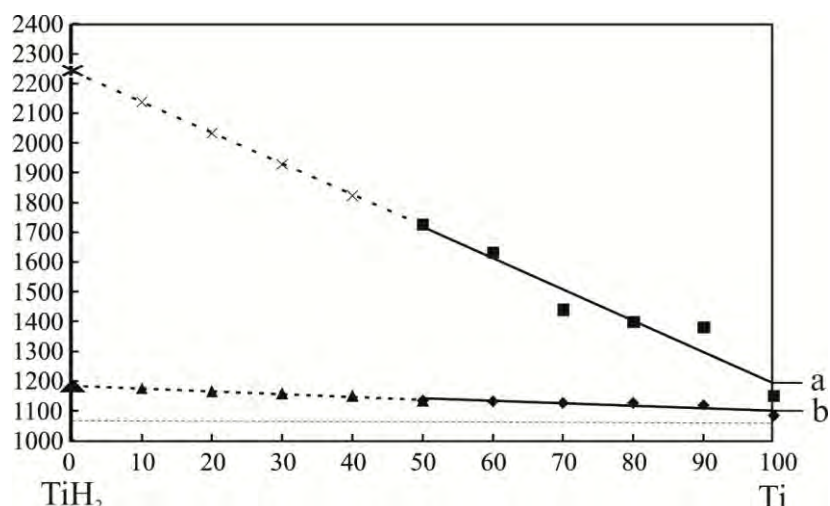


Рис. 3 –Зависимость температуры «поджига» (b) и достигаемой температуры горения-синтеза (a) брикета от относительного содержания гидрида титана в смеси (пунктиром показаны экстраполированные участки кривых)

Уставлено, что композит состоит из частиц  $TiB_2$ ,  $TiC_{0,91-0,95}$  и металлической связки на основе  $FeTi$ . Содержание кислорода в конечном продукте составляет 0,6 %.

Выражается благодарность д.т.н. Баглюку Г.А. за квалифицированную научную помощь при выполнении работы.

1. А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. - М: Машиностроение-1, 2007.- 471 с.
2. Программа автоматизации микроструктурного анализа материалов. А.И. Хоменко, Е.В. Хоменко Порошковая металлургия 2007 №1/2 С122-127
3. Гальцов В.А., Тимофеев Н.М., Магикана И.Ю. Явление водородофазного наклепа в гидридообразующих металлах и сплавах//Докл. Ан СССР.-1977.- 235.№5.-С. 1060-1063
4. О.М. Ивасишин, А.Н. Демидик, Д.Г. Саввакин Использование гидрида титана для синтеза алюминидов титана из порошковых материалов Порошковая металлургия 1999 №9/10 63-70
5. Н.А. Галактионова Водород в металлах.-М.: Металлургия, 1967. – 303 с.

## МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ TDF – PZT

Григорьев Е.С.

Россия, Воронежский государственный технический университет, grigoryev\_eu@mail.ru

В работе было изучено влияние толщины ферромагнитного слоя на магнитоэлектрический (МЭ) эффект в двухслойных композитах  $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68} - Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$  (TDF – PZT) при напряжённости подмагничивающего поля 720 Э на частотах продольного электромеханического резонанса 51,5 – 97,5 кГц. Для МЭ измерений использовались композиты, содержащие плоскопараллельные пластины ферромагнетика TDF толщиной  $d$ , равной 0,3 мм; 0,6 мм; 0,9 мм; 1,2 мм; 1,5 мм; 1,6 мм; 1,7 мм; 1,8 мм; 2,1 мм и пьезокерамики PZT толщиной 0,3 мм. Размеры пластин: TDF – 6 x 6 мм, PZT – 8 x 6 мм.

Максимальный МЭ эффект наблюдается при перпендикулярной ориентации поляризации в пьезопластине PZT относительно магнитных полей (постоянного и переменного), т.е. при  $\delta = 90^\circ$  (рис. 1). В связи с этим в работе изучен поперечный МЭ эффект.

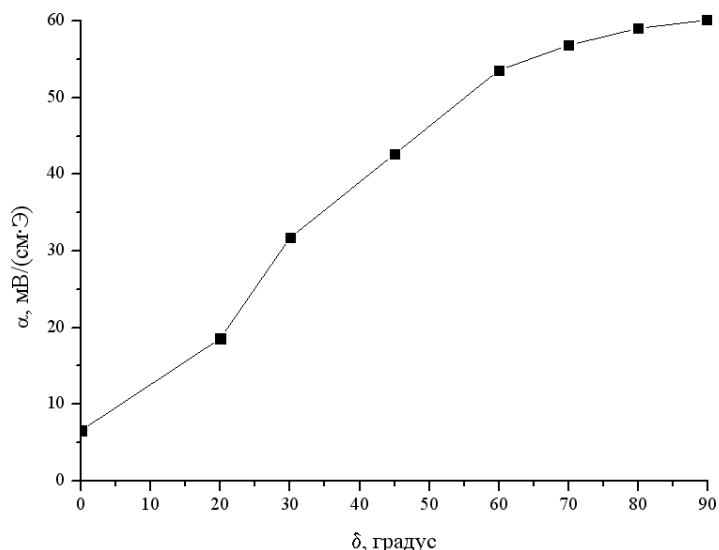


Рис. 1. Зависимость МЭ коэффициента по напряжению  $\alpha$  от угла  $\delta$  для композита 0,6 TDF – 0,3 PZT на частоте продольного резонанса образца 54,7 кГц.

Зависимость поперечного МЭ коэффициента по напряжению  $\alpha_{31}$  для композита TDF – PZT с толщиной ферромагнитного слоя 0,6 мм и толщиной пьезоэлемента 0,3 мм (далее 0,6 TDF – 0,3 PZT) в интервале температур 77 – 500 К представлена на рис. 2. Ход кривой  $\alpha_{31}(T)$  качественно совпадает с видом температурной зависимости коэффициента магнитострикции TDF [1], следовательно, можно предположить, что обнаруженный пик  $\alpha_{31}(T)$  при 253,2 К связан с особенностями композиционного материала. При циклическом нагреве-охлаждении композитного образца 0,6 TDF – 0,3 PZT в диапазоне температур 77 – 300 К пик на зависимости  $\alpha_{31}(T)$  не исчезал (рис. 3). Это обстоятельство подтверждает предположение о том, что природа пика связана с особенностями композита, и исключает связь природы пика с образованием во время низкотемпературных измерений конденсата на поверхности образца.

Поскольку аномальное поведение  $\alpha_{31}$  для композита 0,6 TDF – 0,3 PZT наблюдалось при температурах ниже комнатной, а также учитывая тот факт, что при нагреве происходит деполяризация пьезоэлектрической пластины, измерения МЭ отклика для остальных композиционных образцов проводились в интервале температур от 77 К до комнатной температуры (рис. 2). Как следует из рис. 2, пик  $\alpha_{31}(T)$  при 253,2 К наблюдается для всех изученных составов, а величина  $\alpha_{31}$  в зависимости от толщины слоя ферромагнетика  $d$  проходит через пик, приходящийся на состав 1,6 TDF – 0,3 PZT (вставка на рис. 2). Величина  $\alpha_{31}$  в пике имеет значение 149,8 мВ/(см·Э).

Полученные результаты обсуждаются с учётом современных представлений о МЭ взаимодействии.



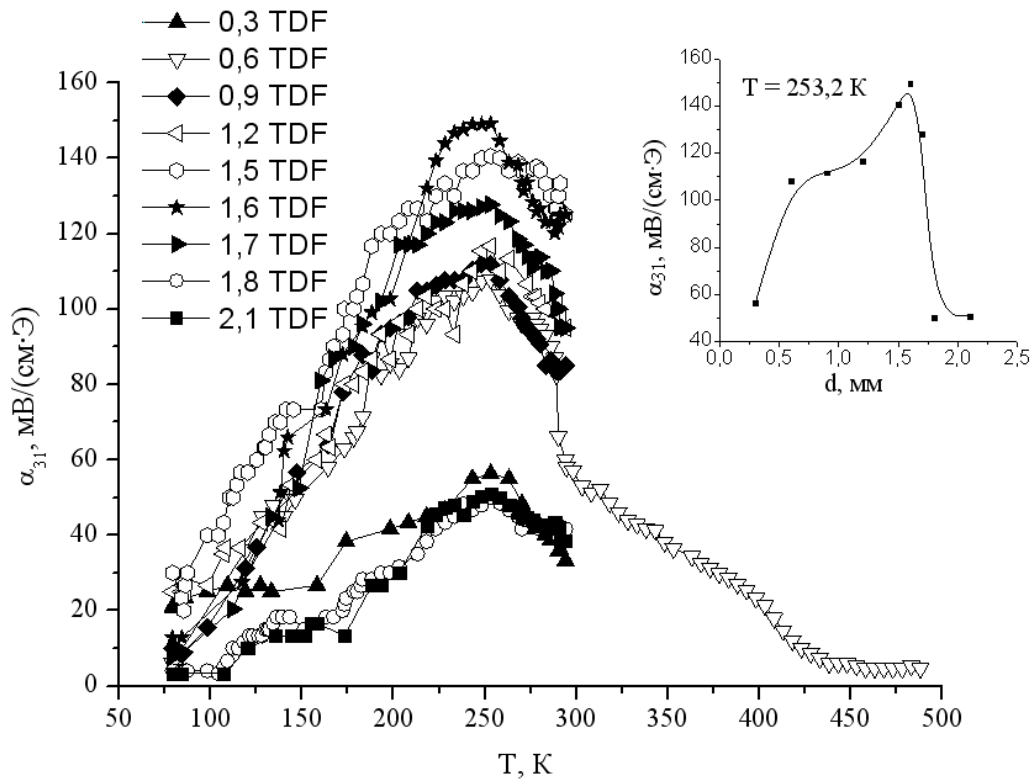


Рис. 2. Температурные зависимости  $\alpha_{31}$  для двухслойных композитов TDF – PZT с разными толщинами ферромагнитного слоя  $d$ .

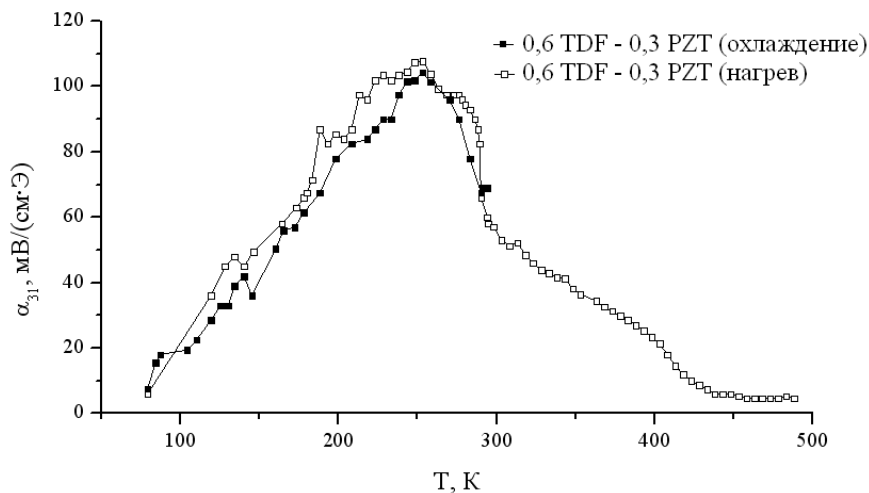


Рис. 3. Температурная зависимость  $\alpha_{31}$  для 0,6 TDF – 0,3 PZT при охлаждении и нагреве образца.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Калгину Александру Владимировичу, д.ф.-м.н., проф. Калинину Юрию Егоровичу и д.ф.-м.н., проф. Гридневу Станиславу Александровичу за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Список литературы:

1. Влияние гидрирования на магнитные и магнитоупругие свойства соединений  $Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe_2$  и  $Tb_{0,27}Dy_{0,73}Co_2$  с компенсированной анизотропией / Г.А. Политова, И.С. Терешина, С.А. Никитин, Т.Г. Соченкова, В.Н. Вербецкий, А.А. Саламова, М.В. Макарова // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 10. С. 1834 – 1838.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ $ZrW_2O_8$ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ

Дедова Е.С.

Россия, Институт физики прочности и материаловедения, [dedova@ff.tsu.ru](mailto:dedova@ff.tsu.ru), [kulkov@ms.tsc.ru](mailto:kulkov@ms.tsc.ru)

Тепловое расширение является основным физическим свойством материалов. Существует класс материалов, которые сжимаются при нагревании, т.е. имеют отрицательный коэффициент теплового расширения. Использование материалов с отрицательным КТР позволит получать композиционные материалы с регулируемым коэффициентом теплового расширения и улучшенными механическими свойствами. Среди таких материалов вольфрамат циркония,  $ZrW_2O_8$ , занимает особое место из-за большого изотропного коэффициента теплового расширения (КТР),  $\alpha = -9,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , в широком температурном интервале от  $-273$  до  $770$  °С [1]. Синтез  $ZrW_2O_8$  сопряжен с рядом трудностей – он является метастабильным при комнатной температуре и стабильным в узком температурном интервале от  $1110$  до  $1257$  °С [2]. Целью работы является синтез порошка вольфрамата циркония, изучение его структуры и свойств.

Образцы были получены методом твердофазной реакции между оксидами  $ZrO_2$  и  $WO_3$  в стехиометрическом соотношении 1:2 в соответствии с [2]. Порошки смешивались в барабанной мельнице в течение 24 часов. Синтез порошка вольфрамата циркония осуществлялся при температурах  $900$ ,  $1100$  °С с изотермической выдержкой 1 час на воздухе; при температурах  $1150$ ,  $1200$ ,  $1250$  °С с выдержкой 10 минут в среде азота. После синтеза и спекания порошки и образцы подвергались закалке, чтобы избежать разложения полученного вольфрамата циркония на составляющие оксиды  $ZrO_2$  и  $WO_3$ .

Исследования методом растровой электронной микроскопии исходной смеси порошков  $ZrO_2$  и  $WO_3$  после механической обработки в барабанной мельнице показали, что в порошке формируются агломераты, средний размер которых равен  $\langle d \rangle = 20,5$  мкм. Синтез при температуре  $900$  °С приводит к уменьшению среднего размера агломератов до  $7,6$  мкм. При температуре  $1100$  °С средний размер агломератов увеличивается до  $10,7$  мкм. Дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению среднего размера агломератов.

При температурах  $1150$  °С и выше в порошке формируются игловидные частицы наряду с агломератами. В порошке наблюдались как единичные, так и сросшиеся игловидные частицы. Средний продольный размер игловидных частиц варьируется от  $4,3$  мкм при температуре  $1150$  °С до  $8,5$  мкм при  $1200$  °С и  $5,4$  мкм при  $1250$  °С, а величина среднего поперечного размера не изменялась и составляла  $\approx 1$  мкм.

Рентгеноструктурный анализ показал, что при  $900$  °С в материале присутствуют рефлексы оксида циркония и оксида вольфрама. Формирование вольфрамата циркония начинается при температурах выше  $1100$  °С. Параметр решетки равен  $9,1745$  Å, что согласуется с литературными данными [2]. В материале также присутствуют дифракционные максимумы, соответствующие  $ZrO_2$  и  $WO_3$ .

Дилатометрические исследования материала, спеченного при температуре  $1100$  °С, проводились в температурном интервале от  $0$  до  $800$  °С. На рисунке 1 представлена зависимость относительного удлинения материала от температуры. На графике присутствуют две точки перегиба, соответствующих температурам  $120$  и  $620$  °С. График можно разделить на три участка. Коэффициент теплового расширения на первом участке равен  $\alpha_1 = 36,5 \cdot 10^{-6} C^{-1}$ . КТР на втором участке также имеет положительное значение и равен  $\alpha_2 = 9,8 \cdot 10^{-6} C^{-1}$ . Третий участок характеризуется отрицательным значением коэффициента теплового расширения,  $\alpha_3 = -45,9 \cdot 10^{-6} C^{-1}$ .

Таким образом, формирование  $ZrW_2O_8$  происходит при температурах выше  $1100$  °С. При температуре более  $1150$  °С в порошки образуются игловидные частицы. Параметр решетки хорошо согласуется с литературными данными. В температурном диапазоне от  $550$  до  $800$  °С материал имеет отрицательный коэффициент теплового расширения.

Научный руководитель работы - Кульков С.Н.

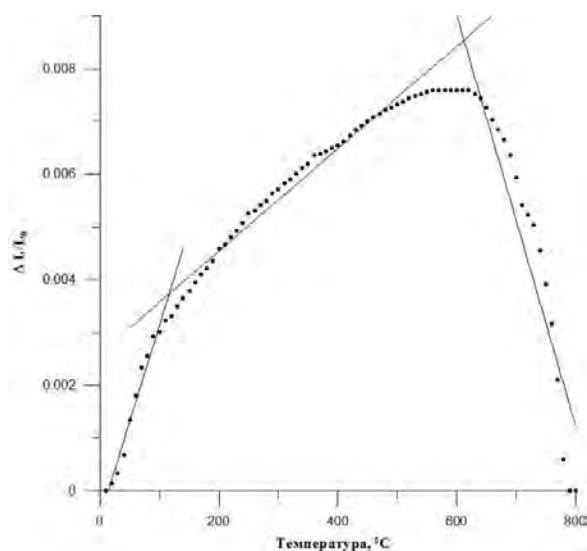


Рисунок 1 - Зависимость относительного удлинения материала от температуры

Литература:

1. T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt, A. W. Sleight, Science 272, 90 (1996)
2. L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, and B. Phillips. J. Am. Ceram. Soc., 50 211–5 (1967).

## ВЛИЯНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$ Донцова. О.С.

Россия, ФГБУН ИМЕТ РАН им. Байкова, d-olga-d@mail.ru

В настоящее время одной из актуальных научно-практических проблем является разработка материалов и технологий твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Основным элементом ТОТЭ является твердый электролит с нанесенными на его поверхность пористыми электродами. К твердому электролиту предъявляется ряд требований, таких как: высокая проводимость по ионам кислорода, отсутствие или низкая электронная проводимость, газоплотность, стабильность фазового состава и рабочих характеристик при рабочих температурах (800 – 1000 °C) в течение длительного времени, достаточная механическая прочность и пр. Всем этим требованиям удовлетворяет материал на основе кубического твердого раствора  $Y_2O_3$  (8 – 10 %мол.) в  $ZrO_2$  со структурой флюорита (YSZ – yttria stabilized zirconia). Высокие рабочие характеристики YSZ - удельная проводимость и прочность, достигаются при высокой относительной плотности спеченного материала (выше 93 – 95 %). Снижение температур спекания до высокой плотности порошков твердого электролита на основе  $ZrO_2$  – актуальная задача в рамках технологии ТОТЭ. По литературным данным [1] для снижения температуры спекания порошков YSZ в них вводят добавки переходных металлов – Co, Mn, Fe в количестве от 0,5 до 3 %мол. Наилучшие результаты получены при введении Co в количестве ~2 %мол.

В настоящей работе введение добавки Co в порошок YSZ производили через водные растворы ацетата кобальта -  $Co(CH_3CO_2)_2$ , который при нагреве в окислительной среде разлагался с образованием  $Co_3O_4$ , а при нагреве в нейтральной среде (Ar) – с образованием CoO. Содержание добавки Co составляло от 0,1 до 1 %масс. в пересчете на CoO. Порошок YSZ измельчали в растворе ацетата кобальта в полиэтиленовых барабанах шарами из частично стабилизированного  $ZrO_2$  в течение 30 часов, а затем выпаривали воду при температуре 65 °C. После проведения синтеза оксида кобальта при 450 °C на воздухе или в аргоне, порошок измельчали в этаноле в планетарной мельнице в барабанах из  $ZrO_2$ , шарами из того же материала при скорости вращения 500 об/мин в течение 6 мин. В качестве временной технологической связки в порошок вводили 2,5 %масс. поливинилбутирала. Измельченный порошок высушивали и прессовали на гидравлическом прессе в стальных прессформах при давлении от 200 до 400 МПа. Спекание отпрессованных заготовок производили на воздухе при температуре 1500 °C в течение 2 часов. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в керосине на аналитических весах с точностью до  $\pm 0,0001$  г.

Как видно из зависимости на рис.1, при низкой плотности отпрессованных заготовок (41 – 44 %), относительная плотность спеченных при 1500 °C образцов увеличивается с 87,2 до 91,5 % при

увеличении содержания  $\text{CoO}$  с 0 до 1 % масс., причем плотность образцов с  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ниже во всем диапазоне концентраций добавки.

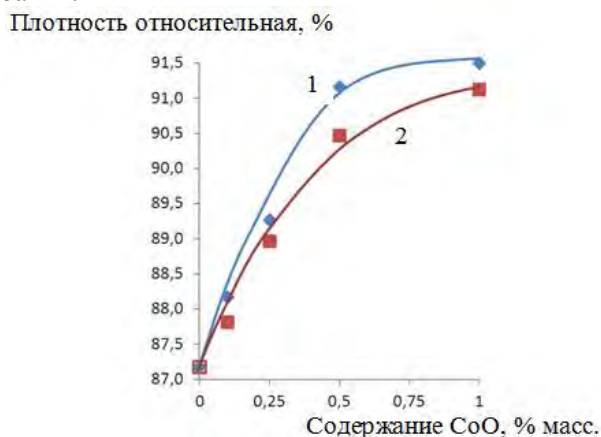


Рис. 1 Зависимость плотности спеченных образцов от содержания  $\text{CoO}$ .  
1 – образцы с  $\text{CoO}$ , 2 – образцы с  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

При увеличении давления прессования с 200 до 400 МПа, с увеличением плотности отпрессованных заготовок (рис. 2) с 44,3 до 52,5 % плотность спеченных образцов возрастает с 91,5 до 93,4 %.

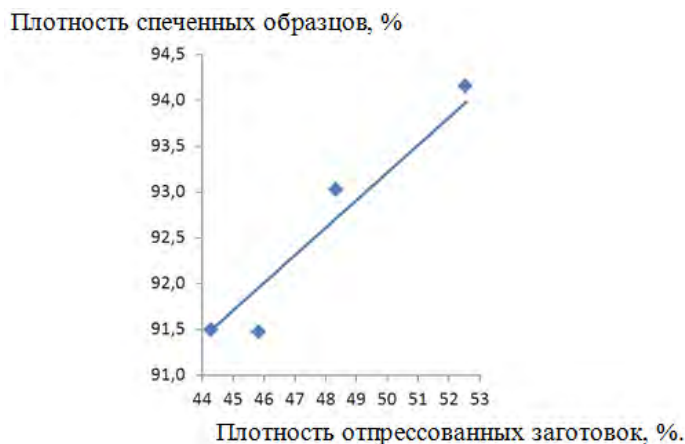


Рис. 2 Зависимость плотности спеченных при 1500 °С образцов, с содержанием  $\text{CoO}$  – 1 %масс. от плотности заготовок, отпрессованных при давлении от 200 до 400 МПа.

При высокой плотности отпрессованных заготовок (51 – 53 %), относительная плотность спеченных при 1500 °С образцов увеличивается до 91,5 – 94,2 %. При увеличении содержания  $\text{CoO}$  с 0,1 до 1 % масс. плотность образцов закономерно возрастает, но зависимость плотности от вида добавки ( $\text{CoO}$  или  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) не наблюдается.

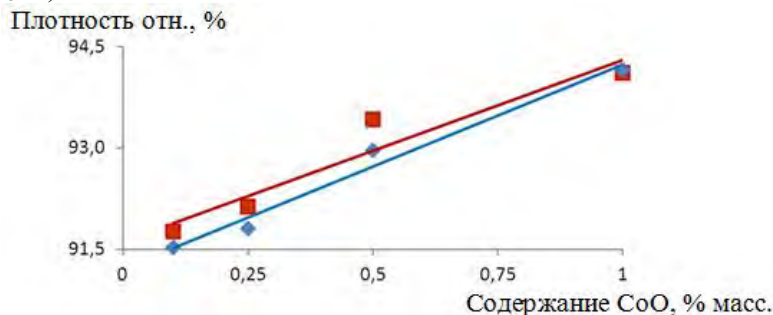


Рис. 3 Зависимость плотности спеченных образцов от содержания  $\text{CoO}$ .  
1 – образцы с  $\text{CoO}$ , 2 – образцы с  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Увеличение плотности спеченной при 1500 °С YSZ керамики с 5,27 г/см<sup>3</sup> (87,2 %) до 5,70 г/см<sup>3</sup> (94,2 %) добавкой 1 %масс.  $\text{CoO}$  позволяет прогнозировать увеличение ее рабочих характеристик при использовании в качестве твердого электролита в ТОТЭ.

Литература:

1. T. Dey, Atanu Dutta, A. Das Sharma and R.N. Basu. Low temperature sintering of zirconia electrolyte through transition metal ion addition / Proceeding of the International Conference of 8th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, 30 June-4 July 2008, pp. 1-9.

Автор выражает благодарность: Ситникову А.И., Тельновой Г.Б., Шворневой Л.И., Куцеву С.В.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКА Ni/NiO

Дулина И.А.

Украина, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, i\_risha@online.ua

**Введение** Последнее время, порошки никеля широко используются для изготовления электродов в многослойных керамических конденсаторах вместо дорогих порошков платины, палладия и серебра. Тенденция миниатюризации электронных приборов приводит к необходимости уменьшения размеров керамических конденсаторов с одновременным увеличением их емкости. Учитывая, что емкость керамического конденсатора может быть повышена за счет уменьшения толщины диэлектрических слоев и увеличения активной площади и количества электродов, разработка методики синтеза нанопорошка никеля является актуальной проблемой.

**Материалы и методы** В качестве исходного сырья для получения нанопорошков Ni/NiO, использовали аммиачный комплекс ацетата никеля, который получали путем растворения тетрагидрата ацетата никеля в водном растворе аммиака. Фазовый и химический состав продуктов разложения комплекса при разных температурах и времени отжига определяли методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Полноту разложения комплекса определяли при помощи ТГ, ДТГ и ДТА исследований.

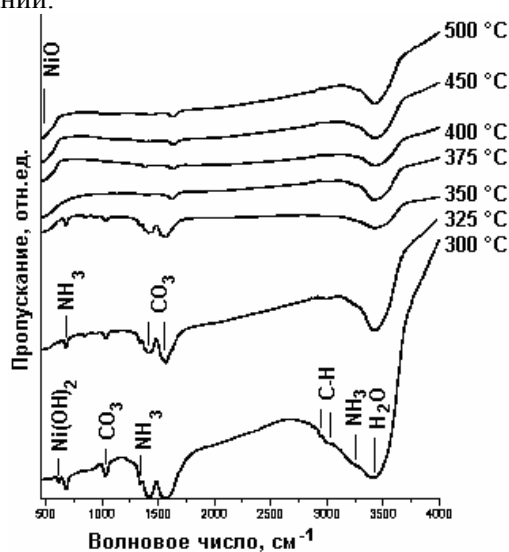


Рис. 1 - ИК-спектры продуктов разложения аммиаката ацетата никеля при разных температурах отжига

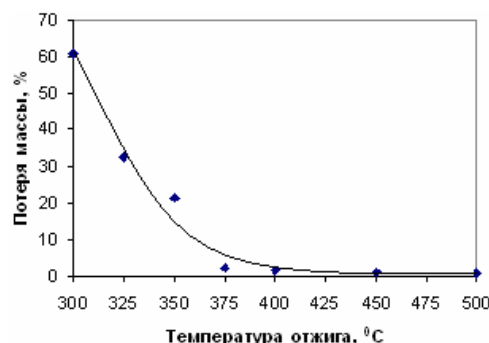


Рис. 2 - Зависимость потери массы продуктов разложения аммиаката ацетата никеля при нагреве до 650 °C от температуры отжига

**Результаты и обсуждение** Результаты ИК-спектроскопии и ТГ анализа продуктов разложения аммиачного комплекса ацетата никеля (рис.1, 2) показали, что полное разложение комплекса, при времени отжига 30 мин, происходит при температурах отжига более 375 °C, при этом поверхность порошка характеризуется наличием адсорбированных групп карбоната и воды. Фазовый состав порошка представляет собой смесь кристаллических фаз Ni/NiO. Соотношение фаз в продукте определяется температурой отжига, при чем максимальный выход металлического никеля наблюдается при 400 °C и составляет 50 – 60 мас. %. Увеличение температуры выше 400 °C приводит к увеличению содержания оксидной фазы и укрупнению частиц порошка.

Температура отжига 300 °C является недостаточной для образования фаз Ni/NiO, а продукт разложения представляет собой смесь аммиакатов гидроксида, карбоната и гидрокарбонатов никеля, при чем карбонатные и гидрокарбонатные соединения никеля существуют в виде аморфной фазы, а аммиакат гидроксида никеля образует кристаллическую фазу. При температурах отжига 325 – 350 °C происходит частичное разложение промежуточных гидроксидных, гидрокарбонатных

фаз с образованием металлического никеля и NiO, при этом, исходя из результатов ДТГ и ДТА исследований, промежуточная фаза аммиаката карбоната никеля не образовывается, что указывает на уменьшение общего количества карбонатных групп, которые образуются при окислении ацетатных ионов, с увеличением температуры отжига.

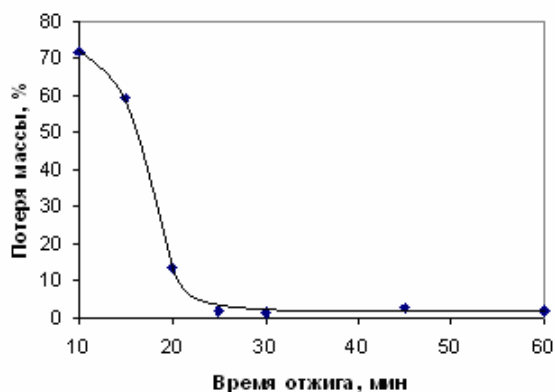


Рис. 3 - Зависимость потери массы продуктов разложения аммиаката ацетата никеля при нагреве до 650 °С от времени отжига (температура отжига 400 °С)

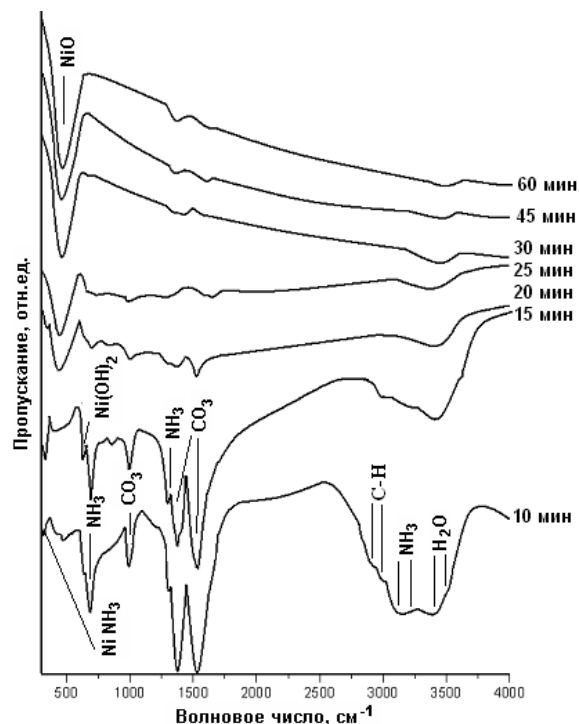


Рис. 4 - ИК-спектры продуктов разложения аммиаката ацетата никеля при температуре отжига 400 °С в зависимости от времени отжига

Результаты рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, ТГ, ДТА и ДТГ анализов позволяют сделать вывод, что разложение аммиаката гидроксида никеля может приводить к образованию, как металлической фазы, так и оксидной фазы, при чем увеличение температуры отжига способствует увеличению выхода Ni. В свою очередь, промежуточные карбонатные и гидроксокарбонатные фазы разлагаются с образованием исключительно NiO. Увеличение количества оксидной фазы при температурах отжига 450 – 500 °С вызвано ускорением процесса окисления Ni воздухом.

Исследование влияния времени отжига на полноту разложения и состав продуктов при температуре отжига 400 °С показали, что, исходя из потери массы и ИК-спектров продуктов, полное разложение комплекса происходит в течение 25 мин (рис. 3, 4). При этом, на начальной стадии разложения происходит удаление избытка воды и аммиака и частичное испарение уксусной кислоты, в результате чего образовывается смесь промежуточных фаз аммиакатов гидроксида, оксигидроксида, карбоната и гидроксокарбонатов никеля. Образование твердой фазы препятствует полному удалению остатка уксусной кислоты вплоть до практически полного разложения промежуточных соединений никеля. Окончательное доразложение промежуточных фаз и окисление остатков органических веществ происходит после 60 мин отжига и не сопровождается значительным изменением массы образца при нагреве до 650 °С.

### Выводы

1. Разложение аммиаката ацетата никеля происходит с образованием промежуточных фаз аммиакатов гидроксида, оксигидроксида, карбоната и гидроксокарбонатов никеля. Содержание промежуточных фаз определяется температурой отжига.
2. Образование металлического никеля может происходить только в случае разложения аммиакатов гидроксида и оксигидроксида, при чем увеличение температуры отжига способствует увеличению выхода Ni.
3. Оптимальной температурой отжига для получения нанопорошка Ni/NiO с содержанием металлической фазы 50 -60 мас.% является температура 400 °С.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность руководителю работы д.т.н., чл.-кор. НАН Украины Рагуле А.В. за консультации и помощь в работе, а Ключкову Л.А. за проведение рентгеновских измерений.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО СЕРЕБРА

**Евстратов Е.В.**

*Россия, ИМЕТ РАН, eev@imet.ac.ru*

Развитие методов получения высокопористых металлических материалов с заданными характеристиками открытой пористости является актуальной задачей. Формирование пористых металлических материалов проводят в основном методами порошковой металлургии. Целью данной работы являлось экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей и механизмов формирования структуры и высокой открытой пористости при прессовании и спекании серебряных порошков.

Прессование смесей порошка серебра с сахаром проводили в стальных пресс-формах методом одностороннего прессования при давлениях 400 – 600 МПа. Далее сахар вымывали в теплой воде и пористую прессовку спекали на воздухе.

Режим спекания: нагрев за 1 ч до 850 °С; выдержка при 850 °С в течение 3 ч; далее охлаждение с печью. После спекания получили чистый образец с металлическим блеском массой 6,57г. и диаметром 13,0 мм. Пористость составила 73,6%. Однако видно, что среднее значение плотности образца неоднородно по объёму образца. Есть зоны, где эта плотность существенно ниже. В местах, где пористость выше уже на прессовке происходило осыпание и на спечённом образце, эти места легко продавливаются при лёгком нажатии, а в др. местах материал гораздо прочнее. По-видимому, неоднородности плотности образовывались при засыпке порошка в матрицу перед прессованием.

Благодарю М.И. Алымова, А.Б. Анкудинова, В.С. Шустова за помощь в работе.

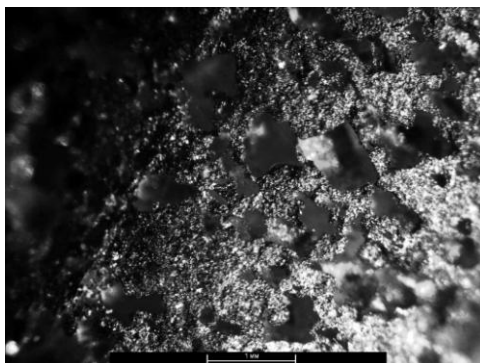


Рис. 1. Фотография структуры образца после спекания.

## ТЕХНОЛОГИЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ И СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРНЫХ ДЕМПФИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

**Жумадилова Ж.О.**

*Республика Казахстан, Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева,  
zhanar\_85@mail.ru*

В последнее время для деталей машин и механизмов, работающих в режиме циклического нагружения, все больше применяют материалы с высокой демпфирующей способностью; их использование становится одним из основных способов эффективного снижения вредных шумов и вибраций. Этому в значительной мере способствует прогресс в создании подобных материалов. Основным ограничением широкого использования указанных материалов с высокой демпфирующей способностью в промышленности является дороговизна некоторых материалов, их малый ассортимент, а также не всегда удовлетворяющий конструкторов комплекс и физико-экономические характеристики, в первую очередь прочностных. Наиболее, известными сплавами высокого демпфирования, нашедшими промышленное применение на практике, являются сплавы на основе железа, разработанные специалистами КазНТУ имени К.И.Сатпаева. Эти сплавы обеспечивают снижение шума и вибрации при соударениях на 3-9 дБА, что недостаточно для снижения шума. Кроме того, остается проблема повышения прочностных характеристик демпфирующих сплавов. До сих пор нет исследований, направленных на разработку новых демпфирующих материалов, использующих наноструктурные композиции.



Наноструктурные материалы начинают широко использовать в радиоэлектронике, металлостроении, машиностроении, однако отсутствуют сведения об их использовании при диссипации звуковой и вибрационной энергии.

Процесс получения покрытий (на примере синтеза многофункциональных покрытий на основе системы Ti-Al-N) для субстратов из ТС включал 7 основных этапов:

Предварительная очистка и мойка; загрузка пластин ТС в вакуумную камеру установку; предварительная (глубокая) откачка; ионная очистка поверхности пластин ТС; термическая активация рабочих поверхностей пластин ТС; синтез (осаждение) адгезионно-упрочняющего слоя; синтез износостойкого слоя.

Предварительная мойка и очистка необходимы для удаления с поверхности изделий поверхностных загрязнений, снижающих прочность адгезионной связи между покрытием и субстратом. Очистку производили в ультразвуковой ванне УЗК – 3,4 при использовании водной эмульсии препарата ТМС – 31 с концентрацией 60 г/л в течение не менее 20-25 минут. После завершения процесса очистки пластины перемещали в сушильный шкаф, где прогревали до температуры 40-50<sup>0</sup>С для устранения вероятности выпадения водного конденсата на поверхности пластин в момент их загрузки в камеру установки. Пластины загружали в специальные приспособления, обеспечивающие определенную пространственную ориентацию пластин относительно дуговых испарителей и источника ионов. При этом загрузку пластин осуществляли таким образом, чтобы исключить вероятность «затенения» их рабочих поверхностей относительно ионного потока в процессах ионной очистки, формирования адгезионно-упрочняющего подслоя и износостойкого слоя покрытия.

Предварительную откачку осуществляли с использованием форвакуумного насоса до значений давлений остаточного газа в камере  $\cong 1$  Па. После достижения давления 1 Па включали диффузионный насос и осуществляли откачку до величины остаточного газа в камере (вакуум) порядка  $\cong 10^{-3}$  Па. С учетом низкой электропроводности пластин, процесс их ионной очистки производили с использованием источника ионов типа «Поток-2». Для исключения вероятности формирования микродуг, которые могут служить причиной электроэрозии режущих кромок пластин в процессе ионной очистки исключили подачу на пластины рабочего напряжения смещения. Очистку производили в среде аргона при давлениях рабочего газа  $\cong 6 \cdot 10^2$  Па., длительность цикла ионной очистки составляла до 20 – 30 минут.

Для обеспечения высокой прочности адгезионной связи между рабочими поверхностями пластин и покрытием их прогревали до температур 600-700<sup>0</sup>С. Нагрев пластин производили в плазме несамостоятельного тлеющего (газового) разряда путем приложения к изделию небольшого (до 100 В) положительного потенциала, что исключало появление микродуг на рабочих поверхностях пластин. Термоактивацию рабочих поверхностей пластин осуществляли в среде аргона при рабочих давлениях порядка  $0,8 \div 1,5 \times 10^{-1}$  Па. Длительность термоактивирования пластин составляла в зависимости от степени загрязненности до 15 – 40 минут. Контроль температуры нагрева (термоактивации) производили при использовании оптического пирометра. Синтез адгезионно-упрочняющего подслоя и покрытия на рабочие поверхности пластин производили при использовании двух катодов Al и Ti (для вакуумно-дуговых установок с 3-мя испарителями). Для полного исключения появления катодных пятен на рабочих поверхностях пластин на начальной стадии процесса синтеза в течение 2 – 3 минут осаждение производили при величине напряжения смещения равного 0. Затем напряжение смещения следует увеличивать до 60 – 100 В. Длительность цикла синтеза покрытия определяется необходимостью получения толщины покрытия определенной величины и зависит от собственно напряжения смещения, тока дуги и давления реакционного газа (азота). На используемой вакуумно-дуговой установке толщину покрытия (Ti,Al)N  $\cong 3 - 4$  мкм достигали за 30 – 40 минут. Рентгеновские исследования. Фазовый состав оказался схожим у всех четырех серий образцов: нитрид титана, являющийся, скорее всего, сложным нитридом TiAlN, а также твердый раствор алюминия в  $\alpha$ -Ti. Кроме того, было определено, что в покрытиях присутствуют в очень малом количестве интерметаллиды Ti-Al (объемная доля в образце 3 - около 5 %, в образце 1 – около 1 %). В таблице 1 представлен фазовый состав полученных покрытий.

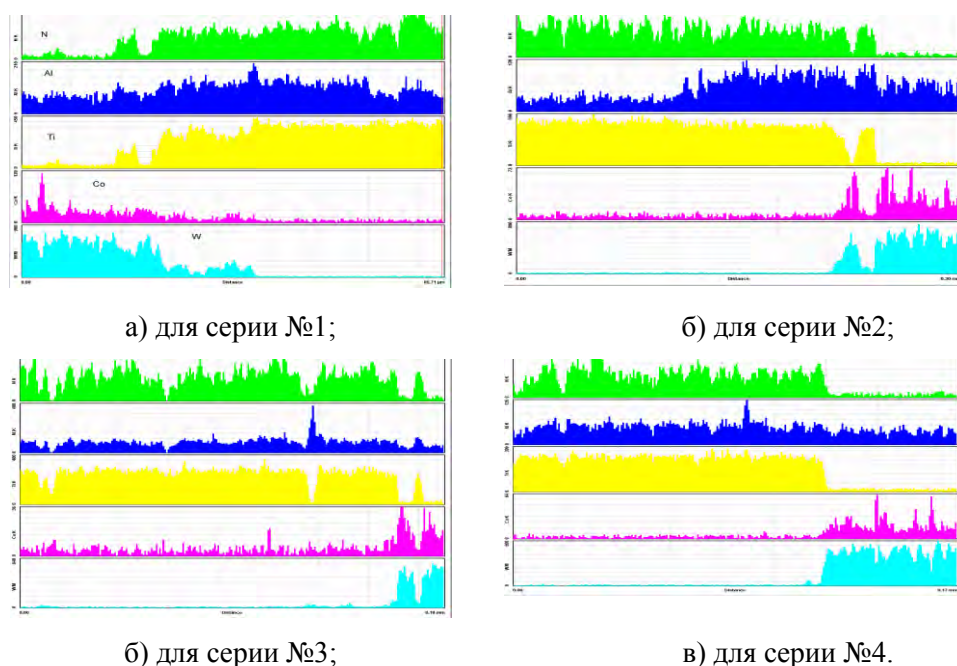


Рисунок 1 – Распределение элементов по толщине полученных покрытий

В таблице 2 приведены результаты определения механических свойств, адгезионной прочности, среднего размера блоков и коэффициента стойкости полученных покрытий.

Таблица 2 – Механические свойства, адгезионная прочность, средний размер блоков и коэффициент стойкости полученных покрытий

Номер серии	Размер блоков, Å	Доля упругой деформации, %	Твердость, HV	Адгезионная прочность, Н	Коэффициент стойкости
1	157	47,5	2700	71,2	3,0
2	267	42,1	2420	63,4	5,0
3	107	48,8	2800	35,4	1,3
4	152	47,5	2700	33,9	2,7

**Выражение благодарности.** Благодарю своим научным консультантам академику НАН РК, д.т.н., проф. Сулееву Досым Касымовичу и академику МАНЭБ, д.т.н., проф. КазНТУ имени К.И. Сатпаева Утепову Еркасыну Балапановичу.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНОЦЕРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ СМЕШАННЫХ ЗОЛЕЙ Загайнов И.В.

*Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, igorscience@gmail.com*

Медноцериевые системы хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов, способных очищать поток  $H_2$  от  $CH_4$  и  $CO$  путем избирательного окисления этих примесей до  $CO_2$  и  $H_2O$ . В последнее десятилетие большой интерес к этим системам проявляют также для ТОТЭ. Однако эта отрасль предъявляет высокие требования к морфологии используемых полупродуктов, главным из которых является высокая дисперсность и фазовая чистота предлагаемых композиций.

Традиционно медноцериевые системы получают или путем нанесения оксида меди (из раствора или золя) на  $SeO_2$  или совместным соосаждением. Также были получены медноцериевые композиты из смешанной микроэмульсии или по методу Пекини [1-3]. Известно, что продукты, полученные различными методами, имеют различные физико-химические характеристики: размер частиц, удельную поверхность, электронное состояние меди на диоксиде церия.

Поэтому нами был разработан метод получения, основанный на использовании модифицированной золь-гель техники с применением смешивания двух золь [4].

Сначала получали индивидуальные золи диоксида церия и оксида меди (исходными соединениями служили нитраты церия (III) и меди). Затем их смешивали и упаривали при

перемешивании до образования геля. Полученный гель сушили и прокаливали при температуре 500°C в течение 3 ч. Диметилноктиламин использовали в качестве стабилизатора зольей, а также ацетилацетон (AcAc) – в качестве стабилизатора-комплексообразователя, который применяли в одной из серии синтезов.

По данным РФА, все образцы представляли собой двухфазные системы, состоящие из  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CuO}$ . Количество каждой из фаз, по данным РФА, хорошо согласуется с количеством, взятым для синтеза (расхождение не более 2 относит. %).

Расчет среднего размера кристаллитов производили по уравнению Селякова-Шерера с учетом инструментального уширения линий по монокристаллу германия (рис. 1). Хорошо видно, что размер кристаллитов как  $\text{CeO}_2$ , так и  $\text{CuO}$  в зависимости от соотношения  $\text{Cu/Ce}$  ( $\text{Cu/Ce} \leq 0,5$ ) изменяется, при этом кривые проходят через экстремум. При дальнейшем увеличении содержания меди таких изменений не происходит, и размер остается практически постоянным, исключение наблюдалось только для кристаллитов  $\text{CeO}_2$ , полученного без использования AcAc. Также видно, что характер зависимости размера кристаллитов  $\text{CuO}$  в составе композиции практически не зависит от наличия AcAc в реакционной смеси. При этом кривая размеров кристаллитов как  $\text{CuO}$ , так и  $\text{CeO}_2$  практически всегда лежит выше в случае синтезов с использованием AcAc. По-видимому, ацетилацетон образует промежуточные комплексы с церием и медью.

Сравнение результатов исследования композита ( $\text{Cu/Ce}=0,2$ ) с помощью ПЭМ (рис. 2) и рентгеновской дифракции показывает, что они согласуются между собой: система состоит из кристаллитов с размером 6-12 нм, объединенных в сферические агрегаты диаметром 40-80 нм.

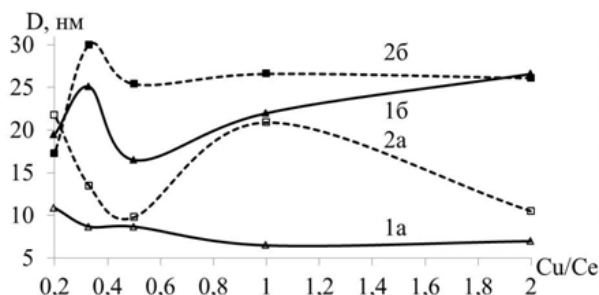


Рисунок 1. Зависимость размера кристаллитов (D) от мольного отношения  $\text{Cu/Ce}$ : 1 – для образцов, полученных с использованием AcAc, 2 – без использования AcAc; а –  $\text{CeO}_2$ , б –  $\text{CuO}$ .

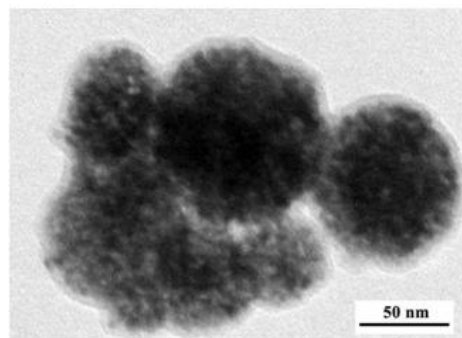


Рисунок 2. Микрофотография ПЭМ образца  $\text{Cu/Ce}=0,2$ , полученного с использованием AcAc.

На примере композитов, полученных с использованием AcAc, показано, что удельная поверхность уменьшается с увеличением содержания  $\text{CuO}$  (рис.3). По-видимому, основной вклад в формирование поверхности композиции вносит  $\text{CeO}_2$ . Отметим, что при величине мольного отношения  $\text{Cu/Ce} \leq 1$  изменения удельной поверхности незначительны. Все синтезированные системы являются мезопористыми с узким распределением пор по размеру в диапазоне 3-4 нм (рис. 4).

Таким образом, на основе модифицированного золь-гель метода разработан способ получения ультрадисперсных оксидных медноцериевых систем с различным мольным отношением  $\text{Cu/Ce}$ , который позволяет в ходе синтеза регулировать ее морфологические параметры.

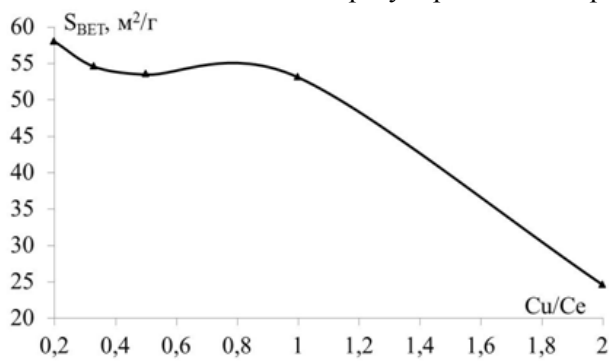


Рисунок 3. Зависимость удельной поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) от мольного отношения  $\text{Cu/Ce}$  для образцов, полученных с использованием AcAc.

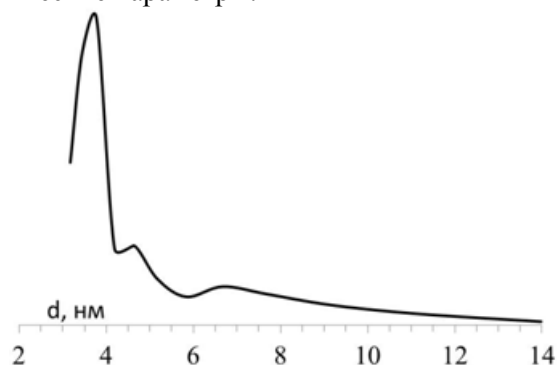


Рисунок 4. Распределение пор по размерам (d) для образца  $\text{Cu/Ce}=0,2$ , полученного с использованием AcAc.

Литература.

1. Martinez-Arias A. et.al. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts // *Catalysis Today* 143 (2009) 211-217.
2. Potemkin D.I. et.al. Copper-cerium oxide catalysts prepared by the Pechini method for CO removal from hydrogen-containing mixtures // *Kinetics and Catalysis* 51 (2010) 119-125.
3. Gurbani A. et.al. Comparative study of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by wet impregnation and deposition-precipitation // *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 547-553.
4. Загайнов И.В. и др. Наноструктурированные церий-содержащие катализаторы низкотемпературного окисления СО // *Успехи в химии и химической технологии* 9 (2010) 67-71.

Автор выражает благодарность научным руководителям Трусовой Е.А. и Белоусову В.В., а также Куцеву С.В. и Шелехову Е.В. за проведение инструментального анализа синтезированных объектов.

## МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ СЕРЕБРА ПОВЫШЕННОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ

Залетова И.А.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, irina-zaletova@yandex.ru*

Около четверти мирового потребления серебра идет на изготовление разрывных электроконтактов низковольтной аппаратуры для нужд электротехники. Часто их изготавливают методами порошковой металлургии, используя при этом грубые микронные порошки. Применение в шихтах порошков бимодального дисперсного состава, включающего нанодисперсию, должно повысить износостойкость контактных материалов, что в перспективе приведет к снижению потребления серебра.

В настоящее время разработан целый ряд методов, позволяющих получать наносеребро, с применением в качестве восстановителей и стабилизаторов: цитрата натрия («Цитратный метод»), борогидрида натрия, глюкозы, аскорбиновой кислоты, ацетальдегида (который образуется при разложении этиленгликоля) [1], глицерина [2] и других. Как правило, синтез проводится в водных средах с получением устойчивых золей. Однако недостатком существующих методов синтеза является невозможность достижения высоких концентраций наночастиц серебра в конечных растворах, что ограничивает количество производимого продукта. Поэтому важной научной проблемой, которой посвящена настоящая работа, является повышение производительности синтеза нанопорошков серебра. Предлагаемая технология, сочетающая принципы коллоидной химии на первой стадии и порошковой металлургии на второй стадии, позволяет синтезировать нанопорошок серебра пластинчатой формы. Метод заключается в синтезе наноразмерных металлоорганических прекурсоров серебра путем проведения химических реакций в растворах и получении устойчивых золей с повышенной концентрацией соединений серебра и их последующим низкотемпературным водородным восстановлением. Для сравнения был проведен синтез восстановлением традиционного оксидного прекурсора Ag<sub>2</sub>O, в результате которого получаются округлые частицы серебра микронного размера.

На первой стадии получают порошковые прекурсоры, для этого используют вариант цитратного метода Туркевича [3] с повышенными концентрациями исходных веществ. В качестве исходных компонентов применяют азотнокислое серебро (AgNO<sub>3</sub>) и натрий лимоннокислый 2-х водный (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) [4]. При получении прекурсоров готовят водные растворы нитрата серебра и цитрата натрия различных концентраций. В работе исследовалось влияние соотношения концентраций соли серебра и цитрата натрия, а также условий проведения синтеза. Золи прекурсоров были получены при мольных соотношениях AgNO<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O от 1:4 (0,25:1) [5] до 5:1. Время кипячения варьировалось от 0 до 60 минут. Применяли два способа введения цитрата: одномоментный и порционный. Установлено, что при мольных соотношениях нитрата серебра и цитрата натрия от 0,25 до 0,6; и времени кипячения не более 1-2-х минут при порционном введении раствора цитрата натрия получили нанопорошки серебра пластинчатой формы. По данным рентгенофазового анализа прекурсоры в основном состоят из органических соединений C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Ag<sub>3</sub>O<sub>7</sub> и C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>AgO<sub>2</sub>.

Вторая стадия процесса, газовое восстановление синтезированных прекурсоров, проводилось в трубчатой печи в водородо-азотной атмосфере (40% H<sub>2</sub> в газовой смеси) в кварцевой реторте. После восстановления в течение 30 минут при 160°C получают наноразмерные порошки серебра черного цвета. Свойства прекурсоров, подвергаемых восстановлению, существенным образом влияют на характеристики (дисперсность и форму частиц) восстановленных порошков серебра.

Порошки были исследованы методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. В полученных продуктах содержится более 99% серебра. Электронная микроскопия показала, что удается синтезировать нанопорошки, состоящие в основном из частиц пластинчатой формы (рис.1). Однако, к сожалению, получаемые порошки не обладают высокой степенью однородности – в массиве порошков есть зоны, в которых наблюдаются скопления частиц округлой формы со средним размером частиц около 80 нм (рис.2).

Был проведен синтез восстановлением традиционного оксидного прекурсора  $\text{Ag}_2\text{O}$ , полученного осаждением в растворах. Мольное соотношение  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  равно 1:1. При восстановлении применен вышеописанный термический и газовый режим без каких-либо изменений. Полученный порошок имеет серебряный цвет и состоит из припекшихся друг к другу округлых частиц микронного размера (рис.3).

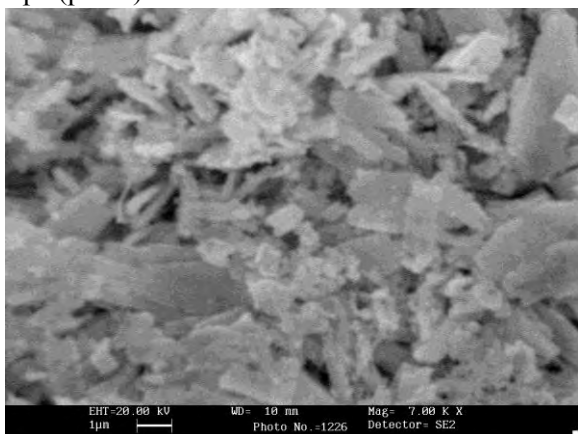


Рис.1. Частицы пластинчатой формы

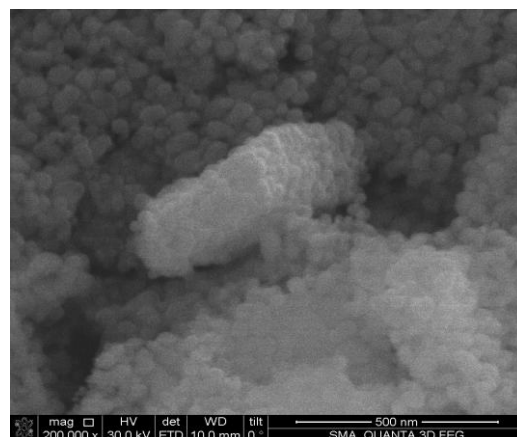


Рис. 2. Скопления частиц округлой формы

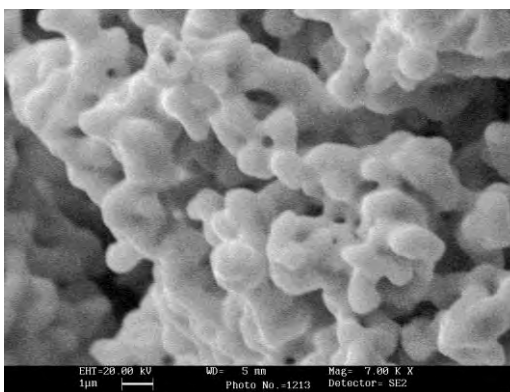


Рис.3. Спекшиеся микронные частицы

Таким образом, показано, что при химико-металлургическом водородном восстановлении возможно провести синтез наноструктурированного порошка серебра при использовании металлоорганического прекурсора. Разработанный метод допускает множество вариаций технологических параметров на каждой из двух стадий процесса и, по-видимому, в перспективе удастся получать нанопорошки серебра с заданными характеристиками и высокой степенью однородности. Также будут проводиться эксперименты с использованием в качестве восстановителя и стабилизатора (вместо цитрата натрия) глюкозы, аскорбиновой кислоты и других веществ.

С применением данного двух-стадийного метода повышается производительность известных на сегодняшний день методов синтеза.

Автор выражает благодарность Алымову М.И., Трегубовой И.В., Зеленскому В.А., Анкудинову А.Б. за помощь в организации и проведении работы.

#### Список литературы

1. On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent / Sara E. Skrabalak, Benjamin J. Wiley e.a. // NANO LETTERS.-2008.-Vol.8-No.7-2077-2081-May 12, 2008.

2. Preparation of Ultrafine Silver Powder Using Glycerol as Reducing Agent / Ekasit NISARATANAPORN, Kittiporn WONGSUWAN e.a. // Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.18 No.2 pp.1-5, 2008.

3. Turkevich J. Colloidal gold. Part I. Historical and preparative aspects morphology and structure // Gold Bull. - 1985. - V. 18. - P. 86-91.

4. A Simple Approach to the Synthesis of Hexagonal-Shaped Silver Nanoplates / G. Cynthia Jemima Swarnavalli, V. Joseph e.a. // Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials, Volume 2011, Article ID 825637, 5 pages, doi:10.1155/2011/825637.

5. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Крутяков Ю.А., Кудринский А.А. и др. // Успехи химии-77-(3)-2008.

## РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

**Зиновьева Е.Г.**

*Россия, ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», zinelgen@mail.ru*

Как известно, эпоксидные композиции получили широкое применение в промышленности и строительстве в качестве клеевых составов, герметиков, лакокрасочных материалов, связующих для изготовления армированных пластиков и наноккомпозитов. Поэтому проблема повышения качества изделий из эпоксидных композиций, а также снижение их стоимости является актуальной задачей. В данной работе нами были разработаны новые полифункциональные отвердители эпоксидных смол, выполняющие одновременно роль отвердителя (или катализатора отверждения), а также модификатора и антипирена.

Все исходные ингредиенты для синтеза полифункциональных отвердителей являются доступными промышленно выпускаемыми соединениями и имеют низкую себестоимость. Полифункциональные отвердители представляют собой комплексные соединения триалкилфосфатов с кислотами Льюиса. В качестве триалкилфосфатов применяли трибутилфосфат, три(2-хлорэтил)фосфат, три(2-хлорпропил)фосфат и трифенилфосфат, а в качестве кислот Льюиса кристаллогидраты солей (хлориды, йодиды, фториды, фосфаты и сульфаты) цинка, меди, железа, висмута, никеля, кобальта, ртути, хрома и лантана. Для полученных соединений определены основные физико-химические характеристики. Комплексные соединения, в состав которых входит в качестве лиганда трибутилфосфат являются жидкими соединениями, а в случае три(2-хлорэтил)фосфата и три(2-хлорпропил)фосфата – напротив очень вязкие жидкости. По-видимому, это объясняется дополнительным участием атомов хлора в образовании донорно-акцепторной связи в последних случаях.

Полученные продукты представляют собой вязкие жидкости от бесцветного до темно-зеленого цвета, растворимые в таких органических растворителях, как этиловый спирт, ацетон, хлороформ, четыреххлористый углерод и бензол. Наиболее быстро в реакции комплексообразования с триалкилфосфатами вступают кристаллогидраты хлоридов металлов, а медленнее всего реакции протекают с неорганическими фосфатами и сульфатами металлов I-VIII групп. Полученные комплексные соединения триалкилфосфатов с кристаллогидратами неорганических солей являются электронейтральными: величина удельной электропроводности для них колеблется в пределах от 0,024 до 0,617 мкСм/см. Строение синтезированных комплексных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК-, ЯМР<sup>31</sup>P-, ЯМР<sup>1</sup>H- и масс-спектроскопии.

На следующем этапе нами было изучено влияние синтезированных комплексных соединений триалкилфосфатов с кристаллогидратами неорганических солей на эксплуатационные свойства эпоксидных композиций. Композиции готовили следующим образом: на 100 масс.ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20 брали 80 масс. ч. изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида и 1-60 масс. ч. различных комплексных соединений. В качестве контрольного образца использовали состав без комплексного соединения. Отверждение проводили при температуре T=130<sup>0</sup>С, в течение 10 часов. Для полученных полимерных образцов были изучены физико-механические характеристики, выход трехмерного продукта, химическая стойкость, термо- и огнестойкость. Было установлено, что введение синтезированных комплексных соединений позволяет значительно повысить ударную вязкость. В частности, при применении 10 масс.ч. комплексного соединения бис[три(2-хлорэтил)фосфат]дихлоркобальта ударная вязкость повышается на 60%. Изучение огнестойкости методом «огневой трубы» показало, что все полученные эпоксидметаллофосфатные композиции при содержании комплексных соединений более 10 масс.ч., являются самозатухающими, т.е. выполняют роль антипиренов.

Таким образом, нами синтезированы и охарактеризованы новые ранее неизученные комплексные соединения триалкилфосфатов с кислотами Льюиса – кристаллогидратами неорганических солей металлов I-VIII групп. Установлено, что полученные соединения проявляют высокую отверждающую способность в реакциях полимерообразования оксирансодержащих соединений. Показана эффективность их практического применения в качестве соединений полифункционального действия, выполняющих одновременно роль соотвердителя, модификатора и антипирена, при получении эпоксиангидридных композиций. Разработанные соединения могут найти достойное применение в качестве связующих для получения армированных пластиков и клеевых составов.

Выражение благодарности: консультанту к.х.н., доц. Ефимову В.А.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕДНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Иванова М.А.

Россия, г. Екатеринбург, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
marysjaivanova@yandex.ru

Медная катанка является одной из основных составляющих в последующем производстве кабельной продукции, поэтому большое внимание уделяется ее качеству. По результатам испытаний на удлинение спирали считается, что медная катанка бельгийского производства является более «мягкой». В связи с этим был проведен сравнительный анализ катанки из меди марки M00 производства ЗАО СП «Катур-Инвест» и катанки немецкого производителя **Aurubis AG** г. Олен (Бельгия), полученных методом CONTIROD. В режиме горячей обработки давлением коэффициент вытяжки составляет 167, степень деформации (логарифмическая) равна 5,1, а накопленное относительное обжатие 99%.

Металлографический анализ образцов катанки показал различие в среднем размере зерна катанки и в размере частиц закиси меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Катанка бельгийского производства имеет больший размер зерна и размер частиц.

Методом ДОЭ был проведен анализ текстуры катанки двух производителей по сечению образцов, с учетом внешней системы координат полуфабрикатов. Текстуальный анализ показал практически идентичное текстурное состояние в обоих случаях (рисунок 1). После горячей обработки давлением текстура является слабовыраженной. При этом в центральной зоне катанки наблюдается слабовыраженная текстура  $\{110\}<112>$ , а в периферийной зоне – слабовыраженная двухкомпонентная аксиальная текстура  $<100>$  и  $<111>$ .

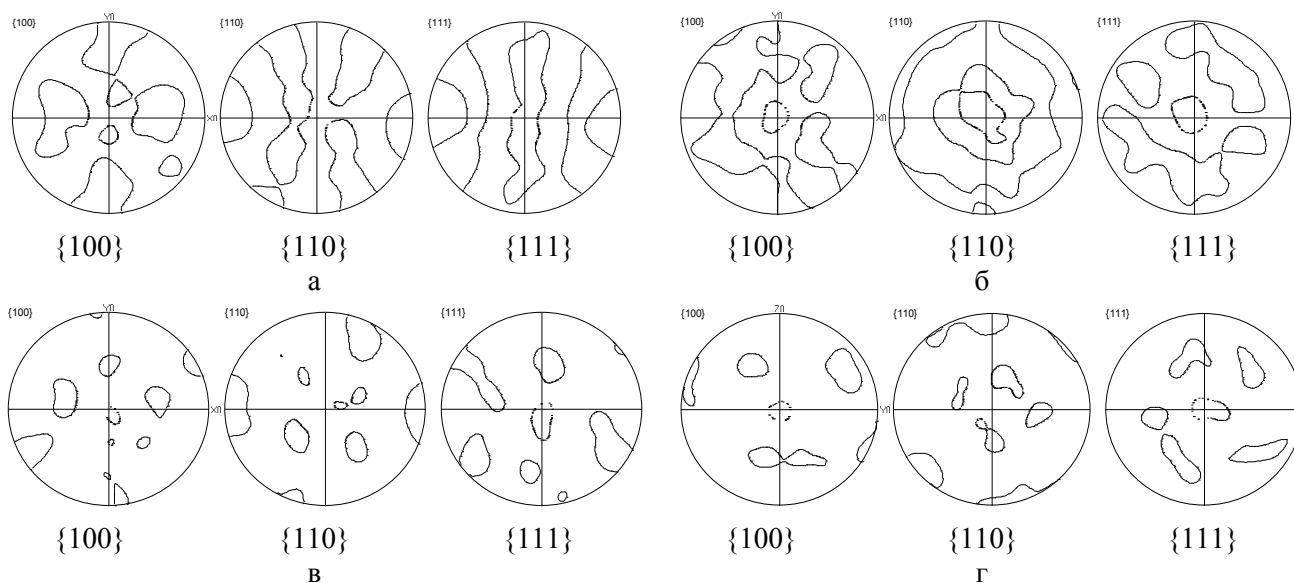


Рисунок 1 ПДФ катанки: а, б – производства ЗАО СП «Катур-Инвест»; в, г – бельгийского производства; а, в – в центральной зоне; б, г – в периферийной зоне

Можно предположить, что текстурное состояние катанки не оказывает особого влияния на характеристику «мягкости» и «жесткости» при испытаниях на удлинение спирали, по всей видимости большее влияние оказывают средний размер зерна и размер частиц закиси меди.



Автор выражает благодарность в подготовке материалов тезисов сотрудникам кафедры Термообработки и физики металлов УрФУ: доц., к.т.н. Демакову С.Л., доц. к.т.н. Илларионову А.Г., доц. к.т.н. Карабаналову М.С.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПЕКАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА WC-Co

Исаева Н.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, felix-2001@mail.ru

Уже долгие годы ученые бьются над задачей получения наноструктурного твердого сплава [1]. Такой интерес к данному сплаву обеспечивает его уникальные свойства по сравнению с традиционными твердыми сплавами. Было показано, что уменьшение размера карбидной составляющей в твердом сплаве приводит к резкому изменению физико-механических и эксплуатационных характеристик [2]. Но на сегодняшний день все еще остаются актуальными проблемы, связанные с получением наноструктурных твердых сплавов. Во-первых, это задача сохранения структуры мелкого зерна, так как существует проблема аномального роста карбидной фазы при спекании, во-вторых – это получение достаточно плотного материала.

### Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов были выбраны два порошка различного состава – WC-Co и WC-Co-VС. Карбид ванадия использовался в качестве ингибитора роста зерна.

Порошок карбида вольфрама со средним размером частиц 60 нм был получен плазмохимическим восстановлением с последующим низкотемпературным синтезом [3]. Кобальт наносился на поверхность нанопорошка карбида вольфрама осаждением его соли из раствора. Полученная смесь подвергалась размолу с твердосплавными шарами в течение 3 часов в спирте. После сушки и добавления связки ПЭГ смесь прессовалась в штабики с геометрическими размерами 28×7,8×9,5 мм.

Прессовки были помещены в графитовые контейнеры и засыпаны графитовой стружкой для предотвращения обезуглероживания образца во время жидкофазного спекания. Спекание образцов проводилось в вакуумной электропечи ВС-16-22-У производства ООО "Фирма"ВакЭТО" с нагревателями из углерод - углеродного композиционного материала.

Плотность образца измерялась гидростатическим методом. Поверхность образца подвергалась полировке для определения микротвердости по методу Викерса при нагрузке 2000 г. Микроструктура спеченных образцов твердого сплава изучалась на растровом электронном микроскопе.

### Обсуждение и результаты

Спекание образцов проводилось в интервале температур 1280-1480°C с интервалом 50°C в течение 1 часа по режиму изображенному на рис. 1. Наблюдалось повышение плотности образцов с увеличением температуры спекания.



Рис.1 Процесс двухстадийного спекания образцов твердого сплава

Было показано, что проведение дополнительной выдержки при 800°C также приводит к увеличению плотности образца. При такой низкой температуре еще не происходит увеличения размера частиц карбидной фазы и уменьшение геометрических размеров образцов.

Рентгенофазовый анализ показал присутствие небольшого количества фазы  $Co_3W_3C$  и  $Co_6W_6C$  в полученных образцах твердого сплава.

На рис. 2 показаны микрофотографии сплава WC-Co-VC и WC-Co соответственно, спеченного при одинаковых условиях. Видно, что даже небольшая добавка карбида ванадия (0,7 %масс) оказывает тормозящее воздействие на рост зерен карбидной фазы.

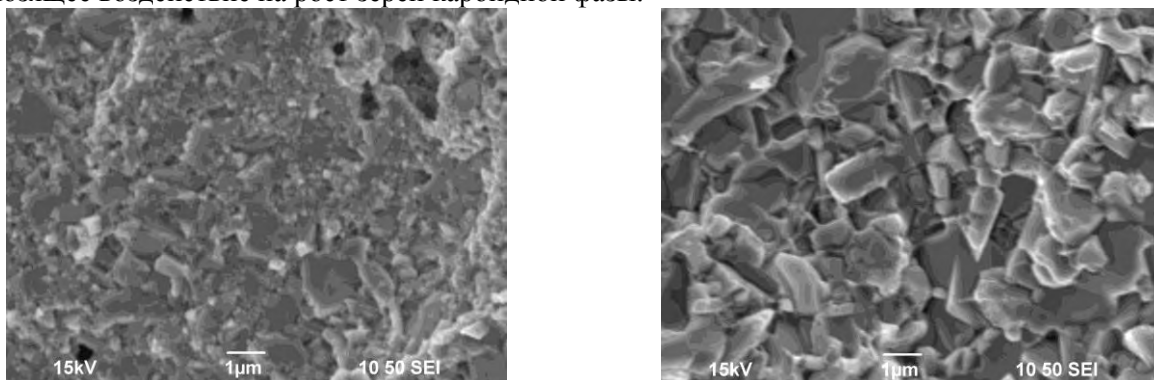


Рис.2 Микрофотографии изломов образцов WC-Co-VC и WC-Co соответственно

В таблице 1 представлены основные физико-механические свойства полученных образцов. Как видно, добавки карбида ванадия несколько снижают плотность образца твердого сплава, но повышают твердость материала.

Табл.1 Физико-механические свойства спеченных образцов твердого сплава.

Образец*	Сод-ние Co, %масс	Сод-ние VC, %масс	Плотность, г/см <sup>3</sup>	H <sub>v</sub> , ГПа	K <sub>1с</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>
WC-Co-VC	10	0,7	14,1	16.6 (±3%)	7.2
WC-Co	10	-	14,4	13.7 (±2%)	-

\*для образцов, спеченных при 1430°C, 1 ч

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Благовещенскому Ю.В., а также сотрудникам лаборатории №5 и №16 за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена при поддержке фонда ведущих научных школ РФ (грант НШ-854.2012.3) и гранта РФФИ № 11-03-00198-а.

Список литературы

1. Z. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, H.Y. Sohn Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. Int J Refract Met Hard Mater V. 27, Is. 2, March 2009, P. 288-299
2. W-D. Schubert. Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Vienna, Austria. 2008, Modern Hardmetal. Киев, ИСМ, 2008, 343 с.
3. Blagoveshchenskiy Y.V., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V., Alexeev N.V., Isaeva N.V., Kornev S.A., Melnik Y.I., Blagoveshchenskaia Y.V.. Nanopowders of WC-Co system with different inhibitors additions manufacturing by plasmachemical process. 17 Plansee seminar 2009. International Conference on High Performance P/M Materials Reutte/Austria. May 25-29. 2009. v.3, GT 23.

## СПЕКАНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

**Ковалева Е.Д.**

Россия, ИМЕТ РАН, alenkapd@gmail.com

Прежде чем приступать к изучению переходных процессов - потребовалось провести анализ физико-механических свойств сплава подложки, а именно изучить свойства подложки до и после СВЧ-воздействия. В качестве подложки использовался тройной сплав Co-Cr-Mo, относящийся к высокопрочным, коррозионно-устойчивым. Согласно паспортным данным, содержание основных элементов составляет: Co - 64, Cr - 29, Mo - 6,5 (вес. %). Также в качестве подложки использовалась нержавеющая сталь 12X18H10T. Керамическое покрытие представляет собой смесь лейцитовой фазы K[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] и аморфной стеклофазы SiO<sub>2</sub>.

Механические испытания образцов в виде пластин размером (14x5x1,5) проведены на универсальных испытательных машинах Instron 3382 и Instron Microtester 5848 методом трехточечного изгиба со скоростью нагружения 0,5 мм/мин. Исследования структуры образцов выполнялись на инвертированном металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40. Исследования твердости производили на универсальном твердомере фирмы WILSON WOLPERT методом Бринелля. На каждом образце делали 10 отпечатков индентором (диаметр 2,5 мм) с усилием 62,5 г. Исследование микротвердости образцов проведены на микротвердомере фирмы WOLPERT GROUP.

Кривые деформации при изгибе образцов из сплава Co-Cr-Mo показали, что предел прочности составляет 312 МПа, а после воздействия СВЧ заметно снижается (Рис. 1). В среднем снижение предела прочности достигало 15-20%. Эти данные в целом согласуются с результатами, полученными в работе [1], где показано, что нагрев образцов приводит к снижению предела прочности сплава Co-Cr-Mo.

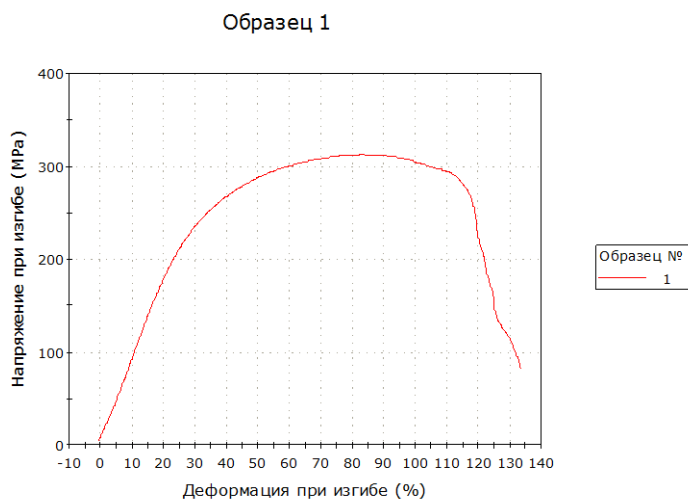


Рис. 1. Кривая деформации исходного образца сплава Co-Cr-Mo

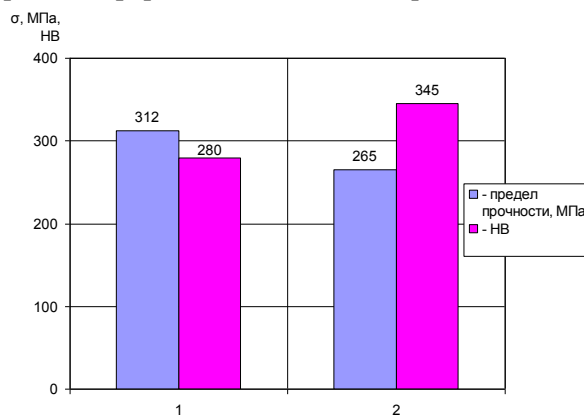


Рис. 2. Диаграмма предела прочности и НВ исходного образца (1) и после воздействия СВЧ (2).

Проведенные замеры твердости показали обратную зависимость относительно предела прочности, а именно увеличение НВ на 19% (Рис. 2). Как правило, наблюдают прямую зависимость предела прочности:  $\sigma = aНВ$  (a - постоянная величина). Например, для нелегированных нормализованных сталей  $a=3,5$ . В нашем случае обратная зависимость объясняется образованием на поверхности высокопрочных оксидов и карбидов после термической обработки вследствие проведения работ на воздухе. Высокопрочные соединения на поверхности Co-Cr-Mo сплава наблюдали и авторы [2] после термообработки. Поэтому обратно пропорциональная зависимость предела прочности и твердости объяснима. Высокопрочные соединения, с одной стороны, приводят к охрупчиванию поверхностных слоев, приводящему к снижению прочности, а с другой стороны увеличивают твердость.

Таким образом, переходя к изучению прочностных свойств спеченных металлокерамических образцов, необходимо учитывать вклад подложки, а именно достаточно существенные изменения ее

механических свойств. А также, само собой разумеется, что проведение спекания на воздухе, а не в вакууме заведомо ухудшает адгезию между слоями.

Современное испытательное оборудование Instron Microtester 5848 с удобством позволило наблюдать процесс разрушения образцов и точно фиксировать напряжения, при которых начиналось отслоение керамического слоя. Эти возможности обеспечили выявление трех групп образцов сплава Co-Cr-Mo с различными свойствами адгезии.

В первой группе минимальное напряжение начала отслоения керамического слоя составило 50 МПа. В среднем эта величина по 6-и образцам равнялась 140 МПа. Керамика отслаивалась кусками, как правило, первыми начинали слоиться области вблизи опор. Вторая группа демонстрировала лучшие показатели: в процессе нагружения в керамическом слое образовывалась поперечная трещина, а сам слой отслоился только на одном образце при 176 МПа. Третья группа образцов из нержавеющей стали характеризуется худшими показателями. Уже при 15 МПа отлетали мелкие куски керамики (Рис.3).

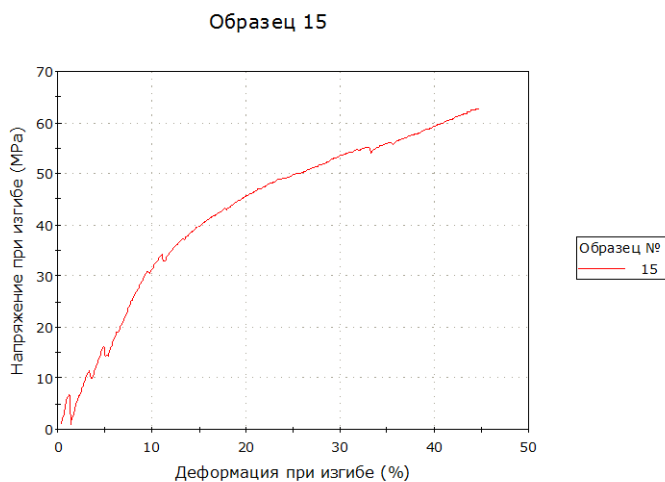


Рис. 3. Кривая деформации металлокерамического образца, спекенного в СВЧ

Оптический метод анализа не выявил какой-либо видимой переходной зоны - наблюдалась четкая граница между подложкой и керамикой. Измерение микротвердости также не зафиксировало каких-либо изменений в объеме и вблизи переходного слоя. Однако это предварительно полученные данные, поскольку ввиду большой разницы твердости материалов получить хорошую плоскость для анализа было затруднительно, так как при шлифовке образца происходило внедрение керамического материала в пластичный сплав.

Работа выполнена под руководством д.т.н. А. Г. Колмакова, которому автор выражает благодарность, автор также благодарит к.т.н. И.Б. Опарину за оказанное содействие в подготовке и проведении данной работы.

1. Е.Н.Чайка Влияние механической обработки поверхности переплавляемого материала на свойства литейных дентальных сплавов REMANIUM GM и REMANIUM CSe. Вопросы атомной науки и техники. 2006, №1, с.124-126.

2. В.И.Доценко, Е.Н.Чайка, И.С.Брауде и др. Исследование структуры литого сплава CoCrMo. Металлофизика и новейшие технологии. 2002, т.24, №1, с.113

## **ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИК ИЗ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ**

**Козлова А.В.**

*Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, KozlovaAnnaV@yandex.ru*

Структура и свойства керамик в значительной степени зависят от свойств исходных порошков. Возможность создания керамических материалов нового поколения с принципиально новыми эксплуатационными характеристиками открывается при использовании в технологии их получения высокодисперсных порошков [1]. Процесс спекания порошков одного химического состава,

полученных разными методами, происходит неодинаково. Это объясняется разной степенью влияния ряда факторов: искаженности кристаллической решетки, размера частиц, удельной поверхности порошка, наличия определенных примесей [2].

Цель данной работы – исследование закономерностей спекания оксидных порошков  $ZrO_2$ , полученных методом химического осаждения и разложением жидкофазных прекурсоров в плазме высокочастотного разряда.

Оба порошка  $ZrO_2$ , используемые для получения керамик, представляли собой твердый раствор состава 97 мольн. %  $ZrO_2$  - 3 мольн. %  $Y_2O_3$ . Смесь порошков с равным соотношением компонентов готовилась в режиме сухого смешивания в течение 1 часа. Порошки, независимо от метода получения, и их смесь прессовались до плотности  $2 \text{ г/см}^3$  и спекались при гомологической температуре  $\alpha=0.6$ . Продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 1 до 20 часов.

Порошок  $ZrO_2$ , полученный методом химического осаждения, состоял из плотных поликристаллических агрегатов, средний размер которых составлял 12 мкм, рисунок 1 (а). Порошок, полученный в плазме высокочастотного разряда, состоял из обособленных сферических частиц и многочисленных агрегатов с рыхлой структурой, состоящих из сферических частиц и частиц, не имеющих регулярной формы, рисунок 1 (б, в). Согласно данным рентгеноструктурного анализа в порошках присутствовали тетрагональная и моноклинная фазы диоксида циркония, преобладающей в обоих случаях была тетрагональная.

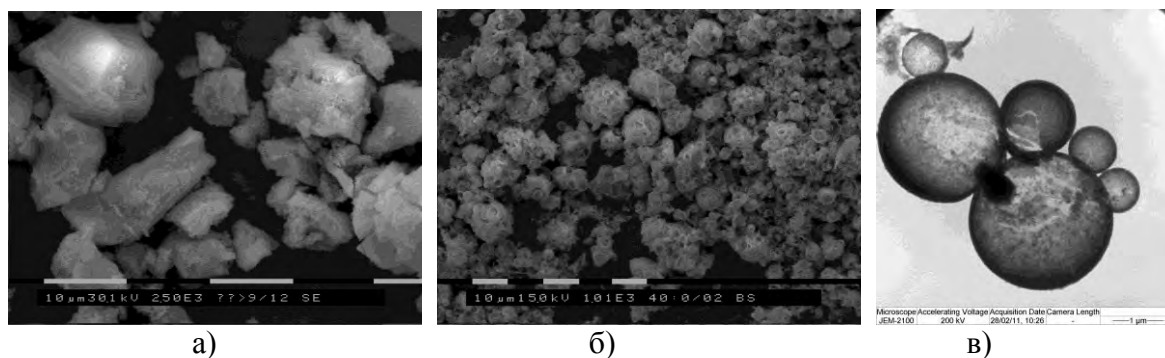


Рисунок 1 – Порошки диоксида циркония: а) полученный химическим осаждением; б, в) полученный разложением жидкофазных прекурсоров в плазме высокочастотного разряда

При спекании прессовок из порошков, полученных разными способами, и из их смеси интенсивное уплотнение происходит на стадии нагрева, рисунок 2. Наибольшим уплотнением на неизотермической стадии характеризуются материалы на основе смеси плазмохимического порошка  $ZrO_2$  и порошка, полученного химическим осаждением. Исходя из полученных зависимостей изменения относительной плотности материалов от времени изотермической выдержки, материалы на основе порошка  $ZrO_2$ , полученного плазмохимическим методом, больше уплотняются на изотермической стадии после 20 часов выдержки по сравнению с другими составами.

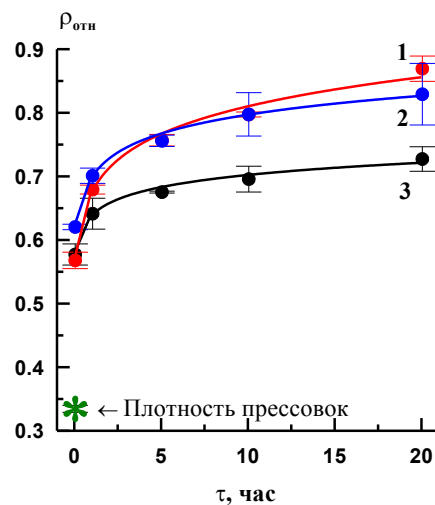


Рисунок 2 - Зависимости относительной плотности от времени изотермической выдержки при спекании составов: 1 –  $ZrO_2$  – плазмохимический синтез; 2 – смесь; 3 –  $ZrO_2$  – химическое осаждение

Анализ кинетических зависимостей величины линейной усадки керамики, полученных после логарифмирования зависимостей относительной плотности от времени изотермической выдержки показал, что наименьшей скоростью усадки характеризуется порошок диоксида циркония, полученный методом химического осаждения.

Содержание высокотемпературной фазы с увеличением времени изотермической выдержки уменьшается независимо от состава керамики. Для материала из порошка, полученного химическим осаждением, наблюдалось изменение содержания тетрагональной фазы от 25 % при выдержке 1 час до 20 % при 20 часовой выдержке. Для керамики на основе смеси порошков разница в содержании высокотемпературной фазы варьировалась от 40 % при одночасовой выдержке до 30 % при 20-ти часовой выдержке. Наибольшим снижением количества высокотемпературной фазы характеризовались материалы из  $ZrO_2$ , полученного разложением прекурсоров в плазме высокочастотного разряда. Содержание высокотемпературной фазы снизилось с 95 % до 50 %. Исходя из зависимостей, при времени изотермической выдержки более 1 часа разброс содержания тетрагональной фазы меняется в пределах 5-10 % для материалов всех составов.

Согласно данным растровой электронной микроскопии, для керамики, полученной из химически осажденного порошка диоксида циркония, характерна рыхлая структура с наличием развитой сообщающейся пористости. Однако присутствовали плотные поликристаллические частицы, характерные для исходного порошка, полученного химическим методом. Даже при изотермической выдержке в 20 часов наличие межчастичных изолированных пор в структуре было не существенным. Керамика, спеченная из смеси порошков, полученных разными методами, характеризовались как развитой пористостью, так и присутствием изолированных сферических пор. В материале из плазмохимического порошка структура была представлена преимущественно изолированными порами с формой близкой к сферической.

Таким образом, показано, что материалы на основе высокодисперсного порошка, полученного плазмохимическим методом, спекаются интенсивнее и характеризуются большей усадкой на изотермической стадии спекания.

Список литературы:

1. Буякова С.П. Формирование структуры в нанокристаллической порошковой системе  $ZrO_2(Me_xO_y)$ . С.П. Буякова // Перспективные материалы, 2007. - №6. – С. 74 - 78;
2. Федорченко И.М. О влиянии размера частиц и удельной поверхности на усадку при спекании. И.М. Федорченко, И.И. Иванова. // Теория и технология спекания, Киев: «Наукова Думка», 1974. – С. 193 – 199.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки России № 14.740.11.1169. Соавторами работы являются Асташова Т.А., Бурлаченко А.Г.

## **СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ Кo Кo Паинг**

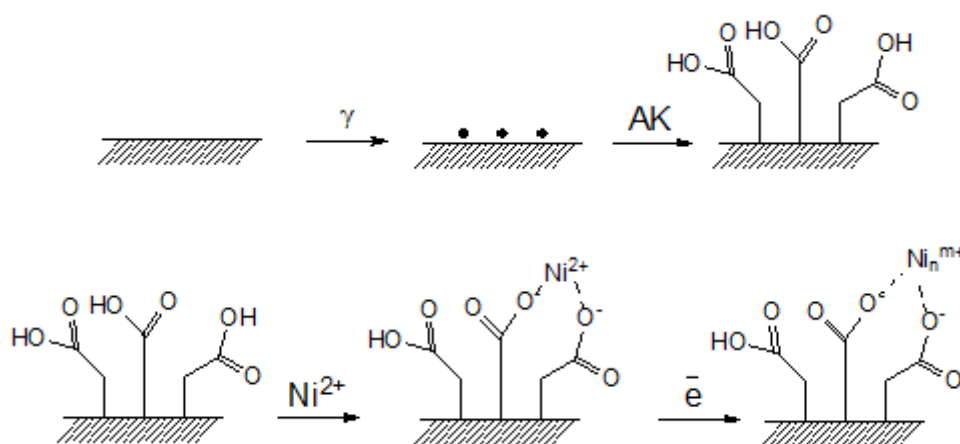
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, fmkfenin@bk.ru*

Одним из перспективных видов катализаторов являются металлполимерные катализаторы. Ранее проведенные работы по получению этого вида катализаторов, путем радиационно-инициированной прививочной полимеризации акрилатов металлов, показали эффективность данного пути. Однако в большинстве случаев речь идет об ионах металлов. Переход от ионов к металлическому состоянию должен привести к увеличению их каталитической активности.

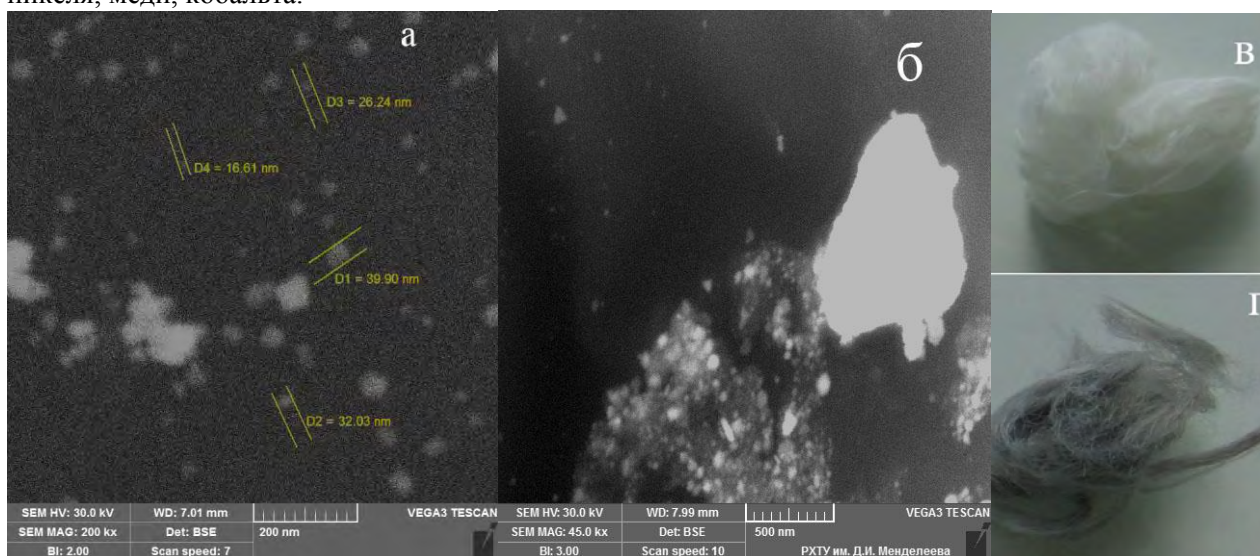
Цель работы заключается в получении наночастиц металлов на поверхности полимеров и проверки их каталитической активности. Для реализации поставленной цели проводили последовательное модифицирование полимерного материала (волокно лавсана и сополимер стирола и дивинилбензола марки полисорб-1). Первый этап (прививка акриловой кислоты) приводил к получению материала способного к сорбции ионов металлов путем ионного обмена. Второй этап сорбция ионов металлов. Третий этап облучение в восстановительных условиях, что приводит к образованию металлической поверхности.

Схема радиационного модифицирования лавсанового волокна





С использованием этой методики были получены материалы содержащие наночастицы палладия, никеля, меди, кобальта.



Лавсан модифицированный наночастицами металлов: а – модификация НЧ Pd; б – модификация НЧ Cu; в – внешний вид образца модифицированного наночастицами палладия

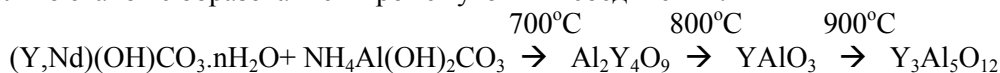
Научный руководитель - Магомедбеков Э.П.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НАНОПРОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Коломиец Т.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН им Байкова, kolomiets.timofey@gmail.com

В результате проведенных экспериментов были синтезированы наноразмерные порошки иттрий-алюминиевого граната (ИАГ)  $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{+3}$  с 1 ат.% неодима. Прекурсоры были получены методом обратного соосаждения водного раствора  $AlCl_3$  и раствора оксидов иттрия и неодима в  $HCl$ , с использованием бикарбоната аммония в качестве осадителя двумя различными способами. При синтезе в присутствии ПАВ при pH 7,4- 8,9 после выдерживания осадка в среде осаждения более 22 часов при комнатной температуре прекурсор представлял из себя механическую смесь из двух кристаллических фаз  $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O$  и  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  с размерами частиц соответственно 30-35 нм и ~ 10 нм [1]. При термической обработке такого прекурсора формирование ИАГ происходило в несколько этапов с образованием промежуточных соединений:

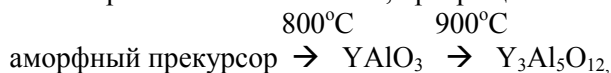


при этом при температуре  $1000^\circ C$  ИАГ в исследуемом порошке становился единственной кристаллической фазой [1]. Размер частиц термообработанного порошка составлял ~ 150 нм. РЭМ-



изображения полученного порошка, а также прекурсора приведены на рис.1,2. Полученный порошок хорошо спекался при температуре 1700 °С.

Второй способ получения прекурсора для синтеза монофазного порошка ИАГ состоял в следующем. В отсутствие ПАВ при pH 6.9- 7.7 прекурсор сразу удалялся из среды осаждения. Такой прекурсор представлял собой рентгеноаморфный материал. Полученный прекурсор превращался в монофазный порошок ИАГ с размером частиц ~ 65 нм при термообработке при температуре 1000 °С. В отличие от первого способа синтеза, превращение из аморфного прекурсора происходило по схеме:



то есть минуя фазу  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$  (рис. 3). Такой порошок хорошо спекался даже при температурах ниже 1700 °С.

Таким образом, второй способ синтеза порошков ИАГ способствует формированию порошков минуя одну из промежуточных фаз, а также приводит к образованию порошков существенно более активных к спеканию.

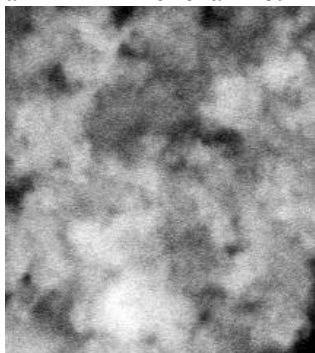


Рис.1 РЭМ изображение прекурсора ИАГ

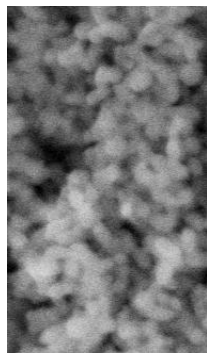


Рис.2 РЭМ изображение порошка после термообработки при 1000 °С

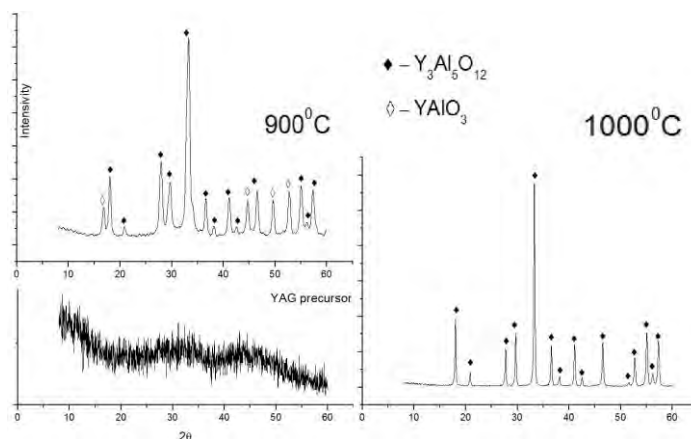


Рис.3 Спектры РФА полученных порошков

Выражаю благодарность академику Солнцеву К.А., к.т.н. Тельновой Г.Б., к.х.н. Коновалову А.А. и к.т.н. Ашмарину А.А.

Используемая литература:

1. Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Коновалов А.А., Ашмарин А.А., Солнцев К.А., «Особенности формирования нанопорошков иттрий-алюминиевого граната», Сборник материалов III Международной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 332-333

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ Ti+0.5C В СПУТНОМ ПОТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

**Кочетков Р.А.**

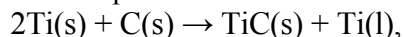
*Россия, Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, numenor@list.ru*

Интенсивные исследования процессов горения металлов переходной группы (титан, цирконий, гафний, молибден) с неметаллами (углерод, бор, кремний), а также смесей металлических порошков начались после того, как А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская и В.М. Шкиро открыли новый способ получения боридов, силицидов и карбидов переходных металлов в режиме горения, так называемый СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) [1]. СВС относится к классу процессов, осуществляющихся за счет внутренних энергетических ресурсов, обусловленных протеканием экзотермической реакции между реагирующими веществами. При этом протекание экзотермической

реакции (реакции горения), локализовано в слое, а выделяющееся тепло передается от слоя к слою путем теплопередачи, что и обеспечивает распространение волны горения.

В данной работе проводилось исследование закономерностей горения гранулированных смесей  $Ti+0,5C$ , помещенных в кварцевую трубку, в условиях продува образца инертным газом. Интерес к изучению закономерностей горения этой системы в потоке инертного газа обусловлен, прежде всего, тем, что конденсированным продуктом реакции может являться карбид титана с упорядоченной структурой типа  $Ti_2C$  [2].

Согласно термодинамическому расчету, проведенному с помощью компьютерной программы "Thermo" при взаимодействии состава  $Ti+0.5C$  достигается температура  $T_{calc.} = 1840^{\circ}C$  и образуется смесь, состоящая из твердого карбида титана и расплава титана.



где индексы (s) и (l) относятся, соответственно, к твердому и жидкому состоянию вещества.

Как видно из расчетов, в этом случае температура горения превышает температуру плавления титана ( $1660^{\circ}C$ ) [3] и, в принципе, возможно дальнейшее взаимодействие  $TiC(s)$  с жидким титаном с образованием карбида титана состава  $Ti_2C(s)$  [4].

В данной работе, для исключения образования плохопроницаемого слоя расплава титана (модель с промежуточным расплавленным слоем [5]), который образуется при горении порошковой смеси применялась грануляция исходной смеси порошкообразных реагентов. В связи с тем, что сплошность пористой среды была искусственно нарушена, процесс растекания расплава был ограничен размерами одной гранулы. Поэтому, высокая проницаемость исходной гранулированной засыпки сохранялась как в процессе горения, так и после его завершения. Согласно литературным данным, такой способ подготовки и сжигания шихты позволяет нивелировать влияние различного содержания примесных газов в исходной шихте на процесс горения и обеспечивать стабильность свойств получаемых порошков [6].



Рисунок 1. Фотография горящей шихты  $Ti+0.5C$

Гранулирование составов проводилось следующим образом: порошковая смесь  $2Ti+C$  перемешивалась в течение 30 минут в смесителе типа "пьяная бочка". К полученной смеси добавляли 4% масс. раствор поливинилбутираля в этиловом ректифицированном техническом спирте. Полученная после смешения жидкой и твердой фазы пастообразная масса протиралась через сито, с размером ячейки 1 мм. Для придания частицам сферической формы полученная после протирания смесь окатывалась, путем ее перемещения по вращающейся горизонтальной поверхности. Затем частицы высушивались на воздухе и рассеивались на вибросите. Горение образцов осуществлялось в кварцевой пробирке при продуве образцов газом. Это позволяло вести видеозапись процесса горения. Также велась запись значений расхода и давления газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. Фотография горящей шихты представлена на рисунке 1.

Скорости распространения фронта реакции, полученные при покадровой обработке данных видеосъемки, приведены на рисунке 2.

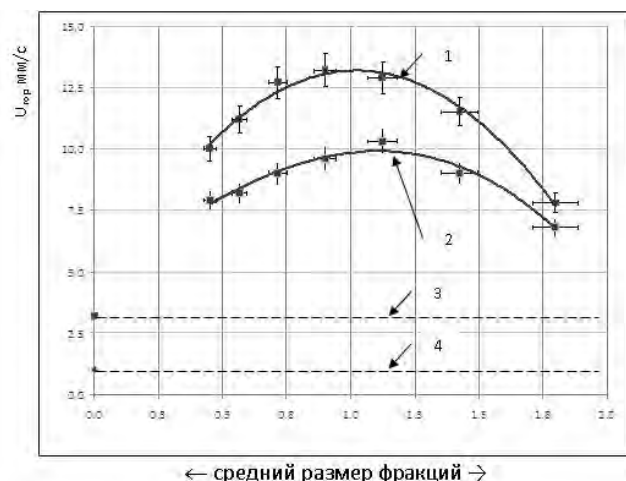


Рисунок 2. Зависимости скоростей горения гранулированной смеси Ti+0,5C от среднего размера. Кривая 1 – зависимость скорости горения засыпки от размера гранул при продуве аргоном. Кривая 2 – зависимость скорости горения засыпки от размера гранул без продува. Пунктирными линиями 3 и 4 обозначены скорости горения порошковой смеси Ti+0,5C в потоке аргона и без потока соответственно.

В результате проведенной работы:

- показана принципиальная возможность синтеза из гранулированной смеси в режиме горения карбида титана с решеткой Ti<sub>2</sub>C.
- было обнаружено наличие максимума на зависимости скорости горения от размера гранул и дано объяснение такому виду зависимости.
- грануляция порошковой смеси приводит к значительному увеличению скорости горения за счет лучшего отвода примесных газов.

Список использованной литературы

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Самораспространяющийся синтез тугоплавких неорганических соединений, Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, №2. С. 366-369.
2. Tarasov A.G., Seplyarskii B.S., Barinov Yu. N., Semenova V. N. Self-purification effect at titanium carbonitride synthesis in combustion regime// Mendeleev communications, 2011, 21, № 5, P. 289-290.
3. Справочник химика. Т.2.: Основные свойства неорганических и органических соединений. / глав. ред Никольский Б.П. Издание 2-ое доп. и перераб. //Л.: Химия, 1964. С.116.
4. Гусев А. И. Превращения беспорядок-порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях//УФН. 2000. Т. 170, № 1. С. 3-40.
5. А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян, Твердопламенное горение, Москва: Торус Пресс, 2007, 336 с.
6. Амосов А.П., Макаренко А.Г., Самборук А.Р., Сеплярский Б.С., Самборук А.А., Герасимов И.О., Орлов А.В., Яценко В.В. Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011. № 2. С. 30-37.

Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность Б.С. Сеплярскому и А.Г. Тарасову за активное участие в проведенных исследованиях, обсуждении полученных материалов и помощь в подготовке статьи.

## ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЗМ ПЕРЕДАЧИ ТЕПЛА ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ Ti+0.5C В СПУТНОМ ПОТОКЕ ГАЗА

**Кочетков Р.А.**

*Россия, Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, numenor@list.ru*

Горение порошков переходных металлов в атмосфере активного газа или их смесей с неметаллами (углерод, бор) является эффективным способом синтеза карбидов, нитридов и карбонитридов. В данной работе проводилось исследование закономерностей горения гранулированных смесей Ti+0.5C, помещенных в кварцевую трубку, в условиях продува образца

активным газом. Интерес к изучению закономерностей горения этой системы в потоке азота, конденсированным продуктом реакции может являться карбонитрид титана  $TiC_{0.5}N_{0.5}$ , который благодаря своим физико-химическим свойствам: высоким значениям твердости, модулю упругости и химической стойкости в агрессивных средах – широко используется для производства безвольфрамовых твердых сплавов и нанесения защитных покрытий. Для исключения образования плохо проницаемого слоя расплава, в процессе горения шихты, который и обеспечивает конвективный перенос тепла, применялась грануляция исходной смеси порошкообразных реагентов. В этом случае процесс растекания расплава под действием капиллярных сил был ограничен размерами одной гранулы, т.к. была искусственно нарушена сплошность пористой среды. Поэтому, высокая проницаемость исходной шихты сохранялась как в процессе горения, так и после его завершения.

С теоретической точки зрения, интерес к изучению горения гранулированных смесей вызван тем, что в этом случае существует отличная от "традиционных" представлений иерархия масштабов. Так, если для порошковой смеси рассматриваются обычно два характерных масштаба: размер реакционной ячейки, с которым сопоставляют размер самого крупного реагента (микро) и размер всей засыпки (макро), то при горении гранулированных смесей таковых масштабов уже три: микро, макро и мезо.

Одной из основных целей данной работы было выяснение как закономерностей распространения фронта горения по гранулированному образцу, так и влияние гранулирования на механизм передачи тепла в волне горения.

Для приготовления шихты использовался порошок титана, марки ПТС и сажа марки П804-Т. Горение образцов осуществлялось в кварцевой пробирке при продуве образцов газом. Это позволяло вести видеозапись процесса горения, также велась запись значений расхода и давления газа в процессе горения.

**Экспериментальные результаты.** В результате проведенных исследований было установлено, что продув гранул  $Ti+0.5C$  насыпной плотности спутным потоком аргона приводил к увеличению скорости горения с 8.5 до 9.1 мм/с, при давлении на верхнем торце 2атм., и 1атм. на нижнем и с 8.5 до 9.6 мм/с при давлении на верхнем -1 атм. и 0 атм. на нижнем.

Продув этой же смеси потоком азота, приводил к более заметному увеличению скорости горения с 8.5 до 16.5 мм/с при давлении на верхнем торце 2 атм, и 1атм на нижнем и с 8.5 до 20 мм/с при давлении на верхнем -1 атм и 0 атм на нижнем. В отличие от порошковых смесей  $Ti+0.5C$  при горении гранулированного состава  $Ti+0.5C$  в потоке азота наблюдается только один фронт. Зависимость скорости горения от изменения давления азота на верхнем торце образца представлена на рисунке 1.

Для исследования механизмов передачи тепла между гранулами нами были сделаны специальные эксперименты в следующей постановке: засыпка разделялась на две части стальной шайбой толщиной 3.0 мм. Между шайбой и шихтой сверху и снизу от шайбы помещались круги из латунной сетки, что исключало прямой контакт верхней и нижней частей засыпки через отверстие шайбы. В результате проведенных экспериментов были получены следующие данные: при отсутствии продува газом сгорала только верхняя часть засыпки. При горении смеси в потоке аргона, созданного за счет перепада давлений результат был аналогичным. При горении смеси в потоке азота, созданного за счет перепада давлений 2 атм. на верхнем и 1 атм. на нижнем, сгорала как верхняя, так и нижняя часть засыпки. В результате проведенных экспериментов было установлено, что в потоке аргона сгорала только верхняя часть засыпки, в то же время, при горении смеси в потоке азота сгорала как верхняя, так и нижняя часть засыпки.

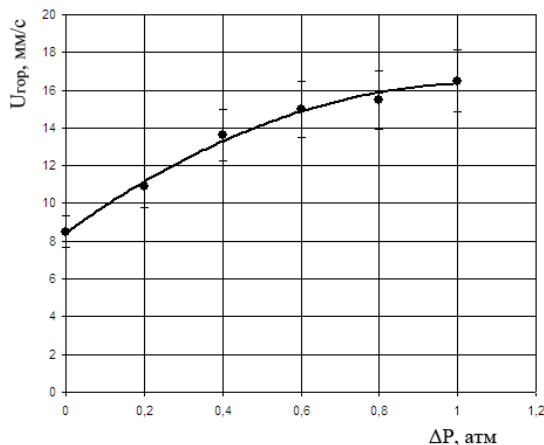


Рис. 1 Зависимость скорости горения от изменения давления азота на верхнем торце образца.

Из полученных данных следует, что воспламенение нижней части засыпки происходит за счет взаимодействия титана с азотом.

Для оценки влияния потерь тепла излучением на воспламенение нижней части засыпки нами были проведены специальные эксперименты. В этих экспериментах для изменения условий лучистого теплообмена горячей смеси с внешней части пробирки устанавливался экран из никелевой фольги толщиной 0.25мм. Было установлено, что при горении гранулированной смеси состава Ti+0.5C в потоке аргона (давление 2 атм. на верхнем и 1 атм. на нижнем торцах) сгорает как верхняя, так и нижняя часть засыпки. Отметим, что без экрана из фольги нижняя часть засыпки не воспламенялась. Следует отметить, что для порошковой смеси состава Ti+0.5C установка экрана из никелевой фольги к заметному увеличению скорости горения не приводила, что свидетельствует о незначительном влиянии лучистых теплотерь на закономерности горения порошковой смеси.

#### **Выводы**

Впервые изучены закономерности горения гранулированной смеси Ti+0.5C в спутном потоке азота.

Проанализированы возможные режимы горения гранулированных смесей, связанные с наличием более сложной иерархии масштабов (микро, макро и мезо), отличной от порошковых смесей (микро, макро).

Показано, что время сгорания всего образца из гранул зависит как от времени сгорания каждой гранулы, так и от скорости передачи тепла между ними.

Обнаружено значительное (в разы) увеличение скорости горения гранулированной смеси по сравнению с порошковой того же состава.

Показано, что в отличие от порошковых смесей Ti+0.5C при горении гранулированного состава Ti+0.5C в потоке азота наблюдается только один фронт, что связано с ведущей ролью реакции азотирования титана в механизме распространения фронта горения.

Доказано, что при распространении фронта горения в гранулированной смеси Ti+0.5C существенную роль играет излучение.

Проведенные исследования показали, что в механизме распространения волны горения для гранулированной шихты существенную роль играют как передача тепла излучением, так лучистые теплотери.

Расчетными и экспериментальными методами доказано, что взаимодействие титана с активными компонентами в атмосферах азота и аргона протекает по разным механизмам.

Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность Б.С. Сеплярскому и А.Г. Тарасову за активное участие в проведенных исследованиях, обсуждении полученных материалов и помощь в подготовке статьи.

## **ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ МАССИВОВ ИЗ РАДИАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**Кремлев К.В.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, [kkremlev@mail.ru](mailto:kkremlev@mail.ru)*

Вертикально ориентированные массивы, сформированные из углеродных нанотрубок, являются чрезвычайно перспективным материалом для их применения в областях с высокими технологическими и эксплуатационными требованиями. Массивы из радиально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) привлекательны тем, что представляют простейшее из устройств, которое возможно создать исключительно за счет процессов самоорганизации МУНТ в ходе их роста на цилиндрической кварцевой подложке. Такой макроцилиндр из МУНТ может применяться как фильтрующий элемент [1], нанопористая мембрана [2], как основа для создания газовых сенсоров и различных каталитических систем [3].

На разработанной в Лаборатории наноструктурных систем и структурной химии MOCVD-установке, были проведены работы по оптимизации процессов синтеза цилиндрических массивов из радиально ориентированных МУНТ. В данной установке аргон (инертный газ-носитель), проходя через барботер с толуолом, переносит пары толуола в зону печи испарителя. В зоне печи испарителя, к потоку паров толуола добавляются пары ферроцена. Эта смесь переносится аргоном в печь пиролиза, где происходит разложение толуола и ферроцена с образованием на кварцевой подложке массивов из

радиально ориентированных МУНТ. Для исследования процессов формирования цилиндрических массивов из МУНТ были выбраны следующие параметры синтеза: температура зоны осаждения МУНТ  $850^{\circ}\text{C}$  и  $800^{\circ}\text{C}$ , температура испарителя ферроцена  $100^{\circ}\text{C}$  и  $90^{\circ}\text{C}$ , скорость потока газа-носителя (аргона)  $550\text{ см}^3/\text{мин}$  и  $400\text{ см}^3/\text{мин}$  соответственно, время осаждения макроцилиндров от 1 до 9 часов. Полученные массивы из радиально ориентированных МУНТ были исследованы и охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов анализа. На Рис. 1 представлены РЭМ-микрофотографии цилиндрических массивов из МУНТ, полученных при температурах осаждения  $850^{\circ}\text{C}$  и  $800^{\circ}\text{C}$  с различным временем синтеза (от 1 до 9 часов).

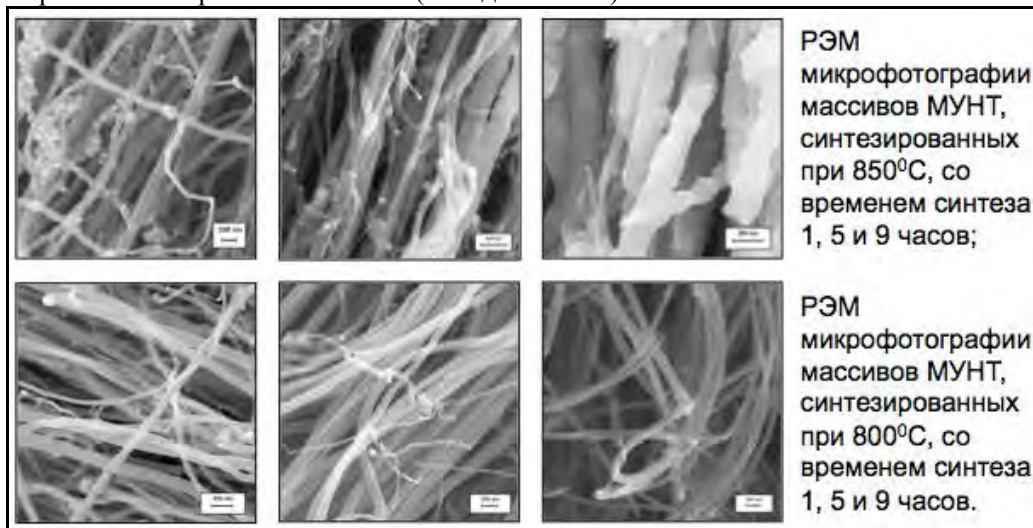


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии массивов МУНТ, синтезированных при температурах  $850^{\circ}\text{C}$  и  $800^{\circ}\text{C}$  со временем синтеза 1, 5 и 9 часов.

В ходе синтеза массивов МУНТ (как при температуре  $850^{\circ}\text{C}$ , так и при  $800^{\circ}\text{C}$ ), их масса линейно возрастала со временем синтеза. Из представленных на Рис. 1 микрофотографиях отчетливо видно, что со временем синтеза так же растет и средний диаметр МУНТ в образцах, синтезированных при температуре  $850^{\circ}\text{C}$ . Для образцов же со временем синтеза  $800^{\circ}\text{C}$  такой тенденции не наблюдается. Для исследования данного факта, программным методом был обработан значительный объем РЭМ-микрофотографий образцов, синтезированных при температурах  $850^{\circ}\text{C}$  и  $800^{\circ}\text{C}$  и временем синтеза от 1 до 9 часов. Были измерены внешние диаметры МУНТ в различных образцах и построены зависимости толщины МУНТ от времени синтеза. Эти зависимости приведены на Рис. 2.

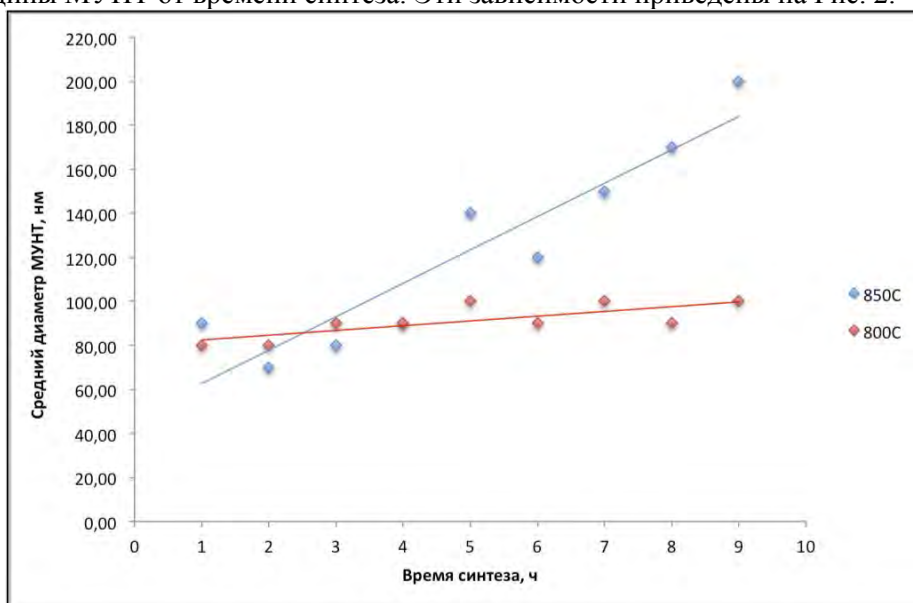


Рис. 2. Объединенные графики зависимостей среднего диаметра МУНТ от времени синтеза при температурах синтеза  $850^{\circ}\text{C}$  и  $800^{\circ}\text{C}$ .



Сравнивая зависимости, представленные на Рис. 2, нетрудно заметить, что средний диаметр МУНТ в случае синтеза при 800<sup>0</sup>С увеличивается с гораздо меньшей скоростью, чем при синтезе 850<sup>0</sup>С. Но, как уже было сказано, масса образца продолжает увеличиваться. Однако, на РЭМ-микрофотографиях, полученных от образцов с временами синтеза от 1 до 9 часов помимо МУНТ с диаметром более 150 нм, также всегда присутствуют более тонкие МУНТ, с диаметрами менее 50 нм. Данный факт может говорить о 2-х принципиально различных механизмах увеличения массы в образцах: увеличение массы за счет увеличения количества слоев у МУНТ с преобладанием доли толстостенных МУНТ и увеличение массы за счет образования новых тонкостенных нанотрубок. Очевидно, что в обоих случаях синтеза (850<sup>0</sup>С и 800<sup>0</sup>С) присутствуют оба этих механизма, но с различной степенью участия в уплотнении массива. Так, при синтезе с температурой в 850<sup>0</sup>С превалирует именно механизм утолщения нанотрубок, но и образование новых тонких нанотрубок также происходит в этом случае непрерывно. На графике для синтеза при 850<sup>0</sup>С, представленном на Рис. 2, видно, что при 9 часах синтеза, средний диаметр МУНТ достигает 200 нанометров. Но как видно на РЭМ микрофотографиях, новые тонкие нанотрубки также присутствуют в образце. В образцах же, осажденных при температуре 800<sup>0</sup>С наоборот доминирует процесс появления новых тонкостенных нанотрубок. В таких образцах средний диаметр МУНТ равен, приблизительно, 90 нанометрам, и, в ходе синтеза, сильно не изменяется.

Таким образом, при температуре синтеза 800<sup>0</sup>С, синтезируемые массивы имеют небольшой разброс по толщине МУНТ (от 80 до 90 нм). При увеличении температуры в печи пиролиза до 850<sup>0</sup>С средний диаметр осаждаемых МУНТ монотонно увеличивается (от 80 до 200 нм) со временем синтеза. Так, в зависимости от требований потенциального применения для создаваемого массива, имеется возможность влиять на его характеристики, используя один из двух механизмов увеличения массы образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН №24.

Выражаю благодарность д.х.н. Кеткову С.Ю., к.ф.-м.н. Каверину Б.С. и к.х.н. Обьедкову А.М. за постановку задачи, помощь и поддержку в работе.

1. A. Srivastava, O. N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai and P. M. Ajayan. Nature materials. - 2004. - Vol. 3. - P. 610 - 614.

2. Y. Xiaoshuang, Y. Lixiang, V. Peterson, A. Minett, Y. Yongbai, A. Harris. Applied materials & interfaces. - 2012. – Vol. 4. - P. 1417 – 1422

3. Раков Э. Г. Химия и применение углеродных нанотрубок.// Успехи химии. - № 70 (10). – 2001. – 934 – 973.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ**

**Кузнецов К.Б.**

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

В рамках данной исследовательской работы был осуществлен синтез керамических материалов с использованием подхода окислительного конструирования. Суть его заключается в предварительном формировании изделий и последующем прямом окислении этой металлической заготовки с получением монолитного керамического изделия, сохраняющего геометрию исходных металлических преформ. Таким образом, в рамках вышеуказанного подхода, за счёт вариаций состава реакционной среды, температуры и времени синтеза, появляется возможность для создания широкого спектра изделий, с различным фазовым составом

В качестве преформы использовались пластины из титановой, циркониевой и гафниевого фольги. Процесс нитридации проводили при температуре 2000-2400<sup>0</sup>С и давлении азота p=1,3атм.





Рис.1. Нагрев металлической преформы в реакторе

Фазовый состав полученных образцов (пластины и порошки из этих пластин) был исследован на дифрактометре XRD-6000 фирмы «Shimadzu» с использованием трубки  $\text{Cu}_{K\alpha}$  излучения. Идентификацию дифрактограмм проводили по банку JCPDS (интернациональный банк порошковых дифракционных стандартов).

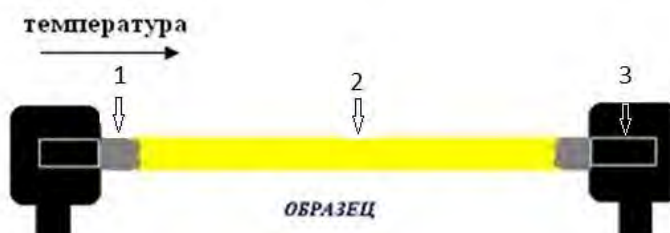


Рис.2. Схематичное изображение участков образца, с которых производился отбор проб для РФА

Результаты исследования показали:

Фазовый состав поверхности меняется по длине образца (от его центральной части к тоководам) и зависит от температуры соответствующей зоны образца. Каждый из рассмотренных в данной работе образцов характеризуется определённым набором фаз.

Первым формирующимся на поверхности слоем является нитрид металла.

Поверхностный слой участка образцов прилегающего к тоководам состоит из оксидов металла, которые в разной степени экранируют уже сформированную структуру нитрида. Толщина слоя оксидов ориентировочно лежит в пределах 0.5 – 2 мкм и зависит от места отбора проб. На поверхности гафния такого обилия оксидных фаз, как на цирконии, обнаружено не было.

Образование поверхностных слоев не оказывает существенного влияния на формирование в объеме нитрида стехиометрического состава.

Автор выражает благодарность руководителю данной работы - академику **К.А.Солнцеву**, и всем сотрудникам лаб. №27 ИМЕТ РАН

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И КОЛИЧЕСТВА $\text{AlN}$ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{Si}_3\text{N}_4$ С 10 МАС.% ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

Лысенков А.С.

Россия, ИМЕТ РАН, [toxa55@bk.ru](mailto:toxa55@bk.ru)

Сиалоны ( $\alpha$  - и  $\beta$  - сиалоны), хорошо известны в технической керамике из-за их высокой твердости, превосходной износостойкости и устойчивости к коррозии в экстремальных средах [1], [2], [3] и [4].  $\alpha$  - сиалоны - твердый раствор кристаллической структуры  $\alpha$  - нитрида кремния. Общая формула для  $\alpha$  - сиалон  $\text{Me}_{m/v}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ , где  $v$  - валентность катиона металла. Металлом может быть литий, магний, иттрий или большинство редкоземельных элементов. Среди материалов на основе  $\alpha$  - сиалона, керамика на основе Са -  $\alpha$  - сиалона имеет много преимуществ. Соединения кальция, такие как  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$  более дешевы, чем редкоземельные элементы. Вследствие более высокой растворимости кальция в твердом растворе  $\alpha$  - сиалона, количество остаточной стекловидной фазы на границах зерен керамики Са -  $\alpha$  - сиалона может быть меньше, и диапазон формирования  $\alpha$  - сиалона, как единственной фазы будет более широким по сравнению с  $\alpha$  - сиалонами, содержащим

редкоземельные металлы [2] и [5]. Кроме того термическая устойчивость  $\alpha$ - $\alpha$ -сиалона превосходит термическую устойчивость  $\alpha$ -сиалона с добавками редкоземельных металлов [3]. Керамика на основе  $\alpha$ - $\alpha$ -сиалона имеет следующие характеристики: прочность на изгиб выше 600 МПа, микротвердость порядка 18 ГПа, трещиностойкость до 6 МПа·м<sup>1/2</sup> [6]. Керамические материалы на основе  $\alpha$ - $\alpha$ -сиалона применяются в качестве мелящих тел и подшипников [6]. Керамику на основе  $\alpha$ -сиалона обычно получают из порошковой смеси  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN}$ - $\text{M}_x\text{O}_y$  при высоких температурах посредством процесса жидкофазного спекания [1], [2], [3] и [7].

В качестве исходного материала в данной работе использовали порошки нитрида кремния и нитрида алюминия, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (ИСМАН РАН). Технология СВС основана на иницировании экзотермической химической реакции кремния с азотом и дальнейшем самопроизвольном распространении фронта горения в порошковых смесях с образованием нитрида кремния. Значительный тепловой эффект СВС-реакции взаимодействия азота с кремнием позволяют получать  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с высоким выходом без подвода тепла от внешних источников. Полученные порошки могут иметь низкое содержание примесей.

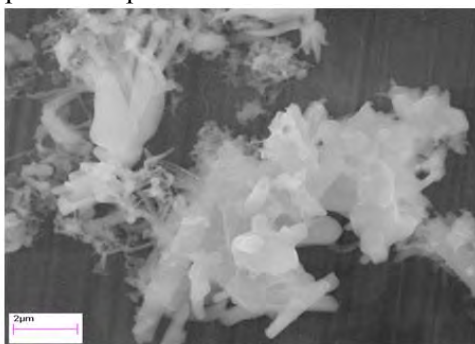


Рис.1 Микрофотография исходного порошка нитрида кремния

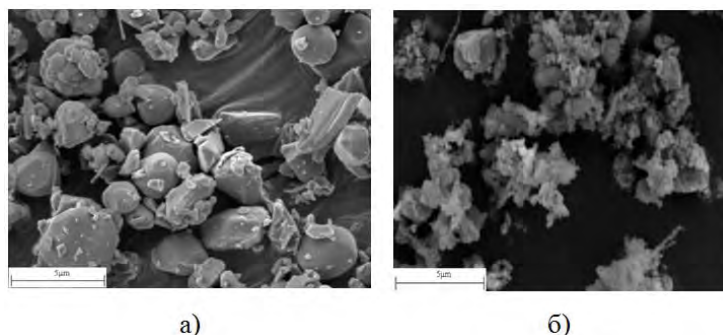


Рис.2 Микроструктура исходных порошков нитрида алюминия: а)  $\text{AlN}(1)$  и б)  $\text{AlN}(2)$

Порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  был представлен хорошо закристаллизованными волокнистыми частицами нитрида кремния, со средним размером в длину около 2 мкм и толщиной до 200 нм (рис. 1). Содержание  $\alpha$ -нитрида кремния не менее 95 %, удельная поверхность порошка - 8,2 м<sup>2</sup>/г. Содержание примесей:  $\text{O}_2=1,64$  масс. %,  $\text{Fe}=0,023$  масс. %. Порошок нитрида алюминия представлен сферическими частицами (рис. 2) со средним размером зерна 2,5-4 мкм. Содержание основного вещества не менее 96%. Содержание примесей:  $\text{O}_2=1,2\%$ ,  $\text{Fe}=0,1\%$ ,  $\text{C}=0,05\%$ .

Порошок нитрид алюминия  $\text{AlN}(1)$  (технический порошок нитрида алюминия для клеев герметиков) имеет состав:  $\text{N}_2$  - н/м 33,0 мас. %,  $\text{O}_2$  - н/б 1,2%,  $\text{Fe}$ - н/б 0,1%,  $\text{C}$  - н/б 0,05%; содержание основного вещества – не менее 96%. Порошок нитрид алюминия  $\text{AlN}(2)$  отличается от  $\text{AlN}(1)$  более высокой дисперсностью ( $S_{уд.} = 5,0$  м<sup>2</sup>/г) и морфологией частиц (Рис.2.).

В качестве спекающей использовали добавку эвтектического состава в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ . Добавку получали путем смешения заранее рассчитанных количеств гидроксида алюминия и карбоната кальция. Смешение проводили мокрым способом в шаровой мельнице в течении 6 часов. Затем полученную смесь, термообработывали при температуре 1200 °С и измельчали в планетарной в течение 4 часов.

Далее полученную добавку в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ , в количестве 10 мас.%, и порошки нитрида алюминия в количествах 3, 5, 7 мас. % смешивали с порошком нитрида кремния. Смешение производили в среде изопропилового спирта в планетарной мельнице. Затем смесь высушивали, засыпали в графитовую пресс-форму и обжигали в печи горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology, USA) в течение 1 - 2 ч в среде азота при температуре 1650 °С под давлением до 30 МПа. Полученные керамические образцы имели форму диска диаметром 26 мм.

В результате получена керамика на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\alpha$ -сиалона. Изучены фазовый состав, прочность, твердость и микроструктура полученных керамических образцов в зависимости от содержания добавок.

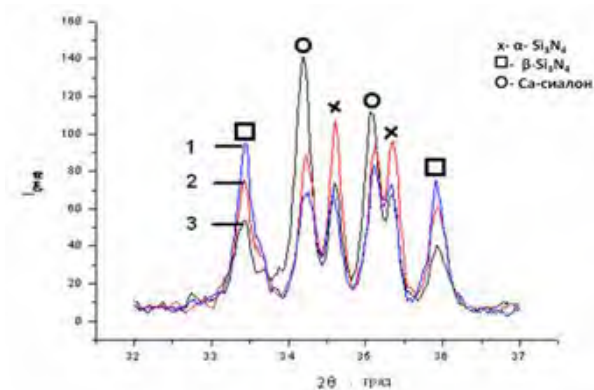


Рис. 3. Фрагмент дифрактограмм образцов керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 10\% \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием нитрида алюминия: 1- 3%, 2 - 5%, 3- 7%

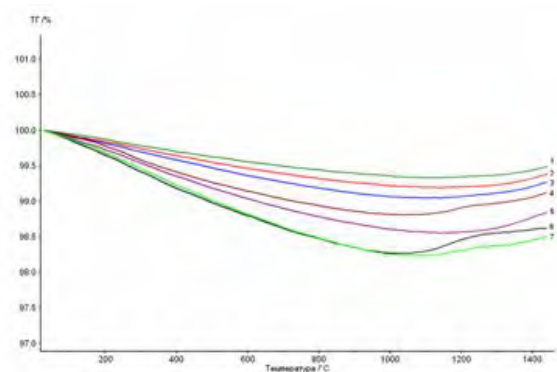


Рис. 4. ТГ образцов керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 10\% \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием AlN: 1 – 3% AlN(1), 2 - 5% AlN(1), 3 - 7% AlN(1), 4 - 0% AlN(1,2), 5 - 3% AlN(2), 6 - 5% AlN(2), 7 - 7% AlN(2)

В результате проведенной работы получена керамика на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и Ca – сиалона со следующими характеристиками: относительная плотность до 98 %, пределом прочности на изгиб до 650 МПа, микротвердостью до 19 ГПа.

#### Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Ю.Ф. Каргину и всем сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П – 7.

#### Список литературы

1. С.А. Wood, Н. Zhao, Y.-B. Cheng. Microstructural development of calcium  $\alpha$  - SiAlON ceramics with elongated grains. *Journal of the American Ceramic Society* 82 (2) (1999), 421–428.
2. С.Л. Hewett, Y.-B. Cheng, В.С. Muddle, М.В. Trigg. Phase relationships and related microstructural observations in the Ca–Si–Al–O–N system. *Journal of the American Ceramic Society* 81 (7) (1998), 1781–1788.
3. С.Л. Hewett, Y.-B. Cheng, В.С. Muddle, М.В. Trigg. Thermal stability of calcium  $\alpha$  - sialon ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 18 (4) (1998), 417–427.
4. I.-W. Chen, A. Rosenflanz. A tough SiAlON ceramics based on  $\alpha$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with a whisker-like microstructure. *Nature (London)* 389 (1997), 701–704.
5. A. Rosenflanz, I.-W. Chen. Phase relationships and stability of  $\alpha$  – SiAlON. *Journal of the American Ceramic Society* 82 (4) (1999), 1025–1036.
6. Weiwu Chen, Yibing Cheng, Peiling Wang and Koji Watari. Preparation and Properties of Low-cost  $\alpha$ -Sialon Ceramics Synthesized from Slag. *AZojomo (ISSN 1833-122X) Volume 1 September 2005*.
7. Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Захаров А.И., Попова Н.А., Солнцев К.А. Микроструктура и свойства керамики из нитрида кремния с добавками алюминатов кальция // *Неорганические материалы*. 2010. Т.46. № 7. С.892-896.

## СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Маякова М.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской Академии наук, [mayakova@lst.gpi.ru](mailto:mayakova@lst.gpi.ru)

В последние годы сформировалась новая область исследований – синтез и изучение нанофторидов. Свойства, проявляемые наноматериалами, а также уникальный набор физико-химических свойств фторидов обуславливают возможности использования нанопорошков фторидов в различных областях науки и техники. Порошки фторидов интересны как компоненты просветляющих оптических покрытий, перспективны для создания нового поколения сцинтилляторов, источников белого света, в качестве шихты для получения лазерной керамики и монокристаллов и т.д. Фторидные частицы сложного состава перспективны для биомедицинских приложений.

В данной работе проведены исследования систем  $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ ,  $\text{NaF} - \text{RF}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{R} = \text{Bi}, \text{Y}, \text{Sc}$ ).

Исследования системы  $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$  показали, что при переходе на наноуровень имеет место гидролиз фторида висмута, что не наблюдалось ранее для объёмных образцов. В интервале от 35 до 43 мол.% висмута в исходном растворе получены однофазные бескислородные порошки. Анализ СЭМ и ПЭМ изображений, полученных для образца номинального состава  $\text{Ba}_4\text{Bi}_3\text{F}_{17}$ , приводит к выводу о реализации механизма роста монокристаллов путём агломерации наночастиц.

В системах  $\text{MF}_2\text{-YF}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) фазообразование проходит аналогично фазообразованию в системе  $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ , за исключением гидролиза образцов, содержащих более 50 мол.% иттрия в растворе. В системе  $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$  однофазные бескислородные порошки получены в интервале от 30 до 80 мол.% иттрия в растворе. Флюоритовые образцы, осажденные из раствора с содержанием фторида иттрия 50-75 мол.%, по-видимому, соответствуют структурному типу  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  и состоят из кластеров  $\text{Y}_6\text{F}_{36}$ , без прослоек флюоритовой матрицы. Другой тип кластеров  $\text{Y}_6\text{F}_{32}$  является структурной единицей соединения  $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , полученного в образцах содержащих более 75 мол.% иттрия в исходном растворе. Рентгеноспектральный микроанализ показал высокое соответствие номинального состава с составом полученных порошков. В системе  $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$  область осаждения однофазных образцов составила от 30 до 70 мол.% иттрия в исходном растворе. При более высоких концентрациях иттрия в исходном растворе получены двухфазные образцы содержащие по мимо основной образующей фазы кристаллогидрат  $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , аналогичный полученному в системе  $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ . Так же было проведено исследование системы  $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ . Уже при 30 мол.% иттрия в исходном растворе образуются двухфазные образцы.

В системе  $\text{BaF}_2\text{-ScF}_3$  в широкой области концентраций от 10 до 60 мол.% скандия присутствует соединение  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ . На изображении СЭМ однофазного образца этого соединения различимы «клубки», собранные из различных частиц, размер которых в среднем составляет 30 – 100 или 200 – 500 нм. В системе  $\text{NaF-ScF}_3$  получены фазы  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  и  $\text{NaScF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Стоит отметить, что образование соединения  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  зависит не только от концентрации фторида скандия в исходном растворе, но и от методики синтеза.

Выражаю благодарность за помощь в работе Федорову П.П., Кузнецову С.В., Воронову В.В., Осико В.В.

## ОПТИМИЗАЦИЯ КОМБИНИРОВАННОГО МЕТОДА ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИК ФЕРРИТА ВИСМУТА

Миллер А.И.

Россия, НИИ физики ЮФУ, milleriada@mail.ru

Развитие энергосберегающих и адаптивных технологий в современной электронике требует создания многофункциональных материалов. В качестве их основ перспективны не содержащие токсичные элементы среды, сочетающие сегнетоэлектрические (СЭ) и магнитные свойства (мультиферроики). Среди них наиболее активно изучаются твёрдые растворы (ТР) со структурой типа перовскита, в частности, на основе феррита висмута,  $\text{BiFeO}_3$ . Последний является удобным объектом для создания магнитоэлектрических материалов благодаря высоким значениям температур СЭ ( $T_c \sim 1080 \text{ K}$ ) и магнитного ( $T_N \sim 640 \text{ K}$ ) упорядочений. В последние годы феррит висмута и ТР на его основе служат для создания материалов в различных твердотельных состояниях: тонкопленочном, моно- и поликристаллическом. Были предприняты также успешные попытки изготовить на их основе матрицы из нанокompозитных структур, в частности, нанотрубок.

Широкому практическому применению материалов на основе  $\text{BiFeO}_3$  препятствуют его структурная неустойчивость, обусловленная пограничным положением в структурном типе перовскита, и термическая нестабильность, связанная с близостью температур спекания ( $T_{\text{сп}}$ ) и инконгруэнтного плавления. В результате, при синтезе и спекании этого соединения, как правило, образуется заметное количество (~ 10%) трудноустраняемых «балластных» фаз:  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ . Присутствие указанных примесей и обусловленная процессами их образования высокая дефектность керамик, с одной стороны, и близость температуры магнитного фазового перехода, с другой, приводят к нестабильности их электрофизических параметров в низкотемпературной области. Так, ранее было установлено, что в керамиках  $\text{BiFeO}_3$  при  $T < 600 \text{ K}$  формируются два сильно дисперсионных релаксационных максимума относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) со сложным



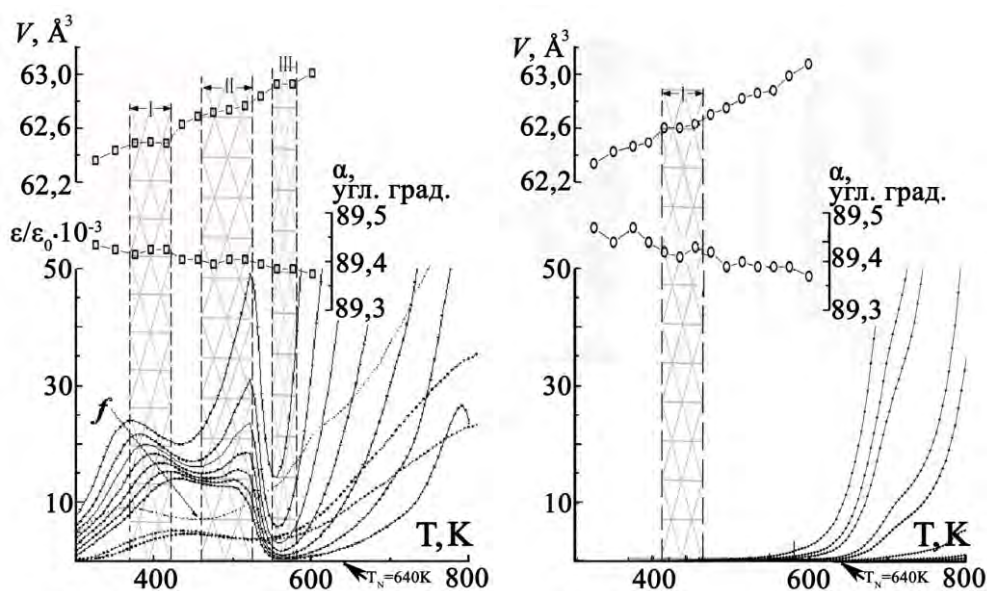
характером изменения этой величины: более низкотемпературная аномалия при  $T = (370\div 420)\text{K}$  характеризуется классическим сдвигом максимума  $\varepsilon/\varepsilon_0$  в высокотемпературную область при увеличении частоты, высокотемпературный максимум при  $T \sim (520\div 540)\text{K}$  с увеличением частоты, напротив, смещается в область меньших температур подобно наблюдавшемуся в [2]. Анализ рентгенографических данных показал, что указанные аномалии соответствуют структурным перестройкам, не связанным с изменением симметрии поликристаллов.

Одним из методов, позволяющих существенно снизить температуру синтеза  $\text{BiFeO}_3$  [3] и, как следствие, избежать избыточного термического воздействия, инициирующего реакцию его разложения, является механохимическая активация прекурсора. В работе [3] нами описана попытка использования механоактивации с целью устранения низкотемпературных максимумов  $\varepsilon/\varepsilon_0$ . Было установлено, что наблюдаемые аномалии  $\varepsilon/\varepsilon_0$  действительно «сдвигаются» в более область высоких температур, но примесный состав и высокий уровень дисперсии  $\varepsilon/\varepsilon_0$  сохраняются. Ранее [4] нами также была показана возможность исключения примеси одной из «балластных» фаз ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) и снижения концентрации другой за счёт использования технологии закалки керамик, которая заключалась в её нагреве до  $1070\text{ K}$ , 10-минутной выдержке при  $1070\text{ K}$  и последующем остывании в течение 3 мин. до комнатной температуры на воздухе).

Целью настоящей работы стала разработка методов изготовления керамики феррита висмута, позволяющих, за счёт исключения примесей и улучшения дефектной ситуации, стабилизировать диэлектрические характеристики в низкотемпературной области при сохранении присущих  $\text{BiFeO}_3$  кристаллографических особенностей и магнитных свойств.

Объектом настоящего исследования является феррит висмута, полученный методом твердофазных реакций, с использованием предварительной механоактивации исходных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Механоактивацию прекурсора проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2, сконструированной в институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), в течение ( $\tau$ ) ( $0\div 20$ ) мин.,  $\Delta\tau = 10$  мин. [5]. Подбор температуры и времени закалки проводили на серии проб в интервале температур  $T_3 = (1070\div 1120)^\circ\text{C}$ . Контроль результатов осуществляли при помощи рентгенофазового анализа.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на измельчённых керамических спёках методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3, ( $\text{FeK}_\alpha$ -излучение; Mn-фильтр; схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Диэлектрические спектры (зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  от температуры при различных частотах,  $f$ , переменного электрического поля) исследовали на специальном стенде с использованием измерителя иммитанса Е7-20 в интервалах температур ( $308\div 873$ )К и частот  $25\text{ Гц} \div 1\text{ МГц}$ .



На рис. 1 показаны диэлектрические спектры (внизу) и зависимости структурных параметров от температуры (вверху) поликристаллического феррита висмута, полученного по обычной керамической технологии (а) и с использованием оптимизированного комбинированного метода (б)

(механоактивация прекурсоров в течение 10 мин. и закалка керамик при  $T_3 = 1095^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.).

Заштрихованы области проявления инварного эффекта и показаны их корреляции с аномалиями диэлектрических характеристик.

Анализ температурных зависимостей структурных параметров показывает, что образцы феррита висмута, полученные комбинированным методом, имеют более монотонный характер, что свидетельствует о высокой степени структурного совершенства объектов. Вместо трёх областей проявления инварного эффекта характерных для немодифицированного феррита висмута, при изменении технологии остаётся лишь одна, что связано с подавлением структурных перестроек, обусловленных присутствием примесных фаз. Хорошо видно, что указанные изменения структурных параметров радикальным образом проявляются в термочастотном поведении  $\varepsilon/\varepsilon_0$  при температуре  $< 600$  К: на несколько порядков снижается дисперсия  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , отсутствуют ранее описанные максимумы  $\varepsilon/\varepsilon_0$ .

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований установлено, что применение комбинированного метода, включающего твердофазный синтез с использованием механически активированных прекурсоров и спекание закалкой, позволяет стабилизировать зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  в частотном интервале ( $f = 25 \text{ Гц} \div 1 \text{ МГц}$ ) в материалах на основе феррита висмута..

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., проф., Резниченко Л.А., к.ф.-м.н., Шилкиной Л.А., к.х.н. Гусеву А.А. за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы.

1. X. He, L. Gao. Synthesis of pure phase  $\text{BiFeO}_3$  powders in molten alkali metal nitrates. // *Ceram. Intern.* 2009. V.35. P. 975-978.

2. Кравченко О.Ю., Резниченко Л.А., Гаджиев Г.Г., Шилкина Л.А., Каллаев С.Н., Разумовская О.Н., Омаров З.М., Дудкина С.И. Свойства керамики  $\text{Na}_{0,875}\text{Li}_{0,125}\text{NbO}_3$  // *Неорган. материалы.* 2008. Т. 44. № 10. С. 1265-1270.

3. Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Андрушин К.П., Резниченко Л.А. Влияние механоактивации на диэлектрические спектры сегнетомагнетрика  $\text{BiFeO}_3$  // *Экология промышленного производства.* 2012 №2 С. 65-74

4. Avvakumov E.G., Potkin A.M., Bertznyak V. Planetary mill. Patent RF. No.1584203A1, В О2 С17/08. / М. Publ. 18.06.87.

5. Миллер А.И., Вербенко И.А., Гусев А.А., Шилкина Л.А., Павелко А.А., Андрушин К.П., Резниченко Л.А. Механохимический синтез  $\text{BiFeO}_3$  // *Конструкции из композиционных материалов* 2012. №2 С.47-50

## **ПЕРУСРОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, А ТАКЖЕ ПОРОШКОВ ПРИПОЕВ И ГОТОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ В ВИДЕ САМОКЛЕЮЩИХСЯ ЛЕНТ НА ОРГАНИЧЕСКОМ СВЯЗУЮЩЕМ**

**Неруш С.В.**

*Россия, ФГУП «ВИАМ», [Viam.lab16@mail.ru](mailto:Viam.lab16@mail.ru)*

В настоящее время наиболее интенсивно развивающимися направлениями связанными с порошковой металлургией, являются аддитивные технологии:

- прямой лазерный синтез сложных деталей методом селективного послойного лазерного спекания металлических порошков (СЛС);
- адаптивная лазерная LMD- наплавка, посредством которых можно не только проводить ремонт вышедших из строя деталей (пресс-форм, деталей топливной аппаратуры, деталей ГТД и т.д.), но и целиком «выращивать» их за один прием с минимальной последующей механической обработкой.

Все возрастающий интерес в России и за рубежом к этим направлениям вызван уникальными возможностями данных технологий:

- так методом СЛС возможно получение готовых деталей из практически любых металлических материалов, без литейной или дорогостоящей прессовой оснастки, с высоким качеством поверхности. Подобные работы выполняются на специальных установках, оснащенных средствами 3D-моделирования (CAD-моделирования) и аппаратурой для обеспечения процесса послойного сплавления металлических порошков по заданной модели. Такая технология позволяет по окончании проектирования сразу получить образцы (прототипы), а также серийно изготавливать небольшие партии, когда это экономически целесообразно. Методом селективного лазерного синтеза могут получены детали с практически любой геометрической формы, что особенно актуально для частей со сложным строением внутренних полостей (например топливные форсунки), которые не могут быть изготовлены из-за несовершенства литейной технологии. На моторостроительных заводах технология

СЛС уже получила достаточно широкое распространение: детали, полученные таким способом, обладают механическими свойствами, превосходящими обычное поликристаллическое литье, и при этом не требуют специальной литейной оснастки. Однако дальнейшее развитие направления в нашей стране сдерживается отсутствием производства порошков для СЛС отечественных марок. Порошки отечественных марок для СЛС в России не производятся. Это связано с сильным техническим отставанием в области производства мелкодисперсных металлических порошков, к которым предъявляются очень жесткие требования: сферическая форма, малый разбег по гранулометрическому составу (0-20 мкм при толщине спекаемого слоя 20 мкм и 0-40 мкм при толщине слоя 40 мкм);

- технология лазерной LMD-наплавки предназначена для осуществления ремонта вышедших из строя деталей (пресс-форм, деталей топливной аппаратуры, деталей ГТД и т.д.), лазерной сварки и резки отверстий. Требования к порошкам для данной технологии: сферическая форма, узкий гранулометрический состав 40-80 мкм и минимальное содержание примесей.

Также следует отметить, что на данный момент в России серийного производства припоев для высокотемпературной вакуумной диффузионной пайки фактически не существует. Основное применение припоев находят в виде порошков. Однако имевшиеся на предприятиях отрасли установки газоструйного распыления выведены из эксплуатации, а установки центробежного распыления не могут обеспечить получение порошков припоев из-за высокой хрупкости материала. Альтернативный процесс - получение порошков припоев размолотом аморфных лент (фрагментов) отличается исключительно высокой трудоемкостью и, следовательно, высокой стоимостью. К недостатку данного способа относится невозможность использования порошка фракции менее 40 мкм из-за наличия примесей от мелющих тел. При этом потребность в порошковых припоях, особенно на никелевой основе, на сегодняшний день весьма высока и тенденция их использования увеличивается. Во ФГУП «ВИАМ» разработана целая гамма припоев для высокотемпературной вакуумной диффузионной пайки жаропрочных (в том числе нового поколения) сплавов и нержавеющей сталей: ВПр24, ВПр27, ВПр36, ВПр37, ВПр42, ВПр44, ВПр50 и др. Припоев находят применение при пайке многослойных тонкостенных элементов конструкций и деталей из коррозионноустойчивых сталей и жаропрочных сплавов с необходимым уровнем прочностных и ресурсных характеристик паяных соединений, а также ремонте литых деталей и восстановления деталей с наработкой (пайка теплообменников, ЗПК, ремонт и упрочнение контактных мест бандажных полок рабочих лопаток ГТД, заделка знаковых отверстий лопаток и т.п.).

Для решения вышеуказанных проблем во ФГУП «ВИАМ» было смонтировано и введено в эксплуатацию оборудование для получения мелкодисперсных порошков методом атомизации (распыление расплава потоком инертного аргона), имеющее основной рабочий диапазон получаемых мелкодисперсных порошков 10-100 мкм, ориентированное на производство порошков припоев для высокотемпературной пайки и порошков жаропрочных сплавов для аддитивных технологий. Основным преимуществом оборудования является конструкция форсунки, обеспечивающая более мощный кольцевой поток распыляющего газа (от 30 до 70 атм.) фокусирующего в точке контакта со струей расплава по сравнению с отечественными установками газоструйного распыления (давление на форсунке от 7 до 15 атм.). Наличие системы подогрева газа за счет увеличения начальной скорости распыляющего газа на выходе из форсунки до 2 МАХ, обеспечивает повышение выхода годного получаемых порошков.

На данный момент уже разработаны технологии получения порошков припоев на никелевой основе марок ВПр24, ВПр50, ВПр36 и ВПр44, предназначенные для пайки жаропрочных сплавов типа ЖС6У (ВПр24), монокристаллических и направленнокристаллизованных (НК)- жаропрочных сплавов (ВПр36, ВПр44) и нержавеющей сталей (ВПр50). Показано, что:

- метод атомизации расплава позволяет получать пригодные для пайки порошки припоев гранулометрическим составом менее 40 мкм при распылении холодным и горячим газом, содержание кислорода в которых не превышает 0,018% даже для частиц размером менее 10 мкм;

-распыление подогретым до 450°C газом способствует значительному измельчению порошков и уменьшает количество дефектных гранул по сравнению с распылением холодным газом. Уменьшение среднего размера частиц при переходе на распыление горячим газом происходит главным образом за счет увеличения числа гранул фракции 10-20 мкм, а количество пылевой фракции (менее 10 мкм) увеличивается незначительно;

- смачиваемость и растекаемость порошков припоев ВПр24, ВПр50 и ВПр36 размером 10-40 мкм не отличается от более крупных фракций; для сплавления гранул размером менее 10 мкм требуется увеличение температуры пайки на 10-20°C, что связано с различным протеканием процессов расконсервации тонкой окисной пленки на поверхности частиц в зависимости от химического состава



и температуры пайки разных припоев. Присутствие в порошке припоя фракции 0-40 мкм частиц размером менее 10 мкм не оказывает влияния на смачиваемость и растекаемость припоев;

- паяные соединения, выполненные с применением порошков гранулометрическим составом менее 40 мкм, имеют высокий уровень кратковременной прочности при повышенных температурах, соответствующий 0,8-0,9 от основного материала;

- получение годных порошков припоев такого гранулометрического состава открывает широкие перспективы для производства для производства полуфабриката в виде ленты на органическом связующем, обеспечивающего высокую точность дозировки при пайке и повышенный срок хранения не менее 1 года в широком диапазоне температур (от +5°C до +30 °C);

- мелкодисперсные порошки гранулометрическим составом менее 40 мкм, полученные в условиях ФГУП «ВИАМ», могут быть рекомендованы для пайки ответственных деталей при использовании, как в виде порошка, так и в виде лент на органической связке, изготовленных по технологии ФГУП «ВИАМ».

Разработаны технологии получения мелкодисперсных порошков жаропрочных сплавов типа ЭП648, ВЖ98, ВКНА-1В, ВКНА-4У и сталей ВНЛЗ, 12Х18Н10Т для аддитивных технологий. Параметры поставляемых порошков представлены в таблице 1.

Таблица 1

Размер фракции, мкм	Выход годного, %	Форма	Содержание [O], %
1-40	≥ 70	Сферическая	≤ 0,02
40-80	35-40	Сферическая	≤ 0,01
10-100	≥ 90	Сферическая	≤ 0,01

Научный руководитель работы - к.т.н. Евгенов Александр Геннадьевич.

## **ВЫБОР СОСТАВА НАПОЛНИТЕЛЕЙ ТАБЛЕТИРОВАННЫХ БРИКЕТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Осипова М.В.**

*Россия, ООО «Пластметпроект», mawa.ku@mail.ru*

Вопросы получения новых функциональных дисперсно-упрочненных алюмоматричных композиционных материалов являются актуальным по причине наличия дефицита материалов с повышенным комплексом механических и эксплуатационных свойств. Такие материалы находят применение во многих областях машиностроения, в связи с высокими значениями удельных прочностных характеристик, модулей упругости, показателей вязкости статического и динамического разрушения, они сохраняют стабильность своих характеристик в широких температурных пределах, отличаются повышенной износостойкостью, малой плотностью, высокой прочностью и жесткостью, что обеспечивает снижение массы изделий с одновременным повышением уровня конструкционной надежности. Анализ сведений об использовании дисперсно-упрочненных КМ показывает экономическую обоснованность замены традиционных материалов на рассматриваемую группу КМ преимущественно в условиях трения-скольжения.

Технология создания композиционного материала основывается на принципах управления свойствами путем направленного структурообразования. Возможность изменения количества и размера дисперсных армирующих частиц, добавление разного состава наполнителей приводит к возможности регулирования уровнем свойств, получаемого композиционного материала. Основной проблемой при создании КМ является обеспечение совместимости компонентов материала: наполнителя (армирующего компонента) и матрицы (связующего компонента).

Среди прочих способов создания дисперсно-упрочненных КМ имеет место способ получения композиционного материала (патент РФ №2202643, оп.2003.04.20) включающий: высокоэнергетическую механическую обработку стружки металла матричного состава с частицами оксида алюминия размером 8-12 мкм в количестве 10-25 об.%; холодное двустороннее прессование полученной смеси до получения 80% относительной плотности и горячую пропитку расплавом алюминия спрессованных брикетов.

С целью оптимизации состава наполнителей и особенностей формирования таблетированных брикетов был произведен выбор наполнителей для формирования необходимого состава и качества

получаемых таблетированных брикетов. В работе также осуществлено прототипирование технологического процесса формирования брикетов.

Природа вводимых дисперсных частиц оказывает решающее влияние на степень их усвоения, а плотность частиц определяет их распределение в расплаве. С точки зрения обеспечения комплекса эксплуатационных свойств в качестве наполнителя выбран карбид кремния - SiC. Частицы керамики эффективно тормозят движение дислокаций, повышая уровень прочностных характеристик, являются химически устойчивыми.

Усвоение дисперсных частиц расплавом в значительной степени зависит от способа предварительной подготовки порошка. Хорошие результаты дает прокаливание дисперсных частиц в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. или прокаливание на воздухе при температуре, соответствующей температуре расплава.

Порошок карбида кремния 64С 25-П ГОСТ 26327-84 ГОСТ, обладающего следующими техническими характеристиками (по данным ЗАО НПК ЕРМАКХИМ): зернистостью F230 (микрошлифпорошок), содержанием SiC -96-99%, плотностью - 3.15-3.25 г/см<sup>3</sup>; микротвердостью - 32.4-35.3 ГПа; механической прочностью - 11.0-14.7 Н, абразивной способностью - 0.09; режущей способностью - 0.057 г/мин; насыпной плотностью - 1.49 г/см<sup>3</sup>, прокаливали в муфельной печи марки СНО 3,7Х4,4Х5,3/11 - 5,4/220 при температуре 600 - 650°С в течение 2-3 минут.

Порошок из заданного состава наполнителей взвешивали на лабораторных весах ВЛТЭ-2200 и перетирали с порошком алюминиевого сплава АМг2 в лабораторном дезинтеграторе DESI-11 в течение 4 минут.

В состав порошков для таблетированных брикетов, дополнительно вводили ZnO и графит.

С целью разработки методики формирования таблетированных брикетов необходимо разработать конструкцию приспособлений и технического оборудования, на котором будет происходить формование. Анализ традиционно используемых приспособлений выявил ряд недостатков последних: приспособления являются разборными, технологически не предусмотрено возможности автоматизации, изменения формы и размера порошковой заготовки. Все это позволило спроектировать аналоговое приспособление для создания таблетированных брикетов, обеспечивающих формование брикета, придания брикету заданной формы и размера, а также заданное уплотнение шихты.

На рис. 1 представлен чертеж разработанного приспособления для создания таблетированных композиционных брикетов. В работе спроектирована объемная компьютерная аналоговая модель приспособления для формирования таблетированных брикетов с помощью программы КОМПАС V10 (рис. 2)

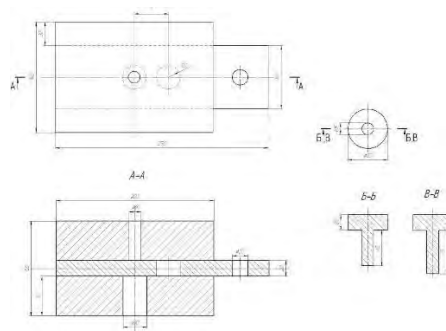


Рис. 1. Чертеж приспособления для создания таблетированных композиционных брикетов

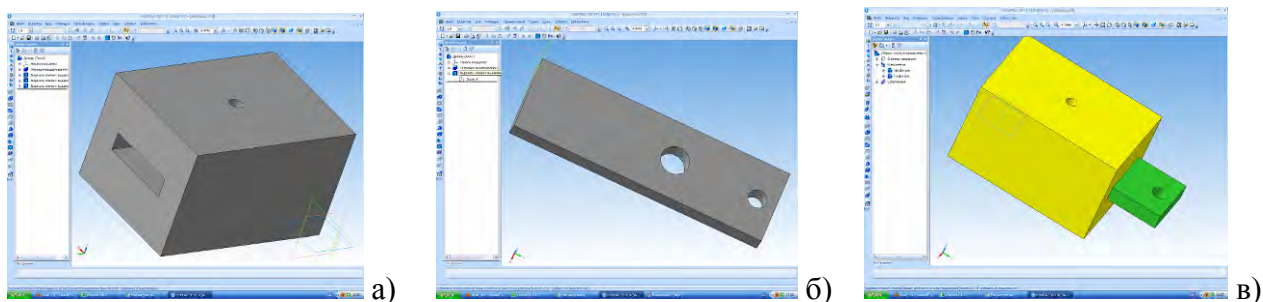


Рис. 2. Приспособление для формования таблетированных брикетов с использованием программы КОМПАС -3D V10: а) корпус приспособления; б) планка (заслонка); в) приспособление в сборе

Предполагается с помощью аналоговой модели выявить распределение прилагаемых усилий, при которых может происходить формование таблетированных брикетов, без возможного нанесения ущерба всей конструкции приспособления.

Чтобы оценить функциональную пригодность приспособления, в программе COSMOSXpress выполнено проектирование частей приспособления и с моделированием приложенных нагрузок.

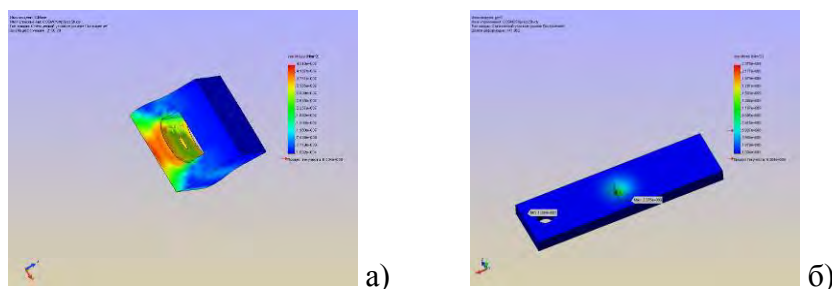


Рис.3 Построение напряжений сжатия: а) корпус приспособления; б) планка (заслонка)

Полученные данные позволяют спланировать эксперимент, в результате которого будут определены требуемые усилия прессования, геометрические характеристики приспособления, исходя из экономических и технологических характеристик.

1) Формирование брикета производить при одностороннем прессовании шихты в разработанном приспособлении устанавливаемом на гидравлический пресс. Предполагаемое и технологически имеющееся оборудование - гидравлический пресс ПГ-60.

2) Формование брикета планируется осуществлять уплотнением шихты разного состава и приданием ей заданной формы и размеров -  $\varnothing 10$  мм,  $h = 5$  мм.

3) Предполагаемая масса шихты составит 3 г.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору технических наук Кургановой Юлии Анатольевне.

Работа выполнена в рамках проекта «У.М.Н.И.К.».

## АММИАЧНО-АВТОКЛАВНЫЙ ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ОКСИДА КОБАЛЬТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Палант С.В.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им А.А. Байкова Российской академии наук, waw-777@rambler.ru*

**Аннотации:** В производстве твердых сплавов на основе WC-Co в качестве одного из исходного компонента применяют  $Co_3O_4$ , который получают оксалатным осаждением кобальта из нитратных растворов.

Альтернативный процесс автоклавно-аммиачное осаждение кобальта при температуре более 200С, разрабатываемый в ИМЕТ РАН.

Данное сообщение посвящено автоклавному синтезу оксида кобальта из нитратных растворов при температуре 225С и давлении 26 атм. Полученный порошок был изучен с применением комплекса физико-химических исследований (рентгенофазовый анализ, дисперсионный анализ, хим. анализ), который показал возможность получения мелкодисперсных порошков оксида кобальта для производства твердых сплавов.

**Ведение:** В производстве твердых сплавов типа WC-Co исходными продуктами для их получения служат соответствующие оксиды вольфрама и кобальта. Данные продукты восстанавливают водородом с последующей карбидизацией и спеканием [1-3]. Кобальт для производства твердых сплавов получают оксалатным процессом с осаждением мало растворимого оксалата кобальта из нитратных сред. При этом процесс характеризуется достаточно полным выделением кобальта из раствора, в котором остаётся менее 0.05 г/л кобальта.

Лимитирующий момент описанного метода достаточно высокая стоимость щавелевой кислоты и её дефицитность, так как основное количество этого продукта используются в пищевой промышленности. В предварительных исследованиях проведенных ранее в ИМЕТ РАН [2-3] было

показано перспективность аммиачного осаждения кобальта из нитратных растворов в автоклавных условиях при температуре более 200С. С учетом выше изложенного данное сообщение посвящено режимно-параметрической обработке аммиачно-автоклавного осаждения кобальта из нитратных растворов и исследований физико-химических характеристик получаемого продукта (рентгенофазовый анализ, дисперсионный анализ, хим. анализ).

Важным моментом разрабатываемого процесса является так же максимальное осаждения кобальта из нитратных сред с получением маточных растворов содержащих минимальное (Следовые) количества кобальта.

**Методика эксперимента:** Аммиачно-автоклавное осаждения кобальта осуществляли в автоклаве производства Швейцария фирмы Vuchi с перемешивающим устройством. Его характеристики: емкость до одного литра, температура до 300С, давления до 100 атм, скорость перемешивания до 2000 об/мин).

Режим передела, определенной предварительными исследованием был следующим: температура 225С, давления 26 атм, продолжительность после выхода на режим до полутора часов. В автоклав для проведения эксперимента заливалась водная пульпа на основе нитрата кобальта(концентрацией кобальта 16 г/л). Водная пульпа доводилась до pH=9.5 25% раствором аммиака. Общей объемом 500 мл. Контроль pH среды осуществляли в начале и в конце эксперимента.

После окончания автоклавной обработки, пульпа охлаждалась и полученный осадок оксида кобальта промывали минимальным количеством воды до нитрильной реакции и сушили в сушильном шкафу при температуре 95-100С до постоянного веса(около часа).

Маточный раствор автоклавного осаждения направляли на химический анализ для оценки степени осаждения кобальта. Осадок оксида кобальта исследовали следующими физико-химическими методами: Рентгенофазовым и дисперсионным анализами.

**Результаты исследования и их обсуждения:** Согласно результатам химического анализа в маточном растворе осаждения оксида кобальта содержится 0.01 г/л кобальта, что соответствует степени осаждения кобальта за одну ступень автоклавной обработки на 99.94%. С целью до извлечения данных следов кобальта из маточного раствора проводили сорбцию ионов кобальта с применением катионообменных смол, марок Леватит 207 и 260 (отношения жидкости к твердому = 20). В полученном растворе после сорбции содержания кобальта понизилась до 0.88-1.35 мг/л, что свидетельствует о практически полном извлечении кобальта в процессе данного передела.

Согласно рентгенофазовому анализу полученный продукт отвечает составу  $Co_3O_4$  без примесей  $CoO$  и др. Его удельная поверхность по данным дисперсионного анализа =  $12.59 \text{ м}^2/\text{г}$  (отклонения = 0.18). Рассчитанные по этим данным размер частиц  $Co_3O_4$  составил 73.6 нм.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения достаточно мелкодисперсных порошков оксида кобальта для твердых сплавов с использованием аммиачно-автоклавного процесса.

#### **Выводы:**

1. Изучен аммиачно-автоклавный процесс получения мелкодисперсных порошков оксида кобальта из нитратных сред. Извлечения кобальта исследованным процессом достигает 99.94%, при этом в маточном растворе остается 0.01 гр/л кобальта.

2. Определен следующий режим передела: Температура 225С, давление 26 атм, продолжительность полтора часа, pH = 9.5.

3. Выполнен комплекс физико-химических исследований осажденного продукта(рентгенофазовый анализ, дисперсионный анализ, хим. Анализ) который подтвердил возможность получения мелко дисперсных порошков оксида кобальта для производства твердых сплавов.

#### Литература:

1. Комплексное использование руд и концентратов/Резниченко В.А. ,Палант А.А. ,Морозов А.А. и др. //М.,Наука,1989,172с.

2. Способ получения порошка кобальта/Шапиро К.Я. ,Собаль С.И. ,Палант А.А. и др.//А.С. СССР №1511969 от 14.12.87 ,1989

3. Способ получения порошков кобальта/Шапиро К.Я. ,Иванова А.В. ,Палант А.А. и др.//А.С. СССР №1548951 от 4.04.88 ,1989

Научный руководитель: Палант А.А.

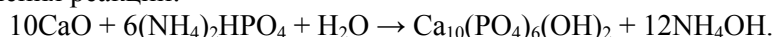
# СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Петракова Н.В.

Россия, ИМЕТ РАН, bacsenok@mail.ru

Гидроксиапатит (ГА) применяют в медицине в качестве материалов широкого спектра: от порошков до плотноспеченной керамики и пористых изделий. Традиционно порошки ГА получают осаждением из водных растворов солей, содержащих ионы кальция и фосфат-ионы при поддержании определенной рН среды [1]. Однако большое количество влияющих факторов, такие как температура среды, скорость и объем перемешивания и т.д. – часто мешают получению воспроизводимых результатов. Альтернативным способом получения высокодисперсных порошков гидроксиапатита является синтез в условиях механохимической активации. Такой способ прост в исполнении и требует меньше времени. Однако, остается вопрос о механизме образования вещества и влияния основных параметров при данном способе синтеза ГА.

В настоящей работе синтез гидроксиапатита методом механохимической активации проводили в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах с использованием корундовых мелющих тел с учетом уравнения реакции:



При этом процесс синтеза условно разделяли на два этапа: “сухой” ( $\tau_1$ ) и “мокрый” ( $\tau_2$ ), т.е. смешивание твердых компонентов и смешивание при добавлении воды ( $\tau_1 : \tau_2$ ). Продолжительность указанных этапов составляла 0, 30 и 60 мин. Осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали водой и сушили в сушильном шкафу при 80°C. Полученные материалы исследовали методом рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлены дифрактограммы исходных реагентов.

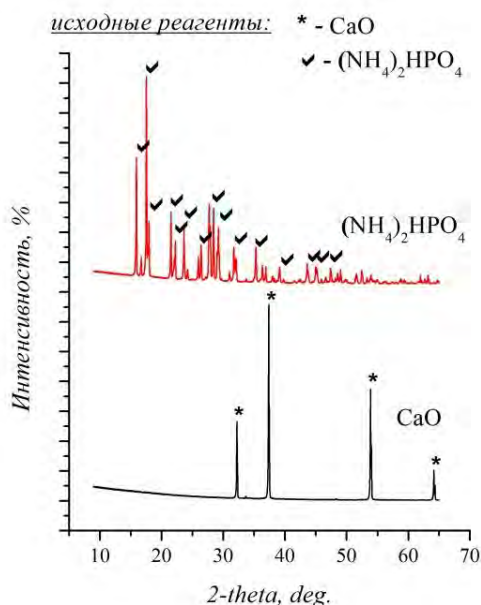


Рис. 1. Дифрактограммы исходных реагентов

По данным РФА, при смешении исходных компонентов (CaO и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) в течение 30 мин. (30:0) имели механическую их смесь (рис. 2, а). Увеличение времени смешения до 60 мин. (60:0) приводило лишь к незначительному снижению интенсивностей пиков основных отражений компонентов, что свидетельствовало об уменьшении дисперсности материалов. Смешение компонентов в присутствии воды в течение 30 мин. (0:30) приводило к образованию ГА и остаточному присутствию сложного соединения аммоний кальций фосфата гидрата (рис. 2, а). При перемешивании компонентов в воде в течение 60 мин. (0:60) образовался 100%-ный гидроксиапатит, идентичный гидроксиапатиту, полученному при традиционном времени синтеза (30:30).

После синтеза продукт реакции представлял собой плохо закристаллизованный материал, содержащий большую долю аморфной фазы. Поэтому полученные материалы прокаливали при 900°C в муфельной печи в течение 1 ч. Дифрактограммы этих порошков представлены на рис.2,б. Порошки, полученные при добавлении воды, т.е. со временем синтеза (0:30), (0:60), (30:30), были представлены хорошо закристаллизованным гидроксиапатитом. Тогда как материал, полученный смешением сухих



исходных компонентов в течение 30 мин. (30:0) состоял из смеси гидроксиапатита, трикальций фосфата  $\beta$ -модификации, оксида кальция и пирофосфата кальция  $\beta$ -модификации.

Таким образом, в процессе синтеза гидроксиапатита в планетарной мельнице на первом “сухом” этапе происходит смешение и измельчение твердых компонентов с целью получения максимальной поверхности частиц порошка и накопления энергии в виде дефектов кристаллической решетки и дефектов поверхности. Это позволяет снизить энергию активации последующего химического превращения и увеличить площадь межфазовых поверхностей для диффузии компонентов. На “мокром” этапе смешивания с водой происходит собственно реакция образования гидроксиапатита. При этом образование ГА происходит через промежуточное соединение аммоний кальций фосфат гидрат, которое не устойчиво при  $900^\circ\text{C}$  и переходит в гидроксиапатит при нагревании.

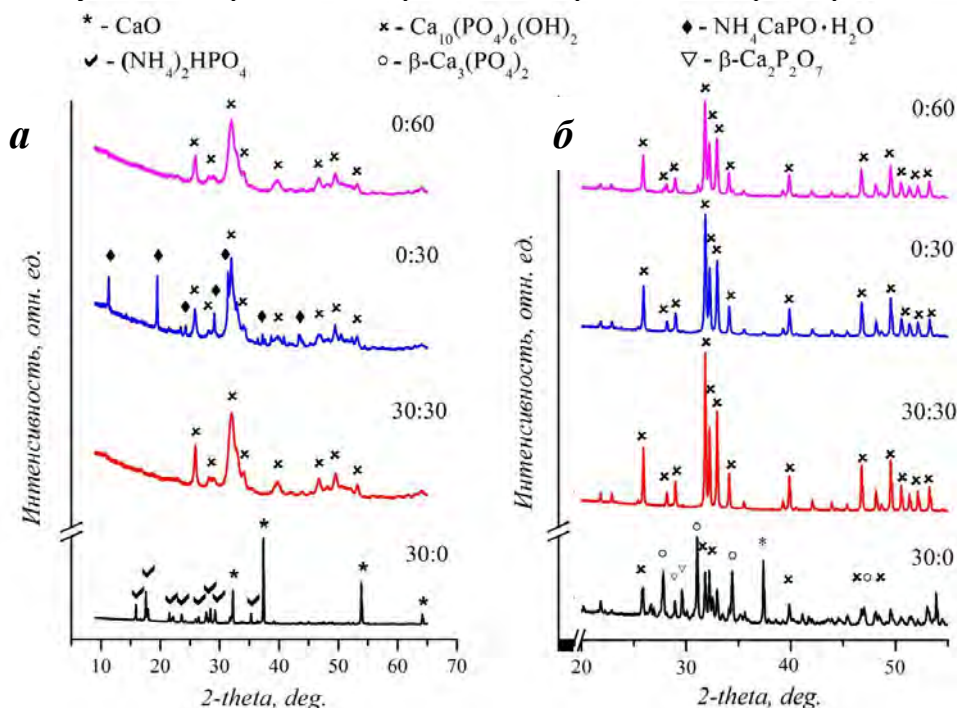


Рис. 2. Дифрактограммы материалов, полученных механохимическим синтезом, при варьировании продолжительности “сухого” и “мокрого” этапов: а – после синтеза, б – после прокаливании при  $900^\circ\text{C}$ .

Различают два случая механохимической активации: механохимические процессы, когда время механического воздействия и формирования поля напряжений и его релаксации больше времени химической реакции; и механическая активация, при которой время механического воздействия и формирования поля напряжений меньше времени химической реакции, или вообще эти процессы разделены во времени. Наш случай по такому разделению можно отнести к синтезу гидроксиапатита в условиях механической активации, т.е. действительно процессы механического воздействия и химической реакции разделены во времени. При этом искомый результат в виде 100%-ного ГА достигается в любом случае при проведении химической реакции как без, так и с механическим воздействием. Однако необходимо еще изучить влияние этого воздействия на такие параметры как дисперсность порошка, структурные характеристики, поведение при спекании и т.д., что является следующим этапом в данном исследовании.

Автор выражает благодарность за выполнение рентгенофазового анализа Сиротинкину В.П. (лаб.№13), а также зав.лаб.№20 Баринову С.М.

#### Литература:

- Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика в медицине. М.: Наука. 2005. 284 с.  
 Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т.75. №3. С.203-216

# ГЕТЕРОВАЛЕНТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Садыков Х.А.

Россия, НИИ физики ЮФУ, e-mail: ilich001@yandex.ru

В последние годы стремительно растёт интерес к мультиферроикам – обширному классу веществ, в которых может происходить упорядочение по двум из возможных типов параметров порядка (магнитному, дипольному или упругому). Из них наиболее интересны как с практической, так и с теоретической точек зрения, – сегнетомагнетики, которые сочетают магнитные и сегнетоэлектрические свойства. Наиболее перспективным сегнетомагнетиком является феррит висмута, в котором сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочения сохраняются до рекордно высоких температур  $T_c \sim 1083$  К и  $T_N \sim 643$  К. Однако, керамические, то есть наиболее удобные для массового производства, материалы на основе феррита висмута характеризуются высокими электропроводностями и коэрцитивными полями, что делает невозможной их поляризацию. Одним из наиболее эффективных методов изменения физических свойств сегнетоэлектриков (СЭ) является метод введения небольших (не более 10 ат.%) добавок монооксидов различных элементов (модифицирование). Большие возможности этого метода обусловлены существованием значительного количества монооксидов металлов и их комбинаций, способных растворяться в сложных оксидах, в частности, в СЭ оксидах со структурой типа перовскита, в широких пределах концентраций, а также оксидов элементов, образующих при введении в исходные объекты "плавни" ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $V_2O_5$ ), и, наконец, добавок комбинированного действия, оказывающих влияние на свойства исходных систем за счет образования жидкой фазы (ЖФ) и катион-обменного взаимодействия с основой (модифицирующие стекла). Несомненным достоинством метода является возможность, сохранив комплекс специфических свойств модифицируемых объектов, незначительным варьированием их состава избирательно изменять значения некоторых параметров в нужном направлении. В связи с тем что феррит висмута и материалы на его основе относятся к группе труднополучаемых соединений, целью настоящей работы стало выявления особенностей фазообразования при их гетеровалентном модифицировании.

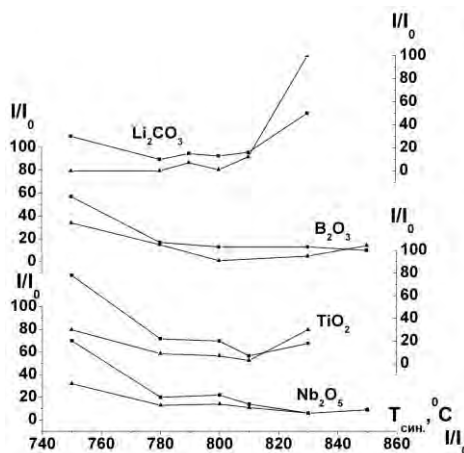


Рис. Относительные интенсивности рентгеновских максимумов ( $I/I_0$ ), соответствующих содержанию примесных фаз в модифицированных материалах на основе  $BiFeO_3$ , синтезированных при разных температурах.

В настоящем исследовании в качестве модификаторов были выбраны оксидные соединения, склонные к образованию жидких фаз ( $Li_2CO_3$ ,  $B_2O_3$ ) и оксиды высокозарядных ионов ( $Nb_2O_5$  и  $TiO_2$ ). Модификаторы вводились сверхстехиометрически в количестве 0,5 масс. %. Все образцы получены твердофазным методом и спекались по обычной керамической технологии. Температуры и времена выдержек на этапах синтеза и спекания подбирали на серии проб с промежуточным контролем фазового состава реагентов и продуктов реакций при помощи рентгеновской дифракции. Температуры синтеза ( $T_{синт.}$ ) подбирали в интервале  $T_{синт.,1,2} = (750 \div 850)^\circ C$ , времена выдержек  $\tau_1 = 10$  ч.,  $\tau_2 = (2 \div 5)$  ч. Температуры и времена спекания выбирали в интервале  $T_{сп.} = (800 \div 950)^\circ C$ ,  $\tau_{сп.} = (1 \div 2)$  ч.

На рисунке приведены относительные интенсивности рентгеновских максимумов ( $I/I_0$ ), соответствующих содержанию примесных фаз, в модифицированных материалах на основе  $BiFeO_3$ , синтезированных при разных температурах.



При детальном рассмотрении рисунка видно, что во всех случаях вплоть до 780<sup>0</sup>С происходит стремительное снижение содержания примесей. Затем, в области температур (780 ÷ ~800)<sup>0</sup>С, в случаях введения (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) количество примесей несколько возрастает и вновь снижается, достигая минимума при некоторой температуре, индивидуальной для каждого из модификаторов: ~800<sup>0</sup>С для Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 810<sup>0</sup>С для TiO<sub>2</sub>, 830<sup>0</sup>С для Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При модифицировании оксидом бора общее содержание примесей значительно выше, чем при использовании других добавок. В этом случае построенная зависимость I/I<sub>0</sub> = f(T<sub>синт.</sub>) имеет лишь один размытый минимум, что, вероятно, связано с большим исследовательским температурным шагом и узким интервалом проявления выявленных в других случаях эффектов.

Таблица 1. Результаты первого синтеза керамик BiFeO<sub>3</sub> + 0,5 масс. % модификаторов

Состав модификатора	Оптимальная Т синтеза (°С) и время (ч)	Содержание примесей
0,5масс.%TiO <sub>2</sub>	810 – 10	7% Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub> , 3%Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
0,5масс.%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	830 – 10	6% Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub> , 6%Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
0,5масс.%Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	800 – 10	13% Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub> , следы Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
0,5масс.%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800-10	13% Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub> , 5%Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>

Таблица 2. Результаты второго синтеза керамик BiFeO<sub>3</sub> + 0,5 масс. % модификаторов

Состав модификатора	Оптимальная Т синтеза (°С) и время (ч)	Содержание примесей
0,5масс.%TiO <sub>2</sub>	830 – 5ч	8% Bi <sub>25</sub> Fe <sub>1</sub> O <sub>40</sub> , 4% Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
0,5масс.%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	840 – 5ч	10% Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , 7% Bi <sub>25</sub> Fe <sub>1</sub> O <sub>40</sub>
0,5масс.%Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	800 – 5ч	20% Bi <sub>25</sub> Fe <sub>1</sub> O <sub>40</sub> , 8% Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
0,5масс.%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	810 – 5ч	30% Bi <sub>25</sub> Fe <sub>1</sub> O <sub>40</sub> , 10% Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>

Оптимизированные температуры синтеза и относительные интенсивности рентгеновских максимумов (I/I<sub>0</sub>), соответствующих содержанию примесных фаз, представлены в табл. 1,2. Анализ таблиц свидетельствует о том, что минимального содержания примесей при синтезе удастся добиться при использовании оксидов высокозарядных ионов (TiO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), которые, вероятно, внедряются в В-подрешётку на место железа и, за счёт образования более прочных электрон-насыщенных связей, упрочняют основной кислород-октаэдрический каркас и, как следствие, стабилизации структуры. При этом заметно, что меньшее количество примесей наблюдается при модифицировании оксидом титана, что, очевидно связано с более полным встраиванием близкого по заряду иона в кристаллическую решётку, образованную FeO<sub>6</sub> – октаэдрами. Это подтверждается меньшей оптимальной Т<sub>синт.</sub> Ti – содержащего материала. Использование добавок, образующих при синтезе жидкие фазы, приводит как к увеличению скорости синтеза феррита висмута, так и к его разложению, что проявляется в сужении интервала оптимальных условий обжига, а, следовательно, увеличению содержания примесей в продуктах синтеза и невозможности спекания материала. Результаты спекания керамик представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты спекания керамик BiFeO<sub>3</sub> + 0,5 масс. % модификаторов

Состав модификатора	Оптимальная Т спекания (°С)	Измеренная плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание примесей
0,5 масс.%TiO <sub>2</sub>	930	7,61	10%Bi <sub>25</sub> Fe <sub>1</sub> O <sub>40</sub> , 9% Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
0,5 масс.% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	900	6,42	11%Bi <sub>25</sub> Fe <sub>1</sub> O <sub>40</sub> , 11% Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
	920	7,28	18% Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , 6% Bi <sub>25</sub> Fe <sub>1</sub> O <sub>40</sub>

Из данных, представленных в таблице, видно, что дополнительная термическая обработка, неизбежная при спекании керамик, приводит к увеличению содержания примесей в результате частичного разложения феррита висмута. Кроме того, следует отметить, что минимального содержания примесей и существенно более высокой плотности при спекании удастся добиться при введении 0,5 масс. % оксида титана.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – Резниченко Ларисе Андреевне и сотрудникам отдела активных материалов – Шилкиной Лидии Александровне, Тельновой Людмиле Сергеевне, Сорокун Татьяне Николаевне за неоценимую помощь в проведении и обсуждении этой работы.

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni<sub>3</sub>Al

Семина Е.И.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, merlin60@yandex.ru

Известно, что жаропрочные композиционные сплавы на основе алюминиды никеля (Ni<sub>3</sub>Al) выгодно отличаются от известных материалов более высокими технологическими и эксплуатационными свойствами при рабочих температурах. Они содержат, как правило, ряд легирующих элементов с различной температурой плавления, °С (Al – 660; Ni – 1453; W – 3410; Ta – 3000; Mo – 2610).

Для выявления преимуществ того или иного способа опробован ряд методов получения и формирования термостабильной структуры жаропрочных сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al с повышенными механическими свойствами за счет лигатуры.

Для наплавки износостойких и жаропрочных до 1100 °С сплавов на основе легированного алюминиды  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, отличающихся значительной химической неоднородностью наплавленного металла и склонностью его под действием жесткого термомеханического цикла сварки к образованию горячих трещин, предпочтительны процессы электрошлаковой наплавки в секционном кристаллизаторе. Вращение шлаковой ванны обеспечивает равномерное расплавление и перемешивание всех вводимых компонентов.

Качество наплавленного электрошлаковой наплавкой металла определяют два основных фактора: ориентированная кристаллизация и рафинирование металла при взаимодействии его с перегретым шлаком. В результате наплавленный металл характеризуется высокой степенью гетерогенности структуры, состоящей из дисперсных частиц твердого раствора на основе  $\gamma$ -фазы, в которой содержится вторичная  $\gamma'$ -фаза. Также электрошлаковая наплавка позволяет получить направленное, последовательное расположение кристаллов. Что способствует повышению износостойкости наплавленного металла.

Повысить механические свойства в сравнении с электрошлаковой наплавкой позволяет метод высокоградиентной направленной кристаллизации с охлаждением на установке УВНЭС. В условиях дендритного роста при направленной кристаллизации жаропрочного сплава существует жидко-твердая область, которая состоит из закристаллизовавшихся осей дендритов, ориентированных в направлении роста, и расплава, сосредоточенного в междендритном пространстве. Повышение температурного градиента способствует получению более качественной структуры металла.

Объединить положительный эффект электрошлаковой наплавки и высокоградиентной направленной кристаллизации позволит метод электрошлакового литья с последующей направленной кристаллизацией. Он позволит существенно повысить свойства жаропрочного сплава в результате устранения поперечных границ зерен. Процесс направленной кристаллизации осуществляется при перемещении из кристаллизатора жидкого жаропрочного сплава, накопленного в его металлической ванне, из зоны нагрева в зону охлаждения, литейную охлаждаемую форму – изложницу.

Автор выражает благодарность научному руководителю доц. Цурихину С.Н., оказавшему неоценимую помощь при выполнении данной работы.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ TiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ

Синайский М.А.

Россия, ИМЕТ РАН, sinaisky@imet.ac.ru

**Введение** Исследования промышленного рынка и технологий [1] указывают на то, что порошки диоксида титана широко используются в различных областях промышленности: в производстве лакокрасочных материалов, адсорбентов, плазменных покрытий, ламинированной бумаги, косметики, фармацевтической, пищевой продукции и др. Относительно новой областью применения нанодиоксида является его использование как вещества, обладающего высокой фотокаталитической активностью: в производстве экономичных пластмасс и синтетических волокон, разрушающихся на свету, в производстве фотокаталитических материалов (бетон и краски, светофильтры) [2].

Потребление диоксида титана в мире в 2010 г оценивается в 5,31 млн. тонн.

В настоящее время в мире наблюдается увеличение спроса на нанопорошки диоксида титана для использования в различных приложениях. Следует отметить возрастающее количество новых применений нанодиоксида титана, а также то обстоятельство, что этот материал является одним из самых востребованных наноматериалов.

Сложность технологических процессов производства диоксида титана, проблемы с утилизацией образующихся отходов хлоридных технологий, а также возможная токсичность этих частиц являются главными факторами, сдерживающими развитие применения нанодисперсного  $TiO_2$  [1, 3]. Развитие методов получения нанопорошков  $TiO_2$  с требуемыми свойствами представляется важной практической задачей.

**Синтез нанопорошка  $TiO_2$**  Для получения нанопорошка  $TiO_2$  использовалась реакция окисления титаносодержащего материала (с использованием  $Ti$ ,  $TiH_2$  в качестве исходного сырья) в кислородсодержащей среде (использовались различные сочетания воздуха, кислорода, азота и аргона). Использование термической плазмы электрических разрядов позволяет достичь образования наночастиц диоксида титана менее 200 нм [4]. В сочетании с закалкой продуктов реакции это создает необходимые условия для получения диоксида титана в виде нанопорошка с размером частиц менее 30 нм.

Для получения диоксида титана с частицами требуемого размера исходное дисперсное сырье с потоком воздуха, азота или аргона вводилось в зону синтеза (в плазменную струю), насыщенную кислородом для полного проведения реакции окисления. Содержание кислорода и энтальпия плазменной струи варьировались дополнительным вводом или заменой воздуха на кислород. Для избегания начала реакции в линии подачи сырья транспортный газ был в ходе экспериментов заменен на аргон и азот.

Для предотвращения роста частиц  $TiO_2$  после выхода из реакционной зоны продукты синтеза подвергают закалке путем разбавления их холодным потоком воздуха. Закалка газодисперсного потока на выходе из плазмохимического реактора позволяет резко сократить время коагуляции и коалесценции продуктов реакции и является обязательным элементом в процессе получения нанопорошков диоксида титана с малым размером частиц. Закалка образующегося порошкового продукта осуществлялась в перпендикулярном сечении с использованием кольца внутри плазменного реактора или с отдельной закалочной камерой, находящейся между плазмотроном и камерой реактора. Для увеличения высокотемпературной зоны протекания реакции в сочетании с закалочной камерой использовалась поддерживающая высокая температуры (до 3000 °C) углеродная форкамера.

Для достижения целей были реализованы режимы технологического процесса в диапазонах параметров, обеспечиваемых используемой установкой с плазменным реактором с ограниченным струйным течением:

Параметры процесса	Единица измерения	Диапазон изменения
Электрическая мощность плазмотрона	кВт	13-21
Концентрация кислорода в плазмообразующем газе	об. % $O_2$	15 – 53
Расход плазмообразующего газа	м <sup>3</sup> /ч (норм. усл.)	0.5– 2.6
Коэффициент избытка кислорода (по отношению к стехиометрии)	Коэф.	0,9 – 26,7
Расход сырья	г/мин	0.7 – 35,0

**Анализ нанопорошков  $TiO_2$**  Для аттестации получаемых нанопорошков использовался комплексный анализ, включающий в себя несколько методов и приборов [5]. Для исследования дисперсного состава в совокупности с методикой фракционного разделения методом седиментации в жидкой среде использовались: сканирующая (Carl Zeiss NVision 40) и просвечивающая электронная микроскопия (Jeol JEM-2100) со статистической обработкой микрофотографий с помощью программного комплекса ImageScope M; метод тепловой десорбции азота – метод БЭТ (анализатор удельной поверхности Micromeritics TriStar 3000); методы лазерного светорассеяния – лазерная дифракция (Malvern Mastersizer 2000) и фотокорреляционная спектроскопия (Malvern Zetasizer Nano).

Регистрацию рентгенодифракционных спектров осуществляли на рентгеновском дифрактометре “Ultima-IV” фирмы “Rigaku” (Япония). Расчеты размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и значения микродеформации, а также количественного фазового состава исследуемых порошков были проведены по программному пакету “PDXL” и “MAUD”, разработанному на базе модифицированного метода Ритвельда [6].

**Результаты** В результате экспериментов были получены нанопорошки  $\text{TiO}_2$  в широком диапазоне значений среднего размера от 5 до 200 нм. Распределение частиц полученных порошков близко к логнормальному и напрямую зависит от параметров процесса.

Соотношение содержания рутиловой и анатазной форм в исследованных смесях изменяется в широком диапазоне (от 3 вес.% до 72 вес.% по рутилу). Наблюдающееся уширение дифракционных пиков обусловлено малыми размерами ОКР, микродеформации практически отсутствуют. Рассчитанные средние размеры кристаллитов мало отличаются для рутильной и анатазной фаз и хорошо коррелируют со средними размерами, полученными методом БЭТ.

В результате экспериментов по получению нанопорошков диоксида титана при использовании различного сырья металлического титана и его гидрида не было замечено заметного влияния на дисперсный состав продукта. При этом замечено немного большее содержание анатазной фазы в случае использования металлического сырья.

Проведение плазмохимического синтеза без закалки позволяет получать нанопорошки  $\text{TiO}_2$  со значением удельной поверхности в диапазоне 8-36 м<sup>2</sup>/г, синтез с закалкой позволяет достигать 50-160 м<sup>2</sup>/г. Для режимов с большим коэффициентом избытка кислорода замечено небольшое снижение дисперсности продукта.

Оптимальное расстояние закалочной струи от линии смешения дисперсного сырья с плазменной струей было определено в 40-50 мм (использовались закалочные камеры с диаметром 20 и 40 мм). Слишком короткая камера приводит к неполному испарению сырья, при использовании более длинной получается порошок с меньшей дисперсностью и с меньшим содержанием анатаза.

Таким образом, варьирование используемых ресурсных и геометрических параметров закалки позволяет контролировать ширину распределения, а также их средний размер наночастиц  $\text{TiO}_2$ ; варьировать содержание анатаза и рутила в порошке.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 16 ИМЕТ РАН (Цветкову Ю.В., Самохину А.В, Алексееву Н.В., и Коровкиной Н.Ф.) за помощь в постановке и проведении исследований, а также Сиротинкину В.П. за помощь в проведении фазового анализа порошков.

#### Литература

1. Основные тенденции и события на рынке диоксида титана - апрель 2012 г. сайт компании ООО «Петропавловск – Черная металлургия» [http://www.aricom.ru/rus/news/tio/2011/05/16/tio\\_448.html](http://www.aricom.ru/rus/news/tio/2011/05/16/tio_448.html).
2. US patent № 6.099.634. Fan-or disk-shaped titanium oxide particles, processes for production thereof and uses thereof.
3. А.Е. Рикошинский. Обзор рынка диоксида титана. Снабженец. №9 (410), 2004.
4. Агафонов К.Н., Алексеев Н.В., Самохин А.В., Куркин Е.Н. / Экспериментальное и численное исследование процесса формирования ультрадисперсного порошка оксида титана в канальном плазмохимическом реакторе / Теор. основы химической технологии, 1996, т. 30, № 1, с. 79-84
5. Синайский М.А. Комплексный анализ нанопорошков плазмохимического синтеза /Сборник статей под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова и др. – М: Интерконтакт Наука, 2009, С.313-316 – Режим доступа: [http://www.ruconf.ru/conf\\_results/files/km2009.pdf](http://www.ruconf.ru/conf_results/files/km2009.pdf)
6. Luterotti L., Scardi P. / Simultaneous Structure and Siz3-Strain Refinement by Rietveld Method / J. Appl. Cryst. 1990, v. 23, p. 246-252

## ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИБОРИДА ХРОМА

**Терентьева М.А.**

*Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, kafcmet@sibsiu.ru*

Диборид хрома  $\text{CrB}_2$  обладает высокой твердостью и износостойкостью, жаропрочностью и химической инертностью, в связи с чем находит применение в изготовлении покрытий, противостоящих абразивному износу, химической и газовой коррозии. Известные способы его получения и основные области применения могут быть представлены следующим образом (рисунок 1).

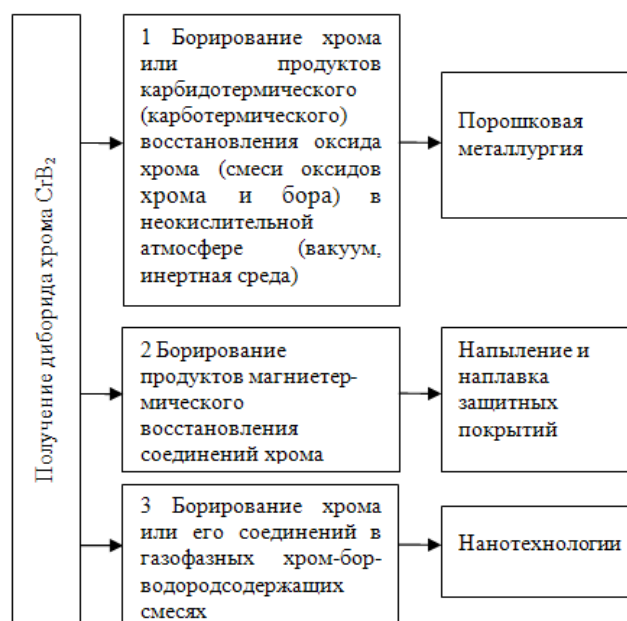


Рисунок 1 – Классификация способов получения диборида хрома CrB<sub>2</sub>

Целью настоящей работы является исследование плазмохимического синтеза диборида хрома из хром-бор содержащей шихты методом планируемого эксперимента и определение параметров, влияющих на выход продукта синтеза.

Технология предусматривает использование в качестве плазмообразующего газа азота технической чистоты, сырья (CrCl<sub>3</sub> и В) и восстановителя (H<sub>2</sub>). Технологический модуль создан на основе трехструйного прямоточного реактора.

Исследование процесса синтеза диборида хрома выполнено методом направленного планирования эксперимента [2]. Процесс можно представить реакцией:



Исследовалось влияние на содержание в продуктах синтеза диборида хрома и свободного бора начальной температуры плазменного потока (T<sub>0</sub>, К), температуры закалки (T<sub>3</sub>, К), содержания в шихте бора (в % от стехиометрически необходимого на диборид ([В]), количества восстановителя от стехиометрически необходимого для восстановления CrCl<sub>3</sub> ({H<sub>2</sub>}, %). При проведении эксперимента реализован полный факторный эксперимент 2<sup>4</sup>.

Анализ полученных данных показал следующий возможный путь повышения содержания в продуктах синтеза диборида хрома: увеличение начальной температуры плазменного потока, количества восстановителя и уменьшение содержания в шихте бора. При этом следует ожидать уменьшения содержания свободного бора. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм CrB<sub>2</sub> плазменного и для сравнения магнетермического синтезов приведены на рисунке 2, микрофотографии нанопорошка (НП) и микропорошка (МП), полученные методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии – на рисунке 3. Можно видеть, что нанопорошок однофазен, в то время как в микропорошке наряду с CrB<sub>2</sub> присутствует моноборид CrB. Анализ микрофотографий позволяет установить следующий основной размерный диапазон боридных частиц, соответствующий 20 – 70 нм для нанопорошка, 1 – 6 мкм – для микропорошка. Боридные наночастицы имеют, по крайней мере, двухслойную структуру, включающую боридное ядро и оболочку вокруг него, возможно, из аморфных хром-бор-кислородсодержащих соединений толщиной от 2 до 5 нм, склоны к образованию микроагрегатов размером до 150-180 нм.

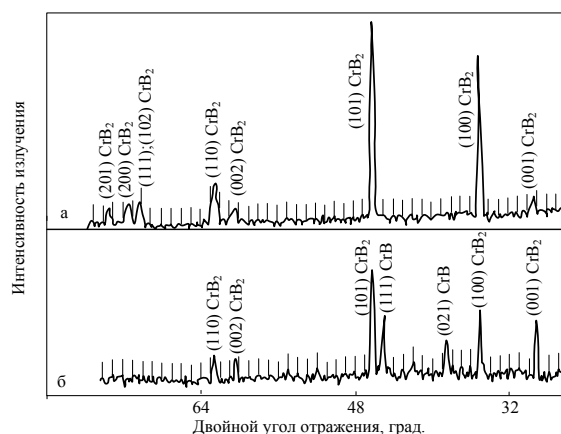


Рисунок 2 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм CrB<sub>2</sub> плазменного (а) и магнетермического (б) синтезов

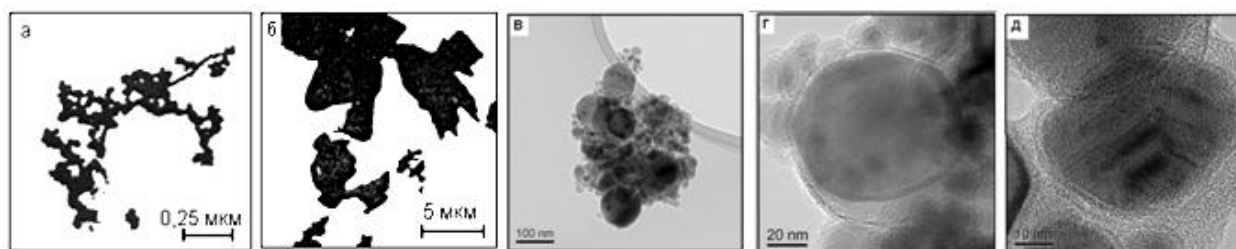


Рисунок 3 – Микрофотографии нанопорошка (НП) и микропорошка (МП) диборида хрома: а – ансамбль частиц НП – ПЭМ; б – ансамбль частиц МП – ПЭМ; в - ансамбль частиц и микроагрегаты НП – РЭМ; г – морфологическая картина микроагрегата НП – РЭМ; д – наночастицы НП – РЭМ

Экстраполяционная зависимость, описывающая процесс синтеза диборида хрома, имеет вид:

$$[\text{CrB}_2] = -3,149 + 0,015 \cdot T_0 + 0,016 \cdot \{\text{H}_2\} - 0,056 \cdot [\text{B}] \quad (2)$$

### Заключение

Исследован с привлечением метода планируемого эксперимента синтез диборида хрома. Получена математическая модель, описывающая влияние параметров синтеза на содержание в продуктах диборида хрома и примесей. Установлены условия повышения содержания диборида хрома в продуктах синтеза.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Галевскому Г.В., консультантам д.т.н., профессору Рудневой В.В., к.т.н., доценту Ноздрину И.В. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ РЕАКЦИОННОТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ β -ТКФ

Тетерина А.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, [kinskusha@mail.ru](mailto:kinskusha@mail.ru).

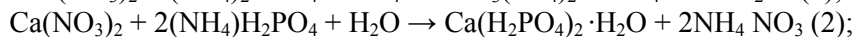
Новое тысячелетие характеризуется направленностью на улучшение качества и увеличение продолжительности человеческой жизни. Достижение этой цели, подразумевает так же и создание новых материалов для замены органов и тканей. А в связи с развитием таких важных для человека отраслей медицины как клиническая стоматология, реконструктивно-восстановительная хирургия, тканевая инженерия, создание и развитие биоматериалов переживает явный подъем.

Наиболее перспективную, и стремительно развивающуюся группу материалов для ортопедии представляют собой кальций фосфатные материалы, так как их состав схож с составом костной ткани. Процесс ассимиляции такого имплантата в организме сопровождается его частичным или полным растворением, проращением кровеносных сосудов, ростом, размножением и делением клеток с образованием клеточной среды, заполняющей поры имплантата, и, наконец, формированием

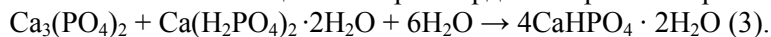
новообразованной костной ткани. По фазовому составу цемента костные цементы можно разделить на две группы - апатитовые и брушитовые цементы. Брушитовые цементы представляют больший интерес в связи с более высокой по сравнению с апатитовыми цементами скоростью биодеградации, что является определяющим фактором при использовании цементов в технологии инженерии костной ткани. Основная проблема синтезируемых структур заключается в необходимости сочетания их биосовместимости с достижением определенных прочностных характеристик, требуемых для успешного функционирования костных материалов в условиях реальных механических нагрузок.

Целью настоящей работы явилось формирование структуры и исследование свойств реакционнотвердеющих, биосовместимых резорбируемых материалов, предназначенных для использования в различных направлениях тканевой инженерии, в том числе, для замены костной ткани. В качестве основного объекта исследования были выбраны цементы на основе  $\beta$ -трикальцийфосфата ( $\beta$ -ТКФ) и монокальцийфосфата моногидрата (МКФМ). Для достижения указанной цели в работе решали следующие задачи: получение брушитового КФЦ и контроль микроструктуры и растворимости, pH, механических свойств, времени схватывания образцов, фазового состава в зависимости от процентного соотношения реагентов и введения добавок, таких как карбонат кальция, цитрат натрия и др.

Синтез -ТКФ проводили осаждением из водных растворов нитрата кальция и двухзамещенного фосфата аммония (1). МКФМ получали осаждением из растворов однозамещенного фосфата аммония и нитрата кальция концентрации 1 моль/л (2).



В качестве затворяющей жидкости был использован 8%-водный раствор лимонной кислоты. При смешивании компонентов цемента при твердении протекала реакция (3):



Было экспериментально установлено оптимальное соотношение порошок\жидкость, равное 0,75. Время схватывания, для данного соотношения составляет 7-8 мин, время твердения - 10-12 мин. Для поддержания pH цемента, близкого к физиологическому (7,4), использовали порошок карбоната кальция и гранулы КГА. Выявлено, что в процессе твердения происходит увеличение pH до 7,3-7,4 через сутки после формования образца. Введение в цементный порошок сферических гранул КГА так же привело к увеличению времени схватывания до 9-10 мин;

Определено, что использование в качестве добавки сферических гранул  $\text{CaCO}_3$  размером 50-100 мкм позволяет увеличить прочность в 1,5-2 раза. Прочность при сжатии цементных образцов с гранулами карбоната кальция через 5 суток после затворения – 5 МПа. Методом СЭМ была исследована структура образцов, хранящихся на воздухе. Микроструктура цемента, через 5 суток после твердения, является неоднородной; она представлена кристаллами пластинчатой формы, которые связаны аморфной составляющей. Поры имеют близкую к сферической форму и размер от 10 до 100 мкм.

Таким образом, разработан КФЦ, характеристики которого удовлетворяют требованиям, предъявляемым к костным цементам, способный найти применение в остеопластической хирургии.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл-корр. РАН, проф. Баринову С.М., д.т.н. Комлеву В.С., к.х.н. Фадеевой И.В., и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы отделения химии наук о материалах Президиума РАН ОХ 7.

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $\text{MoSi}_2$ - $\text{WSi}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Титов Д.Д.

Россия, ИМЕТ РАН, [mitytitov@gmail.com](mailto:mitytitov@gmail.com)

В работах [1-3] показано, что важным фактором для получения плотной керамики на основе  $\text{MoSi}_2$ - $\text{WSi}_2$  является однородность распределения дисилицида вольфрама в твердом растворе дисилицида молибдена. Равномерное распределение дисилицида вольфрама было достигнуто методом



СВС (ИСМАН, г. Черногоровка) [3]. Керамика с наивысшими показателями механической прочности и низкой пористостью была получена при соотношении 70 мас.% MoSi<sub>2</sub> и 30 мас.% WSi<sub>2</sub> [1].

В данной работе использовали металлоорганическую добавку, содержащую алюминий (этилацетоацетатэтоксисилоксановый олигомер, далее алюмооксид) растворенную в толуоле. В порошок 70 мас.% MoSi<sub>2</sub> и 30 мас.% WSi<sub>2</sub>, полученный методом СВС, добавляли жидкую добавку алюмооксида эквивалентную получению в композите 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хорошо перемешивали полученную суспензию и оставляли на 12 часов сушиться на воздухе. Далее затвердевшую смесь размалывали в планетарной мельнице в течение 4 минут со скоростью 200 об./мин (Pulverisette 5 фирмы Fritsch GmbH (Германия)). Для удаления органической составляющей в течение 2 часов при температуре 750°C в атмосфере аргона органическая связка выжигалась в вакуумной печи (СШВЭ-1,25/25-И2, СССР). Затем порошки повторно перемалывали, так как наблюдалось агломерирование порошка. Порошок с добавкой алюмооксида дополнительно обжигали в муфельной печи при температуре 300°C. Затем в порошки добавляли временную технологическую связку (натуральный каучук, растворенный в бензине), гранулировали и прессовали при удельном давлении 100 МПа. Полученные балочки помещали в вакуумную печь и обжигали в среде аргона при температуре 1700°C в течение 30 минут. Для полученных керамических образцов состава 70 мас.% MoSi<sub>2</sub> – 30 мас.% WSi<sub>2</sub> + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определен предел прочности на изгиб 3 точечным методом (Instron 5581 (Великобритания)), плотность (гидростатическим взвешиванием в керосине), микротвердость и гравиметрическим методом исследована стойкость к окислению при температуре 750°C на воздухе. Изменение массы образцов определяли на аналитических весах (AND, Япония) с точностью ±0,0001 г.

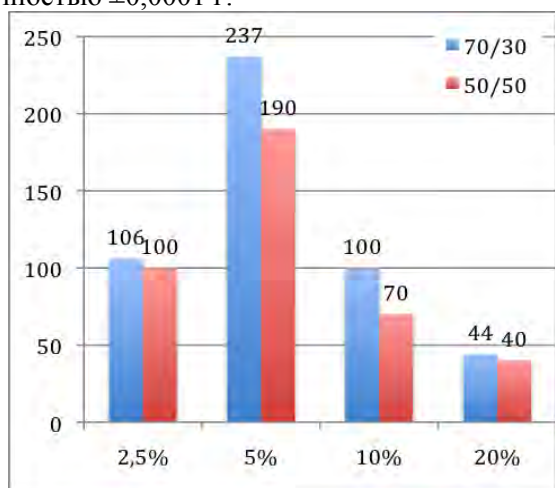


Рисунок 1. Предел прочности на изгиб керамических образцов состава 70 мас.% MoSi<sub>2</sub> – 30 мас.% WSi<sub>2</sub> + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рисунок 2. Изменение предела прочности на изгиб до и после окисления при температуре 750°C в течение 100 часов.

На рисунке 1 приведены зависимости предела прочности на изгиб в зависимости от количества добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, введение 5 мас.% добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышает предел прочности на изгиб до 240 МПа, это свидетельствует о том, что добавка хорошо распределена по межзеренным границам композита. Дальнейшее увеличение количества добавки приводит к снижению механических характеристик и повышению открытой пористости образцов.

После 100 часов окисления предел прочности падает на 10-15% для образцов с 2,5 и 5 мас.% Алумоксана и на 75% для образца с 10 мас.%, образец с 20 мас.% окислился полностью (рис. 2). Подобное снижение предела прочности объясняется различием в плотности образцов, а следовательно наличием открытой пористости, которая возрастает с увеличением органической добавки. По-видимому, во время спекания происходят различные фазовые изменения с оксидом алюминия, которые препятствуют плотному спеканию частиц дисилицида в следствие чего образуются каналы и пустоты, которые при окислении способствуют быстрой диффузии кислородом и как результат окислению с последующим разрушению матрицы дисилицида молибдена-вольфрама.

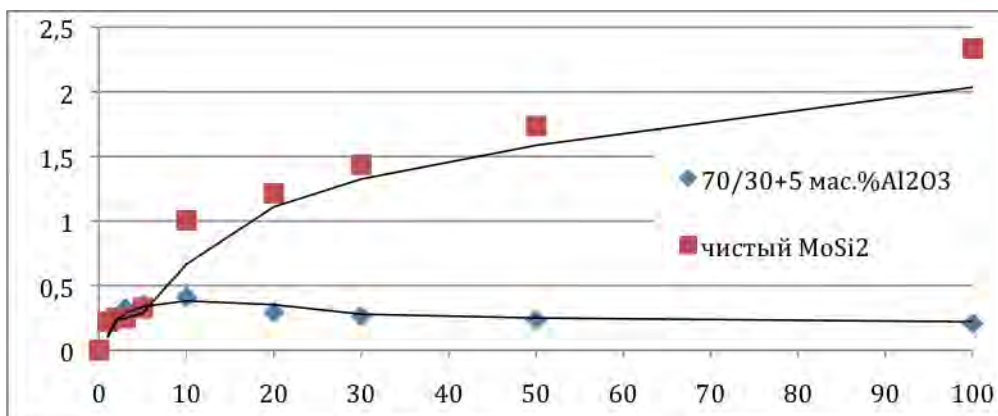


Рисунок 3. Кинетика окисления керамических образцов состава 70 мас.% MoSi<sub>2</sub> – 30 мас.% WSi<sub>2</sub> + 5 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и чистого дилицида молибдена.

Исследование низкотемпературного окисления композита с самой высокой плотностью и прочностью 70MoSi<sub>2</sub>–30WSi<sub>2</sub>+5 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показало, что в первые 10 часов окисления при 750 °С образец набирает массу за счет поверхностного окисления (до 0,4 %) (рис. 3). Затем масса немного уменьшается, т.к. начинает испаряться с поверхности MoO<sub>3</sub>. После 100 часов масса практически не меняется, т.к. образец с 5 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает низкой пористостью. По сравнению с чистым дилицидом молибдена композит значительно превосходит его по стойкости к низкотемпературному окислению, что свидетельствует о высокой стойкости данного композита к низкотемпературному окислению.

#### Выводы

1. Получены композиты MoSi<sub>2</sub>-WSi<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием металлоорганических соединений.
2. Установлено, что введение алюминоксана приводит к образованию оксида алюминия, который равномерно распределяется по матрице дилицида, вследствие чего прочность образцов возрастает до 240 МПа.
3. Показано, что введение 5 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышает стойкость низкотемпературного окисления композита 70 мас.% MoSi<sub>2</sub> – 30 мас.% WSi<sub>2</sub>.
4. Установлено, что после 100 часов окисления образец с 5 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> теряет не более 10% прочности.

Выражение благодарности Автор выражает благодарность своим научным руководителям Каргину Ю.Ф. и Поповой Н.А. за всестороннюю помощь при подготовке данного материала, Институту ИСМАН г. Черноголовка в лице Горшкова В.А. и ГНИИХТЭОС в лице Щербаковой Г.И. за предоставленные порошки MoSi<sub>2</sub> и WSi<sub>2</sub> и растворы металлоорганических добавок, а также Федотову А.Ю. и Бакуновой Н.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П – 7.

#### Литература

1. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Попова Н.А. Взаимодействие в системе MoSi<sub>2</sub>-WSi<sub>2</sub> и влияние оксидных добавок на окисление // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, стр. 248.
2. Титов Д.Д. Влияние добавки каолина на низкотемпературное окисление композиционного материала на основе дилицида молибдена // IV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Сборник статей 2009, стр. 259.
3. Горшков В.А., Юхвид, В.И., Милосердов П.А. Закономерности автоволнового синтеза силицидов в системе Mo–W–Si. Журнал Неорганические материалы, 2010, (в печати).
4. Zhang H., Chen P., Tang S., Synthesis and Mechanical Properties of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WSi<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> Composites, Journal of Advanced Materials, Special Edition No. 1, 2006, P.77-81.

# РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ МАГНИТОТВЕРДОГО ПОРОШКОВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co

Устюхин А.С.

Россия, ИМЕТ РАН, fcbneo@yandex.ru.

Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co относятся к деформируемым сплавам, как в горячем, так и в холодном состоянии, а также обладают довольно редким сочетанием высоких магнитных свойств с пластичностью и коррозионной стойкостью. Деформируемые магнитотвердые материалы системы Fe-Cr-Co используются, главным образом, для производства малогабаритных постоянных магнитов. Можно констатировать, что проблеме получения постоянных магнитов из Fe-Cr-Co магнитотвердых сплавов методами порошковой металлургии уделялось недостаточно внимания. Из литературы известно всего несколько работ и патентов, в которых было показано, что постоянные магниты, полученные методами порошковой металлургии, практически не уступают по своим магнитным гистерезисным свойствам магнитам, полученным методами плавки и литья [1-2]. При этом в перспективе метод порошковой металлургии производительнее и экономически выгоднее, поскольку в литейном производстве используют низкопроизводительный процесс шлифования для снятия литейных припусков, достигающих иногда нескольких миллиметров. Кроме того, производство постоянных магнитов из твердых и хрупких магнитотвердых сплавов сопровождается нередко значительным браком (достигающим 10 % от загрузки) из-за механических разрушений при термообработке и шлифовании.

Существенным недостатком порошковых магнитотвердых сплавов является остаточная пористость. Пористость негативно сказывается в первую очередь на магнитных свойствах материала. Но насколько сильно её влияние в частности в сплавах системы Fe-Cr-Co – сказать сложно, поскольку эта область мало изучена. Пористость магнитотвердых материалов можно понизить путем повышения температуры и времени спекания. Например, в предыдущих исследованиях удавалось получать образцы магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co с пористостью около 1,5 – 2 % при температуре спекания 1420 °С в течение 2,5 часов [3]. Уровень магнитных свойств этих образцов соответствовал ГОСТу. Однако, температура спекания 1420 °С довольно высока, чтобы данную методику можно было внедрить в массовое производство.

В данной работе было исследовано влияние температуры спекания на пористость и магнитные свойства сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W-0,5Si (% масс.). Смешивание исходных порошков проводили в турбулентном смесителе С 2.0, прессование осуществляли на ручном прессе в разъемной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм при давлении 600 МПа. Сырые прессовки имели относительную плотность около 75-77%. Спекание проводили в вакуумной шахтной печи часов при различных температурах, но одинаковом времени выдержки. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Оказалось, что при снижении температуры вплоть до 1330 °С включительно, плотность порошковых спеченных образцов практически не изменяется и находится в диапазоне 7,88 – 7,92 г/см<sup>3</sup>. И лишь при 1300 °С мы наблюдаем понижение плотности образцов до 7,82 – 7,84 г/см<sup>3</sup>. Магнитные гистерезисные свойства сплава измеряли на гистерезисграфе Permagraph L. Оказалось, что, несмотря на постепенное увеличение пористости, магнитные свойства сплавов, спеченных при более низких температурах, наоборот, улучшаются. Для образцов, спеченных при 1420° С:  $B_r = 1,07 - 1,15$  Тл,  $H_c = 53 - 57$  кА/м,  $(BH)_{max} = 23 - 28$  кДж/ м<sup>3</sup>, тогда как для образцов, спеченных при 1300° С:  $B_r = 1,09 - 1,16$  Тл,  $H_c = 57 - 59,5$  кА/м,  $(BH)_{max} = 28,8 - 33,2$  кДж/ м<sup>3</sup>. Возможно, это связано с влиянием легирующих элементов (Мо и W) на процесс спекания, поскольку в предыдущей работе с другим сплавом, легированном Ti, результат был обратным.

Автор выражает благодарность профессору, д.т.н Алымову М. И. и к.т.н. Миляеву И. М. за помощь в организации и проведении работы.

Список литературы

1. Green M. L., Sherwood R. C., Wong C. C. Powder metallurgy processing of CrCoFe permanent magnet alloys containing 5–25 wt. % Co. J. Appl. Phys. 1982, V. 53, No.3, P. 2398-2400.
2. Ряпосов И.В., Шацов А.А. Особенности легирования, структура и свойства порошкового магнитотвердого сплава с повышенными эксплуатационными характеристиками. Перспективные материалы, 2009, №1, с. 57-61.
3. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Устюхин А.С. Влияние легирования и режима спекания на магнитные гистерезисные свойства Fe-Cr-Co порошкового сплава. Физика и химия обработки материалов, 2011, №3, с. 34-38.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ W-Ni-Fe И W-Cu В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Фадеев А.А.

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

Псевдосплавы на основе вольфрама - металлические материалы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Они широко используются для изготовления изделий и конструкций со специальными свойствами, силовых конструкций повышенной надежности. Наиболее стратегически важным и масштабным направлением применения тяжелых вольфрамовых псевдосплавов W-Ni-Fe (W – 90-97 мас. %) является их использование в производстве сердечников бронебойных снарядов с высокой проникающей способностью, а так же в производстве контейнеров защиты от радиоактивного и рентгеновского излучений. Псевдосплавы W-Cu (Cu – 5-40 мас. %) широко используются как электроконтактные материалы с высокой электроэрозионной стойкостью при работе в цепях с высокой токовой нагрузкой.

Значительное повышение физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик изделий на их основе может быть достигнуто при переходе к наноразмерной структуре материала. [1-2]. Все известные методы получения металлических нанопорошков имеют специфические недостатки. Получение композитных нанопорошков псевдосплавов на основе вольфрама может быть эффективно осуществлено в результате восстановления оксидных соединений компонентов в водородсодержащей термической плазме электрических разрядов. Основные преимущества плазменного получения нанопорошков металлов заключаются в возможности получения различных типов нанопорошков – как индивидуальных металлов, так и их композиций, в возможности управления физико-химическими свойствами получаемых порошков в плазменных процессах и получением целевых продуктов с заданными характеристиками. Плазменные процессы характеризуются высокими скоростями, малыми размерами реакционной аппаратуры, использованием традиционного промышленного сырья, возможностью масштабирования с созданием промышленных установок с высокой единичной производительностью.

Для оценки условий образования металлических композиций W-Ni-Fe и W-Cu при взаимодействии оксидов соответствующих металлов с водородом при высоких температурах выполнены расчеты равновесного состава систем W-Ni-Fe-O-H и W-Cu-O- H с использованием программного комплекса TEPPA [3]. Из расчетов следует, что при охлаждении рассматриваемых систем, характеризующихся высоким избытком водорода, полное восстановление вольфрама до металла обеспечивается при температуре, превышающей начальную температуру конденсации никеля, железа и меди. При дальнейшем снижении температуры конденсация этих элементов будет происходить в присутствии в системах восстановленного вольфрама. Если вольфрам находится в виде наноразмерных частиц, то преобладающей может быть гетерогенная конденсация элементов на поверхности частиц вольфрама, в результате чего конечный продукт будет представлять собой наночастицы вольфрама с покрытием, предположительно, из сплава Ni-Fe и наночастиц вольфрама с покрытием из меди.

Получение наноразмерных композиций W-Ni-Fe и W-Cu осуществлено в результате химической конденсации паров металлов в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением [4]. Истечение плазменного потока при внезапном расширении канала в цилиндрический объем реактора с водоохлаждаемыми стенками обеспечивает быстрое охлаждение высокотемпературного потока. При снижении температуры ниже температур конденсации металлических паров происходит образование наноразмерных частиц и их последующий рост. Получение нанопорошков композиций W (95%wt) - Ni (3,5%wt) - Fe (1,5%wt) и W-Cu (20 мас.% Cu) осуществлено при восстановлении смеси порошков оксидов металлов WO<sub>3</sub> (-50мкм) + NiO (-10мкм) + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-10мкм) и WO<sub>3</sub> (-50мкм) + CuO (-50мкм) в потоке водородно-азотной плазмы (20 об. % водорода). Эксперименты проведены при следующих параметрах: полезная мощность плазматрона - 8.5-9.2 кВт; расход водородно-азотной смеси – 1.8-1.9 м<sup>3</sup>/ч; энтальпия потока плазмы – 5.8-6.2 кВтч/м<sup>3</sup>; расход смеси оксидов – 2.2-9,5 г/мин. Для исследования свойств полученных композиций нанопорошков использовались следующие методы: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, измерение удельной поверхности (БЭТ), анализ дисперсного состава методом лазерной дифракции, рентгенофазовый анализ, определение содержания кислорода.

По результатам электронной микроскопии конечный продукт состоит из наночастиц с размером в диапазоне 10 – 150 нм. На рисунках 1,2 представлены микрофотографии образцов нанопорошков W-Ni-Fe и W-Cu композиций, полученные различными методами электронной микроскопии.

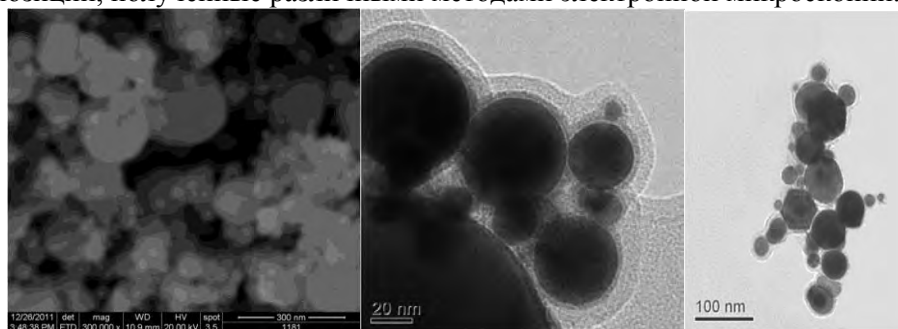


Рис.1. Микрофотографии образцов нанопорошков W-Ni-Fe композиций.

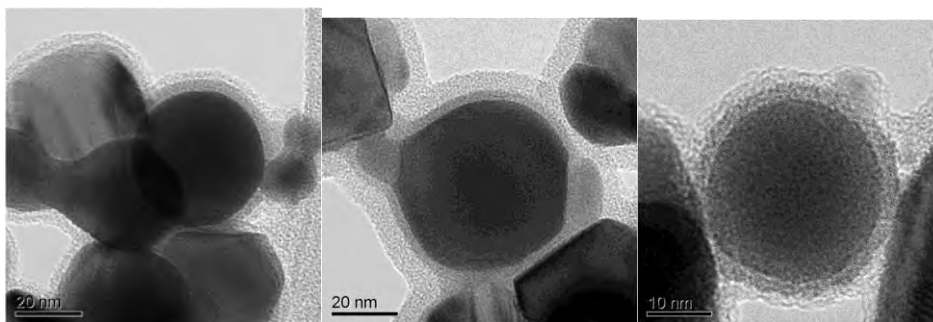


Рис.2. Микрофотографии образцов нанопорошков W-Cu композиций.

По данным рентгенофазового анализа в полученном порошке присутствуют только металлические фазы, наличие оксидов металлов не обнаружено. Наночастицы имеют как сферическую форму, так и ограниченную. На поверхности частиц имеется покрытие толщиной порядка единиц нанометров, что позволяет предположить присутствие металлического вольфрама с оболочкой из сплава Ni-Fe, а также частиц вольфрама с медной нанооболочкой. Удельная поверхность полученных порошков составляет 3.5 – 4.5 м<sup>2</sup>/г, что соответствует среднему размеру наночастиц 80 нм. Содержание общего кислорода в полученном порошке – 1.3-1.5 мас. %. После термообработки в среде водорода при температуре 600 С в течение 1 часа содержание кислорода уменьшилось до 0.6 мас.%, а удельная поверхность нанопорошка – до 2.8 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, результаты выполненных исследований показали возможность получения наноразмерных металлических композиций в системах W-Ni-Fe и W-Cu при восстановлении смеси оксидов металлов в водородсодержащей плазме, генерируемой в электродуговом плазматроне.

Автор выражает благодарность: научному руководителю - д.т.н., академику Цветкову Юрию Владимировичу; к.т.н. Самохину Андрею Владимировичу; к.т.н. Алексееву Николаю Васильевичу.

#### Литература

1. Chuvil'deev V. N., Moskvicheva A. V., Baranov G. V., Nokhrin A. V., Lopatin Yu. G., Belov V. Yu., Blagoveshchenskii Yu. V., and Shotin S. V.. Superhard Nanodisperse Tungsten Heavy Alloys Obtained Using the Methods of Mechanical Activation and Spark Plasma Sintering, *Technical Physics Letters*, 35, No. 11, (2009) pp. 1036–1039.
2. Поварова К.Б., Алымов М.И., Гаврилин О.С., Дроздов А.А., Качнов А.И., Кореновский Н.Л., Банных И.О. Структура и свойства компактных образцов тяжелых сплавов W-Ni-Fe-Co, приготовленных из нанопорошков, *Металлы*, №1, (2008), с. 65-69.
3. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». 24 – 26 августа 2005. Алматы, Казахстан. – Алматы: Казак университети, с. 52 – 57, 2005.
4. Патент РФ № 2311225, 2007 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Федотов М.А.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mikle\_fed@mail.ru*

Нанодисперсные оксиды железа являются перспективным классом материалов для использования в ядерной энергетике, производстве лакокрасочных изделий, пищевых красителях, биомедицине, очистке сточных вод. При этом, в каждом виде применения используется своя модификация фаз оксидов железа с определенными размерами частиц. Одним из способов получения оксидов железа разных модификаций является способ, который и был исследован в данной работе. Процесс состоит из получения гидроксида железа, используемого в качестве исходно сырья и дальнейший нагрев в электропечи при различных температурах.

Процесс получения исходного сырья происходит путем осаждения из раствора хлорида железа  $\text{FeCl}_3$  при добавлении раствора аммиака. В результате получается коллоидный раствор гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , который в присутствии воды переходит в гидро окисел  $\text{FeOОН}$ . Исследовалось влияние температуры раствора, при которой происходит смешивание хлорида железа и аммиака. Результаты рентгеноструктурного анализа полученного гидроксида железа показали следующее. При смешивании при комнатной температуре и при температуре  $0\text{ }^\circ\text{C}$  полученный гидроксид железа имеет аморфную структуру, а при смешивании при температуре свыше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  получаются частицы кристаллической структуры. Аморфная структура показывает относительно размытые пики, в то время как кристаллическая структура характеризуется ярко выраженными пиками. Для более точного заключения необходимо исследовать образцы при помощи просвечивающего микроскопа, и судить о структуре материала на основе полученных электронограмм. Образцы сушились двумя различными способами: на воздухе при комнатной температуре и при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Время сушки и температура не влияют на состав получаемого порошка гидроксида железа, т.к. фазовое превращение начинается при более высоких температурах. Для предотвращения агломерации частиц при сушке в образцы были добавлены различные ПАВ. Таким образом, было получено 3 группы образцов: гидроксид с добавлением уксусной кислоты, с добавлением этилового спирта и водный раствор (без добавления ПАВ). Результаты анализа удельной поверхности частиц показали, что самые мелкие частицы получаются при добавлении уксусной кислоты.

Затем полученный гидроксид железа помещается в печь со свободным доступом кислорода и нагревается при различных температурах в течение одного часа. Для получения оксида железа (III)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  достаточно отжигать гидроксид на воздухе при температуре свыше  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Но для получения других модификаций оксидов ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$ ) необходимо восстановление гидроксида железа. На основе работ, посвященных получению нанопорошков чистого железа, была установлена цепочка фазовых превращений исходного гидроксида железа в порошок чистого железа путем низкотемпературного восстановления водородом [1].

В данной работе в качестве восстановителя использовался активированный уголь. Для этого в измельченный порошок гидроксида железа добавлялось различное количество измельченного активированного угля. При отжиге при температуре свыше  $400\text{ }^\circ\text{C}$  по результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что количество угля влияет на фазовый состав полученного порошка оксида железа. При небольшом содержании угля образуются фазы гематита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), а при большем соотношении - фазы магнетита и гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Выражение благодарности.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, профессору, д.т.н. Коваленко Л.В.

Литература:

1. Ю.В. Балдохин, И.П. Суздалев, В.Е. Прусаков, Д.А. Бурназян, В.П. Корнеев, Л.В. Коваленко, Г.Э. Фолманис. Исследование наноструктур, образующихся при водородном восстановлении  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . // Химическая физика, 2012, том 31, №1, с. 88-96.

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛИЧЕСКОГО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Хлопицкий А. А.

Украина, Днепропетровск, Украинский государственный химико-технологический университет,  
oxideZr@rambler.ru

Стабилизированный диоксид циркония все чаще находит новые области своего применения, как в Украине так и в мире в целом. Основная часть его используется в производстве огнеупорной керамики, а также при получении катализаторов, адсорбентов и стержней для атомной промышленности. Последние годы, появилась тенденция к энергосбережению всех стран в связи с предстоящим окончанием горючих ископаемых, поэтому появление сравнительно новой технологии применения стабилизированного диоксида циркония в производстве топливных элементов ("Fuel Sell"). Эта технология позволяет решать проблему энергосбережения, которая основана на получении энергии при переходе воды в пар и обратно и экологию, что влечет за собой сокращение парниковых газов, вплоть до исчезновения. В мировой практике эту технологию развивают такие страны как: Япония, США, Канада и Великобритания. Украина только начинает осваивать данную технологию.

С целью применения стабилизированного диоксида циркония в технологии "Fuel Sell", к нему предъявляются жесткие требования. Основное из которых – получение стабилизированного диоксида циркония в нанокристаллическом виде.

Методов получения стабилизированного диоксида циркония множество. Основные из них это соосаждение, термический синтез, криохимический синтез, гидротермальный синтез. Все они в свою очередь характеризуются определенными особенностями, которые присущи к данному методу.

В последнее время наибольший интерес вызывает гидротермальный синтез (метод). Он подразделяется на множество подметодов, таких как: термогидролиз, обработка, гидролиз из соли, спекание, перекристаллизация.

Нами рассмотренный гидротермальный гидролиз. Это связано с тем, что он дает возможность получать особо чистые оксиды, где содержание примесей не превышает  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мас.%. С целью влияния на процесс синтеза стабилизированного диоксида циркония, изменяя тем самым морфологию на стадии гидролиза использовали органические кислоты.

В качестве исходных реагентов для синтеза использовали: оксихлорид циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , оксид иттрия и органические кислоты (адипиновую, винную и янтарную). Процесс проводили в автоклаве, при температуре  $300^\circ C$  и давлении 10МПа, на протяжении двух часов. Синтез стабилизированного диоксида циркония проводили таким образом – органические кислоты добавляли непосредственно в раствор оксихлорида, а потом проводили гидролиз в автоклаве.

Температура прожига готовых образцов  $600^\circ C$ , в течение двух часов. Размер частиц колеблется в интервале 17–39 нм. Наиболее лучшие результаты, наблюдались при использовании адипиновой кислоты.

Для сравнения полученных результатов исследования гидротермального синтеза стабилизированного диоксида циркония из раствора, использовали следующие показатели: концентрация фазы и степень исключения циркония из раствора. Полученные результаты представлено в таблице.

Фазовый состав и степень извлечения диоксида циркония при гидротермальной обработке растворов оксихлорида циркония

Образец	Концентрация фазы, %		Степень извлечения циркония ( $\alpha$ , %)
	М – $ZrO_2$	T – $ZrO_2$	
$ZrOCl_2 + Y_2O_3$	5	95	96,3
$ZrOCl_2 + Y_2O_3$ + органическая кислота	2,5	97,5	99,8

Из приведенных в таблице данных видно, что концентрация тетрагональной фазы находится в пределах от 95,5 – 97,5%; степень извлечения циркония из раствора оксихлорида: 96,3 – 99,8%. Введение в систему органической кислоты приводит к увеличению концентрации тетрагональной фазы (97,5%) и степени извлечения диоксида циркония из раствора оксихлорида (99,8%).



## ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБИДА ХРОМА

Ширяева Л.С.

*Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, kafcmet@sibsiu.ru*

Высший по содержанию углерода карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  – износо- и коррозионностойкий, твёрдый, химически инертный материал – находит широкое применение в технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок безвольфрамовых твёрдых сплавов. Предложенная профессором Галевским Г.В. в 80-х годах 20 столетия технология плазменного синтеза карбида хрома основана на карботермическом восстановлении оксида хрома в газовой фазе и реализуется с использованием трёхструйного прямоточного плазменного реактора. Для генерации плазменного потока используются три электродуговых плазмотрона ЭДП–104А суммарной мощностью до 50 кВт, установленные в камере смешения, в качестве плазмообразующего газа применяется азот. Реализация предлагаемой плазмометаллургической технологии в полной мере делает её экологически безопасной, обеспечивающей получение карбида хрома, близкого по составу к стехиометрическому, в виде нанопорошков с размером частиц 50–70 нм и возможность выделения в товарном виде высокодисперсной сажи и продукта улавливания цианистого водорода – технического цианида натрия. Наряду с достоинствами в данной технологии имеются такие недостатки, как технологическая и экономическая нецелесообразность использования в качестве карбидизатора технической пропан - бутановой смеси, требующей для переработки сложной по составу и генерации азотно-аммиачно-водородной плазмы, и плазмометаллургического реактора лабораторного уровня мощности.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование плазменного синтеза нанокарбида хрома в условиях близких к промышленным, для достижения которой решались следующие задачи: проведение анализа современного состояния производства и применения карбида хрома; определение характеристик трёхструйного плазменного реактора; модельно–математическое исследование взаимодействия сырьевого и плазменного потоков; прогнозирование основных технологических показателей плазмометаллургического производства карбида хрома на основе результатов моделирования и выбор оптимального технологического варианта; реализация плазмометаллургической технологии производства карбида хрома, его физико–химическая аттестация и определение экономических показателей.

Для решения поставленных задач использован трёхструйный прямоточный плазменный реактор промышленного уровня мощности (150 кВт), для которого исследованы теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики. Среднемассовая температура плазменного потока на длине реактора 12 калибров изменяется в пределах (5500÷2650) К для нефутерованного канала и (5500÷3200) при футеровке его диоксидом циркония. Удельная электрическая мощность в камере смешения достигает 1214 МВт/м<sup>3</sup>. Расчётный ресурс работы электродов составляет для медного анода и вольфрамового катода 4700 и 111 часов соответственно. Прогнозируемое загрязнение карбида хрома продуктами эрозии электродов не превышает 0,0001 % меди и 0,00002 % вольфрама. По совокупности характеристик трёхструйный плазменный реактор мощностью 150 кВт может быть отнесен к высокоэффективному, надёжно работающему современному электротермическому оборудованию.

На основе результатов моделирования прогнозированы технологические показатели плазмометаллургического производства карбида хрома. Оптимальным технологическим вариантом является карбидизация хрома природным газом. Технология реализована в трёхструйном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт в условиях НПФ «Полимет» с использованием в качестве сырья хрома металлического марки ПХ-1М (ТУ 14-1-1474-75, изм.) и природного газа, содержащего метана до 94 % об. Для генерации плазменного потока используются три электродуговых подогревателя (плазмотрона) ЭДП–104А мощностью до 50 кВт каждый, установленные в камере смешения под углом 30° к оси реактора. Подача высокодисперсного сырья в камеру смешения осуществляется с помощью водоохлаждаемой фурмы. В комплекс оборудования, обеспечивающего работу реактора, входят системы электро-газо- и водоснабжения, контрольно-измерительных приборов, автоматики, контроля состава плазмообразующего и отходящего из реактора газа, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов.

Продуктом плазменного синтеза является тройное соединение - карбонитрид хрома  $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,80}\text{N}_{0,20})_2$ . Содержание в продуктах синтеза нанокарбонитрида хрома составляет 93,34 – 94,6 % масс. Микрофотографии нанокарбонитрида хрома приведены на рисунке 1. Нанопорошок карбонитрида хрома представлен агрегатами шарообразной или близкой к ней формы размером от 600

до 150 нм, образованными сообществом глобулярных частиц достаточно широкого размерного диапазона – от 20 до 80 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности. Наноразмер и морфология частиц позволяют рассматривать их как продукты науглероживания микрокапель хрома, образующихся при объёмной конденсации его паров, жидкокапельной коалесценции и кристаллизации, а присутствие в исследуемых объектах агрегатов различного объёма указывает на высокую вероятность дальнейшего укрупнения наночастиц при понижении температуры путём их коагуляции.

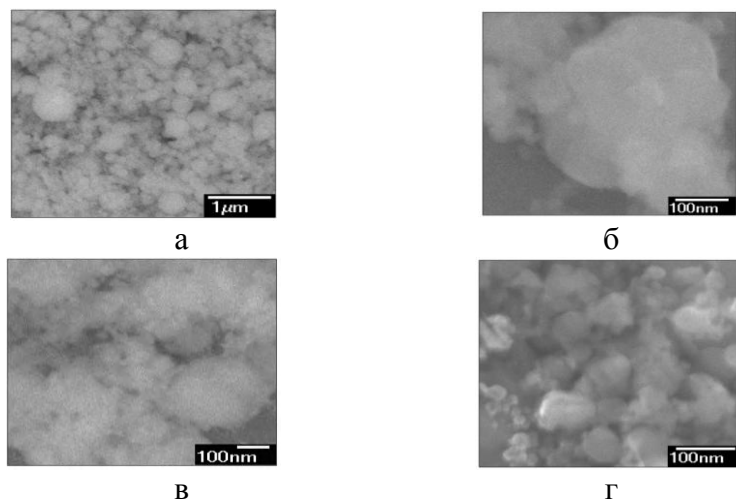


Рисунок 1 – Микрофотографии нанокарбонитрида хрома – РЭМ: а – внешний вид; б – морфологическая картина агрегата; в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

Оптимальные значения технологических факторов и основные характеристики карбонитрида хрома соответствуют следующим: крупность порошка хрома, мкм – -10; производительность по хром, кг/ч – 3,11; количество карбидизатора, % от стехиометрического – 120-140; начальная температура плазменного потока, К – н.м. 5400; температура закалки, К – 2000÷2200; выход карбида хрома, % масс. – 92; производительность, кг/ч – 3,42; интенсивность, кг/ч·м<sup>3</sup> – 1368 (что в 30–50 раз превышает уровень интенсивности традиционных металлургических производств); удельная поверхность, м<sup>2</sup>/кг – 32000-37000; размер частиц, нм – 30–35; форма частиц – сферическая.

Кристаллическая структура карбонитрида хрома нестабильна и при низкотемпературном обжиге (1073 - 1273 К) в инертной среде или азоте в присутствии свободного углерода перестраивается в карбидную предельного состава Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Переход карбонитрида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, слабо выраженный при температуре 1073 К, полностью завершается при 1273 К в течение 0,5 часа. По-видимому, при переходе карбонитрида в карбид свободный углерод диффундирует в образующийся дефектный по углероду карбид. Определение параметров кристаллической решетки образующегося карбида хрома, проведенное на образцах, полученных при различной температуре обжига (1073 - 1273 К) в области углов отражения  $\theta = 23 - 33^\circ$  показало, что они соответствуют параметрам решетки карбида хрома стехиометрического состава:  $a = 0,2831 \pm 0,0002$  нм,  $b = 0,5531 \pm 0,0003$  нм,  $c = 1,1462 \pm 0,0005$  нм. Переход карбонитрида в карбид сопровождается укрупнением порошка и изменением формы частиц: средний размер увеличивается почти в 3 раза (с 30 - 35 до 92 - 98 нм), а карбидные частицы имеют преимущественно дендритную форму. Такой характер изменения морфологии обусловлен известной способностью тугоплавких металлоподобных соединений в наносостоянии к твердофазной коалесценции.

Оценка экономической эффективности плазмометаллургического производства карбида хрома показывает, что при отпускной цене 220 \$/кг он может быть конкурентоспособен на мировом рынке наноматериалов, на котором на сегодняшний день ведущими зарубежными производителями нанопорошков карбидов установлен диапазон цен в пределах 400–2000 \$/кг.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Галевскому Г.В., консультантам д.т.н., профессору Рудневой В.В., к.т.н., доценту Ноздрину И.В. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

## РЕАКЦИОННЫЙ СИНТЕЗ И МИКРОСТРУКТУРА ПОРОШКОВЫХ ЛИГАТУР СИСТЕМЫ Al-Ti-C

Шишкина Ю.А.

*Украина, Институт Проблем Материаловедения И.Н.Францевича НАН Украины, juli-unona@ukr.net, gbag@rambler.ru*

В последние годы значительный интерес представляет способ получения алюмоматричных композитов, при котором реализуется эффект *in situ* формирования частиц карбида титана [1,2]. Разрабатываемая методика включает в себя получение лигатур на основе системы Al-Ti-C, где образование дисперсных упрочняющих частиц осуществляется путем реакционного синтеза брикетов, полученных из смеси элементарных порошков Al, Ti и C. Целью настоящей работы являлось изучение влияния процентного содержания компонентов смеси на структуру, фазовый и химический состав образцов после синтеза.

Исходные порошки смешивали в таких пропорциях, чтобы обеспечить после реакционного синтеза образование упрочняющей фазы TiC в количестве 55 %, 60 % и 65 % (Таблица 1).

Таблица 1 – Процентное содержание компонентов исходной смеси

Образец № п.п	Al, масс. %	Ti, масс. %	C, масс. %
1	35	10	55
2	35	13	52
3	40	6	54
4	45	11	44

Термообработку брикетов проводили в герметичной камере, заполненной технически чистым аргоном, в установке косвенного индукционного нагрева при температуре 950 °С на протяжении 60 мин. Образцы охлаждали вместе с контейнером на воздухе.

Результаты микроспектрального анализа показали наличие в структуре синтезированных лигатур равномерно распределенных в серой металлической матрице светлых частиц упрочняющей фазы разной дисперсности и формы, следует отметить, что в образцах с наименьшим содержанием углерода светлые включения представляют собой разорентированные вытянутые иглоподобные зерна, в то время как, во всех остальных образцах у частиц светлой фазы сферическая форма (рис. 1). Для этих зон был проведен количественный анализ, позволивший определить процентное содержание элементов в каждой из структурных составляющих (табл. 2). Исходя из результатов, приведенных в табл. 2, можно предположить, что фаза, имеющая вид серого поля, состоит из интерметаллидов на основе алюминия и титана, либо же смеси алюминия и частиц карбида титана; светлые округлые частицы – это частицы TiC, а вытянутые иглоподобные зерна представляют собой тройной карбид Ti<sub>3</sub>AlC, т.к. процентное содержание элементов в точке 1 близко к стехеометрическому составу именно этого соединения.

Таблица 2 – Процентное содержание элементов в разных зонах лигатур системы Al-Ti-C

Зона	Al, % вес	Ti, % вес	C, % вес
1	15,31	78,81	5,88
2	63,473	36,527	-
3	3,714	78,336	17,950
4	92,861	2,839	4,299
5	0,409	77,313	22,278
6	91,731	2,145	6,124
7	0,585	81,857	17,558
8	57,821	38,723	3,457

Микроструктура синтезированных лигатур представлена на рисунке 1. Рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах после реакционного синтеза линий TiC и тройных карбидов Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC. Алуминиды титана формируются в зависимости от процентного содержания компонентов, входящих в состав образцов: 40Al-6C-54Ti, 35Al-13C-52Ti – наиболее вероятны Al<sub>2</sub>Ti, AlTi, Al<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub> а также тройной карбид Ti<sub>3</sub>AlC; 35Al-9,75C-55,25Ti, 45Al-11C-44Ti – предпочтительны AlTi, AlTi<sub>2</sub>, AlTi<sub>3</sub> и Al<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>. В образце состава 45Al-11C-44Ti соединение Ti<sub>3</sub>AlC обнаружено только в виде следов. Образец состава 35Al-9,75C-55,25Ti единственный, в котором зафиксированы линии карбида Ti<sub>2</sub>AlC и карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

Большое разнообразие алюминидов титана в лигатурах после термического синтеза может быть связано как с условиями охлаждения образцов после спекания (например, изменяя эффективный коэффициент теплоотдачи можно получить чистый моноалуминид титана или многофазный продукт), так и с образующимся в первую очередь интерметаллидом. Как правило, в образцах, где вначале формируется алюминид титана  $AlTi$  или состав исходной смеси близок к стехиометрии  $AlTi$  всегда присутствуют следы других интерметаллидов, таких как  $AlTi_2$ ,  $AlTi_3$ ,  $Al_2Ti$ ,  $Al_5Ti_3$ ,  $Al_{11}Ti_5$ . Образование этих алюминидов идет через серию твердожидкофазных или твердофазных реакций, где начальным продуктом обязательно выступает  $AlTi$  [3].

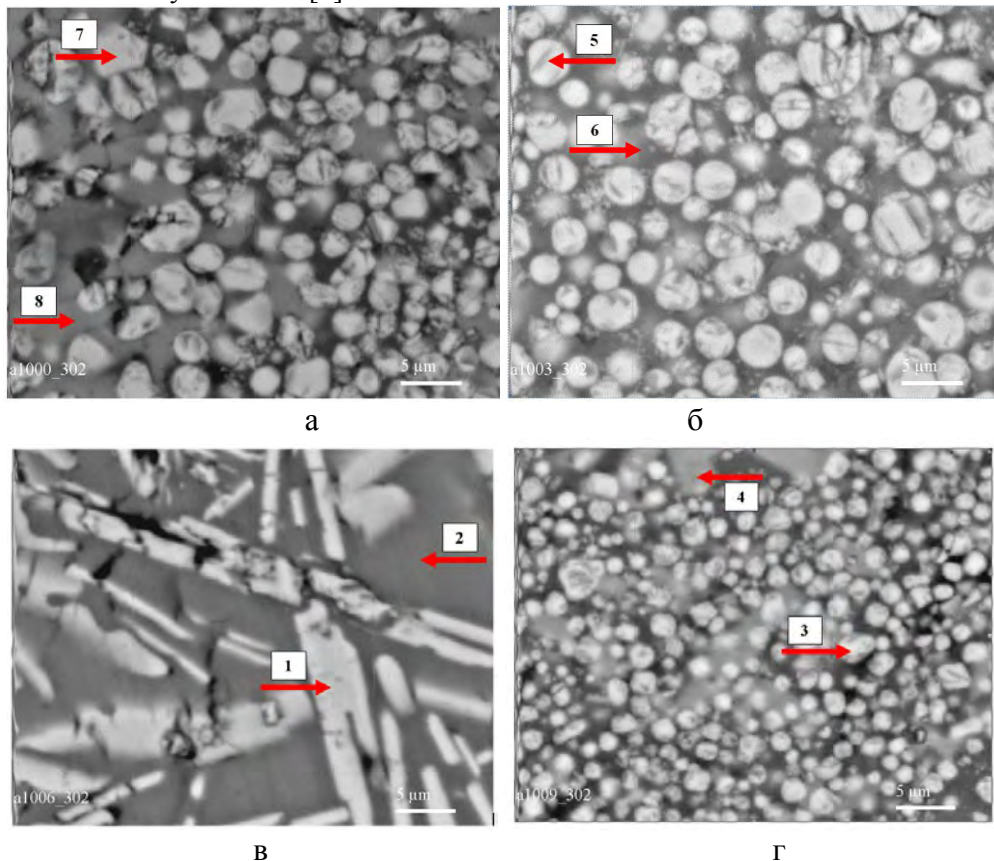


Рис. 3 – Микроструктура лигатур системы Al-Ti-C после термического синтеза; содержание компонентов исходной смеси (масс. %): а - 35Al-10C-55Ti; б - 35Al-13C-52Ti; в - 40Al-6C-54Ti; г - 45Al-11C-44Ti

Выражается благодарность д.т.н. Баглюку Г.А. за квалифицированную научную помощь при выполнении работы.

1. Selcuk C. Al-TiC composite made by the addition of master alloys pellets synthesised from reacted elemental powders // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60. – P. 3364-3366.

2. Баглюк Г. А. Новые композиционные дисперсно-упрочненные материалы на основе сплавов алюминия // *Технологические системы*. – 2011. - № 4. – С.36-43.

3. Kevorkijan V. Fabrication and characterization of TiAl/Ti3Al-based intermetallic composites (IMCs) reinforced with ceramic particles / V. Kevorkijan, S.D. Škapin // *Materials Science and Engineering*. – 2009. – Vol. 40. – P. 75-83.

Соавторы: Баглюк Г.А., Мамонова А.А.



## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ОКСИДНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОЛИБДЕНА

Шкоробадо М.С.

Украина, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, nobel1986@rambler.ru

В работе проводится изучение кинетики роста оксидного слоя на поверхности молибденового проводника, нагреваемого электрическим током в воздухе. Для исследований были взяты проводники диаметром  $d = 200$  мкм и длиной  $l = 10$  см. Молибден является важным тугоплавким металлом: он имеет очень высокую температуру плавления, электропроводность и прочность. Оксиды молибдена  $MoO_2$  и  $MoO_3$  имеют большой спектр применений, их используют как катализаторы, сенсоры. Они обладают фотохромизмом и электрохромизмом, также используются в микроэлектронике.

Исследование проводилось на специальном экспериментальном стенде, одним из основных элементов которого является микроскоп с укрепленной на нем цифровой камерой. С помощью данного стенда можно в режиме реального времени следить за поверхностью проводника и проводить фотосъемку или видеосъемку. На стенде был реализован электротермографический метод [1-3], который заключается в программированном нагревании электрическим током тонких металлических нитей. В результате была получена зависимость стационарной температуры проводника от силы нагревающего тока (рис.1).

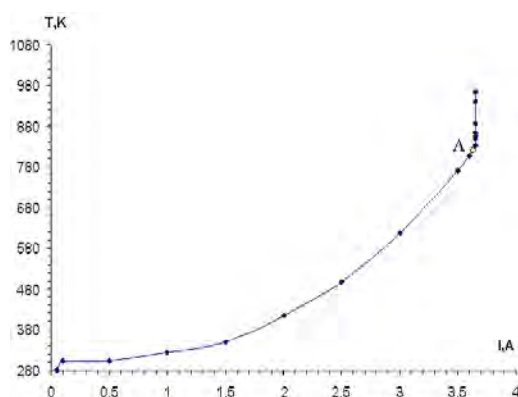


Рис.1. Зависимость стационарной температуры от силы тока

Изучение поверхности молибденового проводника в процессе нагрева показало, что до точки А (рис.1) на поверхности проводника наблюдаются цвета побежалости, а также образование первичной оксидной пленки. При достижении проводником температуры 820 К (рис.1, т.А), на поверхности наблюдается рост оксидных разветвленных структур. Затем при неизменном значении силы тока велась фотосъемка роста оксидных образований на поверхности проводника. При этом температура проводника росла за счет химической реакции на его поверхности и в результате увеличилась на 150 градусов. Обработка полученных фотографий позволила определить изменение геометрических размеров кристаллов оксида с течением времени. На рис.2 представлены зависимости размеров кристалла в продольном (линия 1) и поперечном (линия 2) направлениях от времени окисления.

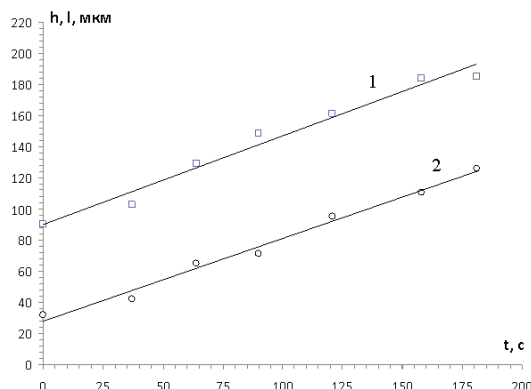


Рис. 2. Зависимости высоты  $h$  (1) и ширины  $l$  (2) кристалла от времени.

Из графика видно, что изменение геометрических размеров кристалла происходит линейно. Данные зависимости позволяют определить скорость роста геометрических размеров кристалла.

Получено, что в высоту кристалл растет со скоростью 0,57 мкм/с, а в ширину – 0,53 мкм/с. Изучение других кристаллов позволило выделить интервалы скорости роста кристаллических оксидных структур, а именно: в продольном направлении относительно поверхности проводника -  $0,2 \div 0,58$  мкм/с, в поперечном -  $0,15 \div 0,55$  мкм/с. На рис. 3 представлена фотография кристалла оксида молибдена после окончания эксперимента. Рентгеноструктурный анализ показал, что это  $\text{MoO}_3$ .

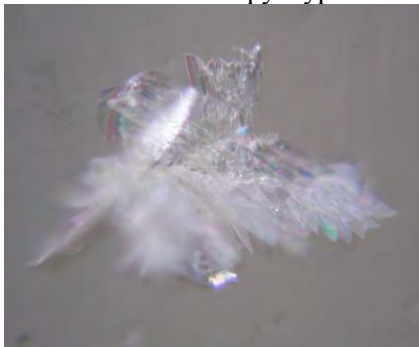


Рис.3. Фотография оксидного образования.

Таким образом, определены температурные режимы при которых наблюдается рост оксидных структур на поверхности молибденового проводника. Установлено, что рост геометрических размеров кристаллов в данном температурном интервале происходит по линейному закону с течением времени. Определена скорость роста оксидных структур.

1. Барелко В.В., Абрамов В.Г., Мержанов А.Г. Термографический метод исследования кинетики газофазных гетерогенно-каталитических реакций. //Журнал физической химии. – 1969. – Т. XLIII, №11. – С.2828-2829.

2. Орловская С.Г., Каримова Ф.Ф., Шкоропато М.С., Закономерности образования оксидов на поверхности вольфрамовых проводников, нагреваемых электрическим током // Порошковая металлургия. 5/6. – Киев. 2010. С. 125 – 130.

Выражаю благодарность научному руководителю к.ф.-м. н. доц. Орловской С.Г.

### **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИТРИДА ВАНАДИЯ ПОЛУЧЕННОГО ОДНОСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ** **Шокодько А.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991 г. Москва, Ленинский пр-т.49 Shokodjko@rambler.ru*

Нитриды переходных металлов обладают комплексом физико-химических свойств, обеспечивающих их эксплуатацию в агрессивных средах, как элементов электрических схем. Получение нитрида ванадия одностадийным методом используя подход окислительного конструирования, представляет практический интерес, схожие исследования были проведены для металлов подгруппы титана [1]. Представлялось интересным апробировать одностадийный способ получения готового изделия посредством резистивного нагрева в среде газообразного азота металлических заготовок применительно к ванадию. В результате экспериментальной работы были установлены оптимальные температурно-временные параметры синтеза стехиометрического нитрида ванадия VN. Для нитрида ванадия, полученного с применением подхода окислительного конструирования, характерны остаточные напряжения, которые влияют на смещение его основных рентгенографических пиков.

По результатам РФА была произведена оценка значения напряжения по методике [2], возникающего в образцах нитрида ванадия, полученных с применением подхода окислительного конструирования, которое составило  $\sigma = +3,4$  ГПа, что характеризует его как растягивающее.

Сопоставительный анализ экспериментальных и литературных данных показывает, что значения микротвердости нитрида ванадия, полученного с применением подхода окислительного конструирования, не уступает таковым значениям, измеренным для полученного классическим способом материала. Расхождение в значениях плотности может быть связано с наличием

определенного количества закрытых пор, имеющих в материале в связи с особенностями его получения.

Таблица. Физические характеристики нитрида ванадия

Характеристика	Экспериментальные данные	Литературные данные
Микротвердость HV	1222±143 (нагрузка – 200 г, нагружение 15 с) 1470±170 (нагрузка – 100г, нагружение 15с)	1520±115 (нагрузка 50гр) [3]
Пикнометрическая плотность	$\rho=5,968\text{гр}/\text{см}^3$	$\rho=6,040\text{гр}/\text{см}^3$ [3]

#### Выводы

Показана возможность применения подхода окислительного конструирования для получения компактного нитрида ванадия в виде готового изделия. Проведен комплекс физических исследований полученного материала.

#### Список литературы:

1. Кузнецов К. Б., Стецовский А. П., Чернявский А. С., Солнцев К. А., Получение монолитного нитрида титана // ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2008. №1, С.56-59
2. Биргер И.А. Остаточные напряжения. М.: МАШГИЗ, 1963. 232с.
3. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения М.:Металлургиздат, 1963г., 398с.

Выражаю благодарность:

Научному руководителю Солнцеву Константину Александровичу  
А так же всем сотрудникам лаборатории № 27

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ГАЗОВОЕ АЗОТИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ АММИАКА

**Шустов В.С.**

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, [Neto\\_73@mail.ru](mailto:Neto_73@mail.ru)*

Низкотемпературное газовое азотирование железа в наноразмерном состоянии, включая нанопорошки и массивные материалы с пластически-деформированным нанокристаллическим приповерхностным слоем, интенсивно исследуется в последнее время (см., например, [1-3]). Традиционный процесс химико-термической обработки стальных изделий в аммиаке проводят при температурах 500°C и выше на протяжении длительного промежутка времени (~20–80 часов), что является причиной больших энергозатрат в промышленном производстве, а также может привести к нежелательным структурным изменениям в обрабатываемой детали. Интерес к азотированию железа и сталей в наноразмерном состоянии обусловлен возможностью уменьшения температуры процесса и существенного сокращения его продолжительности. Известно также, что нитриды железа характеризуются уникальным сочетанием высокой прочности, износо- и коррозионной стойкости и магнитных свойств. Это делает привлекательным использование азотированных порошков железа во многих технологических приложениях, в частности, для создания элементов электроники, магнитных материалов и высокоазотистых порошковых сталей [1,4,5].

В данной работе для выявления особенностей, связанных с размерами частиц порошка, была проведена серия сравнительных экспериментов по азотированию микронного порошка карбонильного железа и нанопорошка железа, полученного химико-металлургическим методом [6]. Карбонильное железо металлургическое марки ВС1 представляет собой порошок с частицами сферической формы и средним размером ~7 мкм. Удельная поверхность нанопорошка составляла 1,89 м<sup>2</sup>/г, что соответствует среднему размеру частиц ~400 нм.

Порошки засыпали слоем толщиной до ~5 мм в кварцевые лодочки, которые помещали в вакуумно-плотную реторту, и в трубчатой печи проводили химико-термическую обработку в потоке аммиака NH<sub>3</sub> при атмосферном давлении в диапазоне температур 160–500°C. При анализе синтезированных порошков определение фазового состава проводили методом рентгенофазового анализа с использованием информации каталога данных ASTM, а определение удельной поверхности порошков – на анализаторе TriStar-3000 по низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ).



Проведенные экспериментальные исследования химического и фазового состава синтезированных порошков показали, что в зависимости от режимов обработки могут быть получены нитриды железа различных фаз:  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N,  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N.

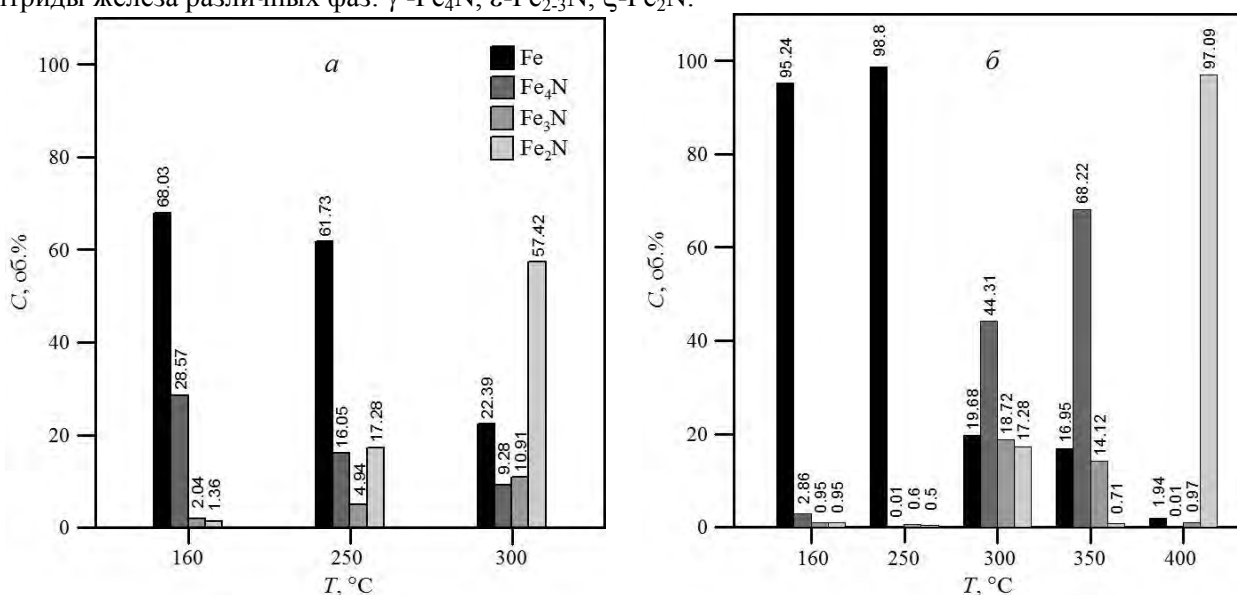


Рис. 1. Фазовый состав синтезированных нанопорошков (а) и микропорошков (б) в зависимости от температуры азотирования. Время азотирования – 5 часов.

Результаты серии экспериментов по азотированию микро- и нанопорошков железа при фиксированном времени процесса, равном 5 часам, и разных температурах представлены на рис. 1. Эти данные показывают, что синтез нитридов железа существенно эффективнее происходит в порошках, состоящих из более мелких частиц. В нанопорошках заметное содержание нитридных фаз наблюдается уже при температуре азотирования 160°C. С ростом температуры процесса происходит замещение низших нитридов железа высшими: Fe<sub>4</sub>N → Fe<sub>3</sub>N → Fe<sub>2</sub>N. При азотировании микронных порошков минимальная температура синтеза нитридов увеличивается до ~300°C. Частицы микронных размеров имеют слоистую структуру с ядром железа, покрытым оболочкой из нитридных фаз, поскольку диффузионная длина проникновения атомов азота в кристаллическую решетку за время азотирования при пониженных температурах оказывалась меньше размера частиц.

Возможность проведения газового азотирования железа в наноразмерном состоянии при пониженных температурах связана с увеличением эффективности диффузионных процессов. Особенности кинетики азотирования нанокристаллического железа рассматривались в работах [2,3]. В нанокристаллическом железе азот преимущественно диффундирует по границам зерен, тогда как при азотировании крупнозернистого железа преобладает диффузия азота в кристаллической решетке. Согласно литературным данным, коэффициент диффузии азота в  $\alpha$ -Fe составляет  $3,8 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с при 500°C, а при 300°C почти на два порядка ниже –  $5,4 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Коэффициент диффузии азота по границам зерен при 300°C оценивается как  $3,3 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, что на три порядка выше решеточной диффузии при той же температуре, а также превышает эту величину при 500°C. Было показано, что лимитирующей стадией процесса азотирования нанокристаллического железа является диссоциация молекул аммиака на поверхности, поскольку зернограничная диффузия протекает достаточно быстро (при азотировании массивных образцов крупнозернистого железа лимитирующей стадией является диффузия азота в кристаллической решетке). Установлено также, что в нанокристаллических зернах отсутствует перепад концентрации азота.

В случае азотирования порошков доставка реагентов к поверхности частиц происходит через поровое пространство засыпки по механизму кнудсеновской диффузии [11,12]. Молекулы газа движутся в порах, многократно отражаясь от поверхности частиц порошка и сталкиваясь между собой. Для порошков со средним размером частиц от 100 нм до 10 мкм оценки дают величину эффективного коэффициента диффузии в диапазоне от 0,1 до 0,4 см<sup>2</sup>/с, что на несколько порядков превышает значения коэффициентов диффузии в нанокристаллическом железе и в массивных образцах. Для доставки «свежего» аммиака в порошок на глубину ~1 см достаточно от ~3 до 10 с, что гораздо меньше времени проведения процесса химико-термической обработки.

Можно сделать вывод о том, что процесс газового азотирования нанопорошков железа оказывается более эффективным, чем азотирование массивных образцов с нанокристаллическим поверхностным слоем и сталей с крупнозернистой структурой. Это позволяет существенно понизить температуру и время азотирования, что является привлекательным для многих технологических приложений.

Автор выражает благодарность научному руководителю чл.-корр. РАН М.И. Алымову.  
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-08-00743-а).

#### Литература

1. Kikkawa S., Yamada A., Masubuchi Y., Takeda T. Fine Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> powder prepared by low-temperature nitridation. *Materials Research Bulletin*, 2008, v. 43, p. 3352–3357.
2. Tong W.P., Liu C.Z., Wang W., et al. Gaseous nitriding of iron with a nanostructured surface layer. *Scripta Materialia*, 2007, v. 57, p. 533-536.
3. Pelka R., Arabczyk W. Study of the kinetics of carburisation and nitriding of nanocrystalline iron. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, v. 146, 012008 1-7.
4. Karsokas Y., Rodrigues D., Filho F.A., et al. Sintered high nitrogen stainless steel obtained using pre-mixed powders. *Materials Science Forum*, 2003, v. 416-418, p. 269-275.
5. Белянчиков Л.Н. Новые высокоазотистые коррозионностойкие инструментальные и быстрорежущие стали. *Электротехнология*. 2008, №6, с. 16-22.
6. Трегубова И.В., Алымов М.И., Анкудинов А.Б. и др. О закономерностях и условиях синтеза металлических нанопорошков. *Цветные металлы*. 2011, № 5, с. 47-52.
7. Zalc J.M., Reyes S.C., Iglesia E. Monte Carlo simulations of surface and gas phase diffusion in complex porous structures. *Chemical Engineering Science*, 2003, v. 58, p. 4605-4617.

**СЕКЦИЯ 5 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ  
ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ»**

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АНТИФРИКЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ

Барковская О. А.

Россия, Волгоградский Государственный Технический Университет, KUDASHEV-SV@YANDEX.RU

Полифторированные спирты-теломеры типа  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  со степенью теломеризации  $n=2\div 5$  являются побочными продуктами промышленного производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 ( $n=1$ ), который используется в качестве универсального растворителя при производстве деталей микросхем, материнских плат и микропроцессоров в компьютерной, вычислительной технике, а также микро- и наноэнергетике.

В связи с чем, модификация полифторированными спиртами-теломерами высокодисперсного слоистого алюмосиликата  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита, способного в определенных условиях расслаиваться на отдельные пластины толщиной порядка 1 нм и длиной 20-250 нм, с целью последующего его использования в качестве «носителя» полифторированных групп – вызывает несомненный интерес.

Разработана технология физико-химического синтеза нанокомпозитов на основе отходов производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 и  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита, позволяющая в условиях ультразвукового диспергирования получать наноматериалы с предельным содержанием спиртов-теломеров до 44,0 % масс.

Разработанные нанокомпозиты были испытаны в качестве сухих смазочных наноматериалов, способных эксплуатироваться в условиях динамично изменяющихся нагрузок. Трибологические испытания были проведены на машине трения И47К54 между двумя металлическими контртелами (сталь 3Х13). Условия испытаний были следующими: удельная нагрузка 0,5 МПа, скорость – постепенное повышение начиная с 0,5 до 2 м/с, нагрузка – 0,5 МПа, время эксперимента – 1 ч, расход смазочного наноматериала составлял не более  $10^{-2}$  % масс.

Структурные исследования нанокомпозитов ММТ-ПФС были проведены методом малоуглового рентгеновского рассеяния при синхротронном излучении на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт»). Измерения дифрактограмм проводили в геометрии пропускания (метод Дебая-Шеррера), длина волны составляла 1,04 Å. В качестве калибранта угловой шкалы использовался бегенат серебра ( $d_{001}=58,38$  Å).

Особенно низкое значение коэффициента трения образцов  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита, модифицированного полифторированными спиртами ( $n = 4$  и  $5$ ) связано с формированием особенно тонкого поверхностного полифторалкильного органофильного слоя, обогащенного большим числом  $(\text{CF}_2\text{CF}_2)$ -групп, играющих основную роль в трении, а также влиянием полифторалкильной органофильной упаковки в приповерхностных слоях в кристаллической структуре наноматериала путем их поэтапного истирания в процессе трения.

Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции на малых углах рассеяния, свидетельствует о том, что упорядоченных слоистых систем с фиксированным межслоевым расстоянием в случае синтезированных наноматериалов не формируется, а наблюдается образование нанокомпозитов с явным смешаннослойным характером, который наиболее проявляется для  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита, модифицированного спиртами с «четной» степенью теломеризации.

Таким образом, теломерные отходы промышленного производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 могут быть использованы для получения нанокомпозиционных материалов, способных найти применение в трибологии, энергетике, в сфере твердотельной электроники и других областях науки и техники.

**Выражение благодарности:** авторы выражают искреннюю благодарность д.х.н., профессору Краснову А.П. (Институт элементоорганических соединений имени Несмеянова А.Н.) и Зубавичусу Я.В. (НИЦ «Курчатовский институт») за помощь в проведении и интерпретации результатов исследований.

Соавтор: Кудашев С. В.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ-СТАБИЛИЗАТОРА НА СОСТАВ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Бирюкова М.И.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук,  
marino4cka.b@yandex.ru*

При получении медьсодержащих наночастиц, стабилизированных, как в объеме полиэтилена (ПЭ), так и на поверхности ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) использовались следующие металлсодержащие соединения: ацетат меди (II) ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), формиат меди (II) ( $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ ) и комплексное соединение меди ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{HCOO})_2$ ).

Осуществлено варьирование температуры синтеза для выявления зависимости образования наночастиц разного состава от этого технологического параметра.

Было установлено, что формирование наночастиц зависит от природы матрицы: при использовании УПТФЭ частицы образуются на его поверхности, а в полиэтилене, полипропилене, полиамиде в их объеме.

Синтезированы и исследованы серии образцов с концентрацией металлсодержащей компоненты от 2 до 40 масс.%. Композиционные материалы представляют собой дисперсные порошки. Образцы исследовались с помощью РФА, ПЭМ, EXAFS, ЭПР.

Установлено, что в матрице полиэтилена высокого давления методом термического разложения диацетата меди можно получить изолированные друг от друга сферические наночастицы с размерами от 5 до 25 нм, имеющие структуру ядро-оболочка (ядро – металлическая медь, оболочка - оксид меди). При малых концентрациях металла до 10 масс % основной фазой является металлическая медь, с поверхностным слоем, состоящим из оксида меди (I), который значительно возрастает с увеличением среднего размера частиц.

Установлено, что средний размер медьсодержащих частиц, полученных из аммиаката меди и стабилизированных на поверхности микрогранул УПТФЭ, составляет 10 нм, а из ацетата меди (II) - 12.5 нм. Таким образом, средние размеры наночастиц, полученных из разных прекурсоров близки, что говорит о незначительном влиянии природы исходного металлсодержащего соединения на размер образующихся частиц при использовании в качестве стабилизирующей матрицы УПТФЭ.

Данные о структуре ближайшего окружения атомов меди в наночастицах, стабилизированных на поверхности микрогранул УПТФЭ и стабилизированных в объеме полиэтилена высокого давления получено с помощью EXAFS метода.

В сигналах амплитуды модуля Фурье преобразования всех медьсодержащих образцов проявляются одни и те же особенности. Согласно полученным данным сделан вывод, что ближайшее окружение атомов меди в наночастицах стабилизированных УПТФЭ и ПЭВД аналогично окружению металлической меди.

В ходе выполнения работы было показано, что медьсодержащие наночастицы устойчивы по отношению к кислороду воздуха во времени, за счет образования тонкого оксидного покрытия на наночастицах. Вопрос о наличии на поверхности наночастиц меди тонкого окисленного слоя был исследован с помощью метода ЭПР. Проведенные эксперименты показали, что частицы имеют на своей поверхности неплотный моноатомный слой окисленной меди; дальнейшего окисления частиц при экспонировании их на воздухе не происходит, что можно объяснить только природой элемента.

Была выявлена зависимость, что наночастицы меди стабилизированные УПТФЭ имеют меньший размер, чем частицы в ПЭ, это объясняется природой матрицы полимера и её растворимостью в разогретом минеральном масле.

Было установлено, что поверхностный слой медьсодержащих наночастиц на поверхности УПТФЭ имеет состав близкий к оксиду меди (II), а в ПЭ – оксиду меди (I), что объясняется более свободным доступом кислорода воздуха, к частицам локализованным на поверхности и взаимодействием расплава ПЭ с наночастицами.

Показано, что увеличение температуры синтеза с 240 до 300-350 °С приводит к образованию наночастиц меди с минимальным окисленным слоем на поверхности, что объясняется более высокой восстановительной способностью разогретого минерального масла (реакционная среда).

Работа выполнена при поддержке РФФИ 11-08-00015 и Президиума РАН П-8.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Юркову Г.Ю. за методическую помощь в работе.

## РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ NO НА ЭЛЕКТРОДЕ Pt(100)

Ботрякова И.Г.

Россия, Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фrumкина, *mnemozina86@list.ru*

Адсорбция и реакционная способность монооксида азота NO на поверхностях переходных металлов представляет значительный интерес с научной и промышленной точек зрения. Монооксид азота является ключевым интермедиатом и реагентом в серии процессов, важных как для промышленности (восстановление нитрата и нитрита; каталитическое гидрирование монооксида азота или нитрата до гидросиламина), так и в сфере защиты окружающей среды. Электрохимическое определение монооксида азота требует подробного описания его электрохимических свойств. Более того, адсорбция, восстановление и окисление NO – это относительно простые процессы, которые во многих отношениях привлекательны для фундаментальных исследователей в области электрохимии поверхности и электрокатализа, а также для сравнения с аналогичными процессами на границах твердая фаза–газ и твердая фаза–жидкость.

Методом циклической вольтамперометрии было изучено электрохимическое поведение адсорбированных молекул монооксида азота NO на электроде Pt(100) в хлорнокислых растворах. Согласно литературным данным стабильный адслои NO со степенью заполнения около 0.5 монослоя образуются в результате реакции диспропорционирования нитрит-аниона  $\text{NO}_2^-$  при разомкнутой цепи [1] и при анодном окислении гидросиламина  $\text{NH}_2\text{OH}$  [2]. Насыщенный адслой NO устойчив к восстановлению до аммиака  $\text{NH}_3$  при 0.4-0.9 В (ЦВА 1 на рисунке), а при 0.9-1.1 В он окисляется до нитрита  $\text{NO}_2^-$  [3]. В работе показано, что монооксид азота образуется при окислении аммиака при 0.7-0.8 В и является наиболее стабильным интермедиатом при восстановлении нитрат-анионов  $\text{NO}_3^-$  при 0.6-0.85 В [4]. Однако стабильность адслоя NO зависит от степени заполнения поверхности Pt(100) адсорбатом и степени упорядоченности адслоя. После частичного восстановления NO до  $\text{NH}_3$  при 0.25 В (кривые 2,3) наблюдается поверхностный редокс-процесс  $\text{NO} \leftrightarrow \text{NH}_3$  при потенциалах 0.5-0.8 В.

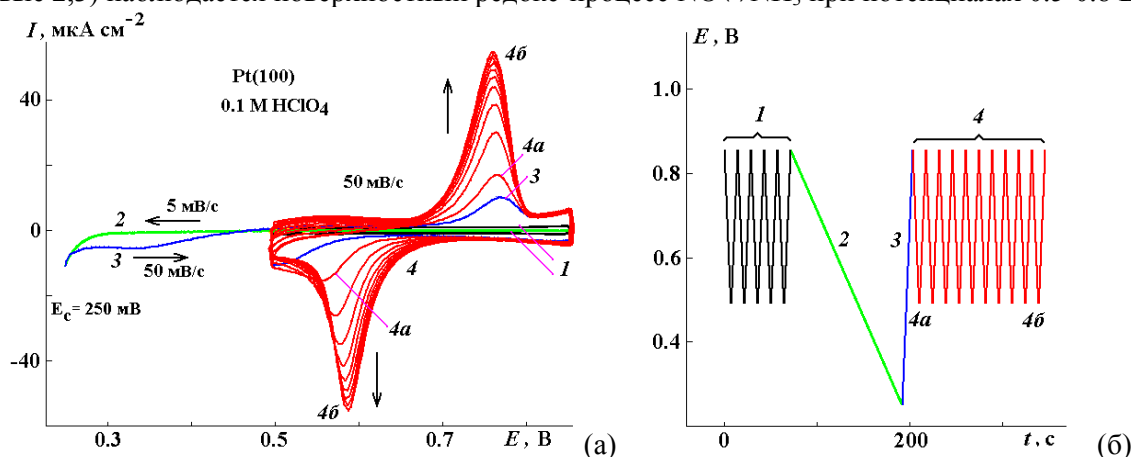


Рис. (а) ЦВА Pt(100) с насыщенным и частично восстановленным адслоем NO в растворе 0.1 М  $\text{HClO}_4$ : 1 – 5 циклов стабилизации адслоя NO в диапазоне 0.50-0.85 В; 2 – катодный скан 0.85-0.25 В при 5 мВ/с; 3 – анодный скан 0.25-0.85 В; 4 – 10 циклов 0.85-0.50 В; (б) программа поляризации Pt(100) с адслоем NO в растворе 0.1 М  $\text{HClO}_4$ .

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 10-03-00427).

Научный руководитель работы - д.х.н. Данилов А.И.

### Литература

1. Rodes A., Gomez R., Orts J.M., Feliu J.M., Perez J.M., Aldaz A. // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 359. P. 315
2. Rosca V., Beltramo G.L., Koper M.T.M. // J. Phys. Chem. B 2004. V. 108. P. 8294
3. Rodes A., Climent V., Orts J.M., Perez J.M., Aldaz A., Electrochim. Acta, 1998, V. 44, P. 1077
4. Молодкина Е.Б., Ботрякова И.Г., Данилов А.И., Соуза-Гарсия Д., Фелью Х.М. // Электрохимия. 2012, Т. 48, С. 332.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТЕКСТИЛЯ С ЦЕЛЬЮ ЕГО МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Букина Ю.А.

*Российская Федерация, Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ybuki@mail.ru*

Модификация наночастицами серебра текстильных материалов различного состава и строения занимает ведущее место в производстве текстиля, обладающего антибактериальными свойствами. Наночастицы серебра применяются как биоцидная добавка - в форме модификатора, предназначенной для создания и производства новых материалов, покрытий и других видов продукции с биоцидными свойствами широкого спектра действия. Выбор нанокомпозитов серебра для пропитки текстиля обусловлен их значительными и неоспоримыми преимуществами перед всеми существующими антимикробными и противовирусными средствами, поскольку соединения серебра, обладая широким спектром антимикробной активности, во многом лишены недостатков, связанных с проблемой резистентности к ним патогенных микроорганизмов. Эти свойства делают незаменимыми данные модифицированные текстильные материалы для производства спортивной одежды и экипировки, термобелья, а также текстиля медицинского назначения.

Достоинствами препаратов на основе наночастиц серебра для пропитки текстильных материалов являются:

- высокая антимикробная активность, в т.ч. способность подавлять наиболее адаптированные к внешним воздействиям микроорганизмы (или их видоизмененные формы);
- полный спектр антимикробного действия (бактерии, вирусы, грибы) и подавления патогенной микрофлоры (споры);
- отсутствие деструктирующего влияния на материалы обрабатываемых изделий;
- отсутствие в составе хлорсодержащих компонентов;
- экологическая безопасность.

Известно несколько методов нанесения наночастиц серебра на различные синтетические и смесовые текстильные материалы. Например, при помощи ионного пучка или восстановления серебра из растворов, а также метод нанесения наночастиц серебра на поверхность текстильных материалов, посредством ультразвука. Но традиционные способы нанесения наночастиц серебра на текстильные материалы приводят к значительному повышению себестоимости готовой продукции. Кроме того, существует необходимость получения наномодифицированных текстильных материалов с устойчивыми во времени свойствами (проблема вымывания наночастиц серебра с поверхности текстильных материалов в течение нескольких циклов стирки). Поэтому в данной области остается актуальным поиск новых способов нанесения наночастиц серебра, с целью их равномерного распределения и устойчивого закрепления в поверхностном слое материала.

Одним из перспективных направлений нанесения наночастиц серебра на текстильные материалы является применение плазменной обработки. Обработка текстильных материалов, имеющих в своем составе синтетические волокна, плазмой высокочастотного емкостного разряда приводит к гидрофилизации их поверхности. Плазма высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда эффективно и устойчиво изменяет поверхностные свойства образца, не ухудшает объемных (в том числе физико-механических) характеристик, не нагревает материал до температуры, вызывающей его расплавление или деструкцию. Активация поверхности текстильных материалов плазмой ВЧЕ разряда дает возможность пропитки текстиля коллоидным раствором наночастиц серебра [1].

В связи с актуальностью данного направления по модификации текстильных материалов были проведены исследования возможности нанесения наночастиц серебра на поверхность трикотажных материалов смесового состава за счет обработки плазмой высокочастотного емкостного разряда с целью получения антибактериальных трикотажных материалов.

Трикотажный материал № 1, имеющий в своем составе хлопчатобумажные и полипропиленовые волокна, а также трикотажный материал № 2, имеющий в своем составе шерсть и полиэстер, были обработаны в плазме ВЧЕ разряда с целью активации их поверхности. Был экспериментально установлен оптимальный режим плазменной обработки для гидрофилизации поверхности трикотажных полотен (оптимальные значения подаваемых на анод напряжения, силы тока и времени обработки).

Обработка образцов ткани осуществлялась на экспериментальной ВЧЕ плазменной установке, описанной в работе [2]. Модификация проводилась при следующих постоянных входных параметрах ВЧЕ разряда: тип нагрузки – емкостной, давление (P) – 26,6 Па, расход плазмообразующего газа (G) –



0,04 г/с. Варьировались такие параметры как время обработки ( $t$ ), сила тока на аноде ( $I_a$ ), напряжение на аноде ( $U_a$ ), а также вид плазмообразующего газа.

Результат воздействия ВЧЕ разряда на поверхностные свойства образцов трикотажа оценивался с помощью метода определения капиллярности в соответствии с ГОСТ 3816-81 «Определение капиллярности», кроме того, определялось время растекания капли по поверхности образца.

Экспериментально полученные результаты свидетельствуют, что плазменная обработка в ВЧЕ разряде позволяет активировать поверхность трикотажных полотен. Для трикотажного полотна № 1 максимальное значение капиллярности ( $H=34$  мм), а также минимальное значение времени растекания капли ( $t=18$  с) достигается при параметрах:  $I_a=0,4$  А,  $U_a=3,5$  кВ,  $t=270$  с,  $P=26,6$  Па, плазмообразующий газ – аргон.

Для трикотажного полотна № 2 также был экспериментально найден оптимальный режим обработки плазмой высокочастотного емкостного разряда, после обработки в котором высота подъема жидкости по капиллярам увеличивается от 0 (значение капиллярности исходного образца) до 165 мм, а время растекания капли составляет 20 с. Данные результаты были получены при параметрах обработки:  $I_a=0,4$  А,  $U_a=4,5$  кВ,  $t=270$  с,  $P=26,6$  Па, плазмообразующий газ – кислород [3].

Таким образом, за счет обработки плазмой пониженного давления трикотажа, имеющего в своем составе синтетические волокна, происходит гидрофилизация его поверхности, что позволяет пропитать плазмоактивированный текстиль коллоидным раствором серебра, а наночастицам серебра осесть на поверхности волокон трикотажного материала, что дает возможность получения трикотажных полотен с распределенными наночастицами серебра в поверхностном слое материала. Модификация трикотажных материалов наночастицами серебра с применением плазменной обработки, в отличие от других технологий, дает возможность получать текстильные материалы, обладающие не только антимикробными свойствами, но и высокой гидрофильностью, в частности способностью поглощать влаговыведения тела, что является важным гигиеническим показателем и особенно актуально для производства спортивной одежды и экипировки.

Автор выражает благодарность доктору технических наук Сергеевой Е.А. за помощь и консультации при выполнении работы.

1. Сергеева, Е.А. Способ закрепления наночастиц серебра на поверхности полипропиленовых волокон / Е.А. Сергеева // Нанотехника. – 2010. - №2(22). - С. 97-100.

2. Абдуллина, В.Х. Влияние плазмоактивации на фиксацию наночастиц серебра на поверхности полипропиленового волокна / В.Х. Абдуллина, Е.А. Сергеева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 3. – С. 53 – 56.

3. Букина Ю.А. Изменение поверхностных свойств трикотажных материалов смесового состава с помощью плазмы высокочастотного емкостного разряда / Ю.А. Букина, Е.А.Сергеева // Перспективные вопросы мировой науки - 2011. – 2011. - №7. – С. 51 – 53.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ**

**Власкин М.С.**

*Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, vlaskin@inbox.ru*

Основной задачей, решаемой с помощью гидротермальных технологий, является производство материалов с улучшенными физико-химическими свойствами, такими как удельная поверхность, структура пор, химический и фазовый состав, распределение частиц по размерам и др. Работы в области гидротермального окисления алюминия (ГТОА) активно ведутся в рамках создания физико-химических основ и технологических процессов получения наноструктурированных и высокочистых оксидов и гидроксидов алюминия, а также композиционной металлокерамики. Также данный способ представляет интерес с точки зрения энергетики в случае использования алюминия в качестве неорганического энергоаккумулирующего вещества, а воды – в качестве окислителя. Основным преимуществом ГТОА является возможность использования в качестве исходных реагентов микронных порошков алюминия и воды без каких-либо примесей или активационных добавок, а также высокий температурный потенциал продуктов реакции, в частности пароводородной смеси, который создает благоприятные условия эффективному преобразованию химической энергии алюминия в

полезные виды энергии. Перечисленный комплекс задач обуславливает целесообразность комплексного подхода к изучению структуры твердых продуктов окисления и кинетики реакции.

В ходе выполнения данной работы была исследована кинетика ГТОА и изучены физико-химические свойства твердых продуктов окисления в зависимости от температуры (давления) в оригинальном опытном реакторе. В результате была установлена зависимость скорости окисления и степени превращения алюминия в высокотемпературном (230-370 °С) влажном насыщенном водяном паре (высокого давления 3-20 МПа) от температуры (давления) пара и дисперсности исходного алюминия (от 0.07 для АСД-0 до 0.5 м<sup>2</sup>/г для АСД-6), определены закономерности изменения морфологии поверхности, пористой структуры, фазового состава, величин среднего размера кристаллов (области когерентного рассеяния) и удельной поверхности твердых продуктов гидротермального окисления алюминия в зависимости от температуры их синтеза, а также определен химический состав твердых продуктов реакции.

В результате экспериментального исследования кинетики окисления микронных порошков алюминия в среде влажного насыщенного водяного пара были определены значения характерного времени химической реакции  $t_{\text{реакц}}$ , представляющего собой время достижения давления в реакторе своего максимального значения (отсчитанное с момента начала впрыска суспензии), в зависимости от температуры реакции и дисперсности порошка.  $t_{\text{реакц}}$  уменьшалось с увеличением, как дисперсности порошка, так и начальной температуры реактора (рис. 1). В результате обработки экспериментальных данных были определены значения конечной степени превращения алюминиевых порошков АСД-6, АСД-4, АСД-1 и АСД-0 в ходе кинетических экспериментов. Установлено, что для окисления алюминиевых порошков АСД-6, АСД-4 и АСД-1 со степенью превращения близкой к 100 % реакцию ГТОА необходимо проводить при температурах выше 296, 308 и 350 °С соответственно. Также была проведена оценка энергии активации реакции ГТОА. В предположении, что между периодом индукции и стадией затухания данной химической реакции имеется только одна активная стадия, энергия активации для порошков АСД-6, АСД-4 и АСД-1 составила 77, 107 и 120 кДж/моль соответственно.

В результате рентгенофазового анализа было установлено, что основной кристаллографической фазой образовавшихся твердых продуктов окисления является бемит (AlOOH). Установлено, что средний размер образовавшихся кристаллов бемита составляет несколько десятков нанометров, и с уменьшением температуры ГТОА этот размер уменьшается (рис. 2).

Методом БЭТ было установлено, что с увеличением температуры реакции удельная поверхность продуктов окисления падает. Для продуктов окисления порошка алюминия АСД-6 в области температур 237-359 °С удельная поверхность уменьшается со 110 м<sup>2</sup>/г до 38 м<sup>2</sup>/г (рис. 2).

В результате микроскопического исследования показано, что продукты окисления микронных порошков алюминия представляют собой агломераты размером 1-10 мкм, состоящих из частичек, размер которых составляет 10-200 нм. При этом с увеличением температуры продукты ГТОА становятся более рыхлыми, а агломерация между частицами и размер кристаллов увеличивается (рис. 3).

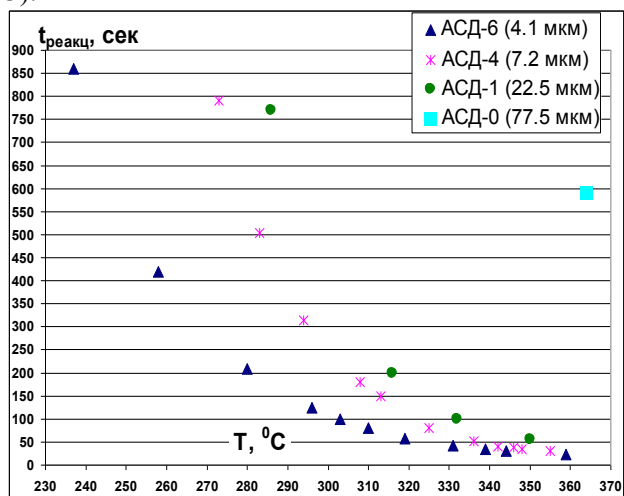


Рис. 1. Характерное время реакции в зависимости от начальной температуры реактора и дисперсности порошка

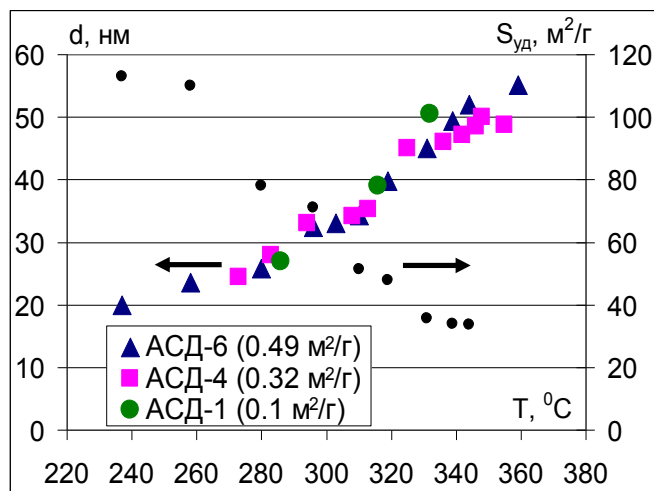


Рис. 2. Средний размер кристаллов d и удельная поверхность  $S_{\text{уд}}$  бемита в зависимости от температуры его синтеза

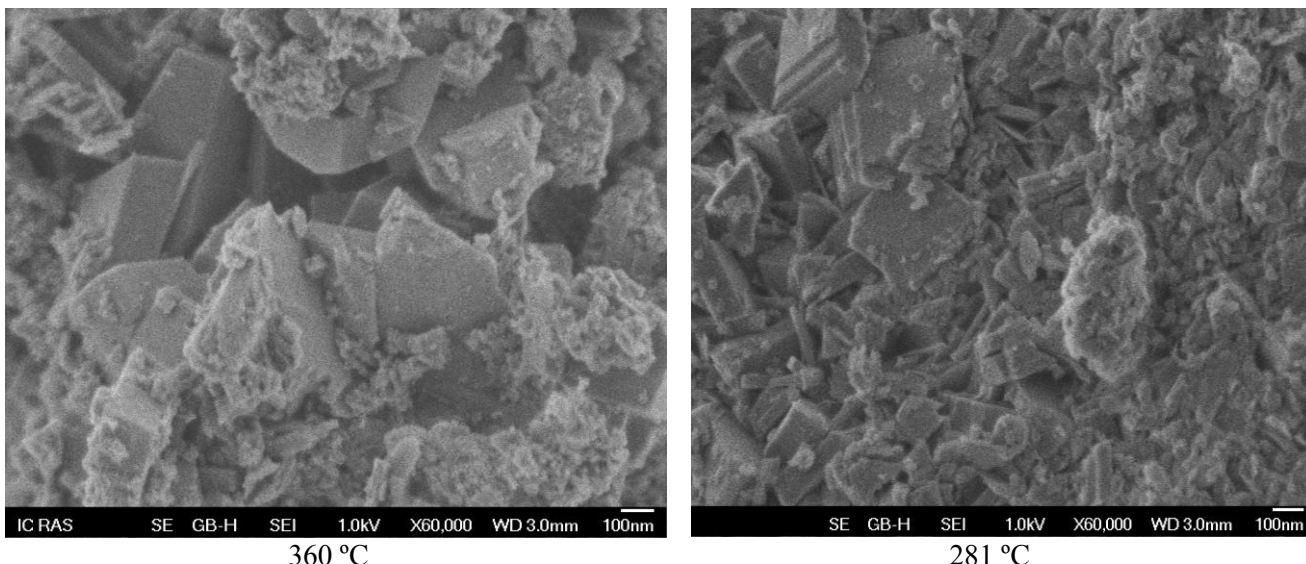


Рис. 3. Микрофотографии продуктов гидротермального окисления дисперсного алюминия, синтезированных при различных температурах

Таким образом, результаты, полученные различными методами исследования, согласуются друг с другом, а также они согласуются с результатами исследования кинетики. Увеличение температуры приводит к увеличению скорости роста кристаллов, что приводит к образованию более крупных пор в слое продукта, что, в свою очередь, способствует транспорту воды к поверхности реагирующего алюминия. Кроме того, результаты исследования твердых продуктов подтвердили, что в гидротермальных условиях образуются окислы алюминия с улучшенными структурными свойствами. При этом если для повышения скорости реакции и степени превращения алюминия реакцию его окисления в составе энергетических установок целесообразно проводить при как можно более высоких температурах, то при использовании данного реактора для производства товарных окислов алюминия условия в нем должны определяться требованиями к этим продуктам.

В результате данного исследования была показана возможность целенаправленного производства способом ГТОА нанокристаллических оксидов и гидроксидов алюминия с заданными физико-химическими свойствами. Полученные в результате ГТОА твердые продукты могут быть использованы не только для регенерации алюминия в случае энергетического приложения ГТОА, но и реализованы в таких областях, как производство сорбентов, катализаторов, огнеупоров, прекурсоров лейкосапфиров, подложек микросхем, ювелирных изделий и др.

Научный руководитель работы - к.т.н. Школьников Е.И.

## **РЕАКТИВНОЕ ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА В КИСЛОРОД- И ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЕ**

**Голованов А.В.**

*Россия, ФГБНУ ТИСУМ, golovanovanton@rambler.ru*

Алмаз является одним из лучших материалов для видимой, ИК и рентгеновской оптики. Он подходит для создания микролинз и дифракционных решеток для видимого и ИК света благодаря прозрачности в широком диапазоне длин волн [1]. На основе алмаза возможно изготовление собирающих линз для рентгеновского излучения с низким поглощением [2] и Брэгговских зеркал с коэффициентом отражения рентгеновского излучения, близким к 100% [3]. Рентгеновская оптика предъявляет высокие требования как к степени кристаллического совершенства, так и к качеству поверхности алмазных оптических элементов.

Кроме того, при синтезе алмаза осаждением из газовой фазы (CVD-процесс) на монокристаллические алмазные подложки, растущая алмазная пленка наследует дефекты подложки. Поэтому чрезвычайно важно обеспечивать высокую гладкость поверхности исходного монокристалла алмаза.

Эффективным методом полировки и создания рельефных структур на поверхности алмаза является плазмохимическая обработка. В настоящее время получили развитие две технологии: реактивное ионное травление (RIE) [4] и плазменное травление с источником индуктивно связанной плазмы (ICP) [5]. Однако большинство исследований посвящено обработке CVD-алмазных пленок, выращенных на кремниевых подложках (поликристаллический алмаз), либо на подложках из природного алмаза с большим количеством ростовых дефектов и примесей. Оптические свойства таких элементов далеки от предельных, рассчитанных теоретически. Было исследовано влияние газового состава плазмы при реактивном ионном травлении на скорость травления и полировки алмазной поверхности синтетических монокристаллов алмазов.

В качестве образцов были взяты монокристаллы алмаза, изготовленные в ФГБНУ ТИСНУМ методом роста при высоком давлении и температуре (НРНТ), с примесью бора (типа Ib) поверхность которых была предварительно отполирована механически.

Было проведено реактивное ионное травление образцов в плазмах на основе  $Ar/O_2$  и  $SF_6$ . Материалом маски в обоих случаях был алюминий.

Реактивное ионное травление является комбинацией процессов химической эрозии поверхности и физического распыления [6]. В плазме на основе  $SF_6$  наличие тяжёлых ионов увеличивает относительную долю распыления по сравнению с травлением в плазме на основе  $Ar/O_2$ . В таблице 1 сравниваются два процесса.

Таблица 1. Сравнение реактивного ионного травления в плазмах различного состава

Газовый состав плазмы	Мощность ВЧ источника, Вт	Давление, Па	Скорость травления, нм/мин.	Селективность к алюминию.
$Ar/O_2$ 1:1	30	4	6	10
$SF_6$	30	5,3	70	4

Была разработана методика измерения скорости травления по высоте ступеньки, получаемой на границе со стеклянной маской (рис.1). Высота ступеньки определялась при помощи АСМ. Использование фторсодержащей плазмы на порядок повышает скорость реактивного ионного травления.

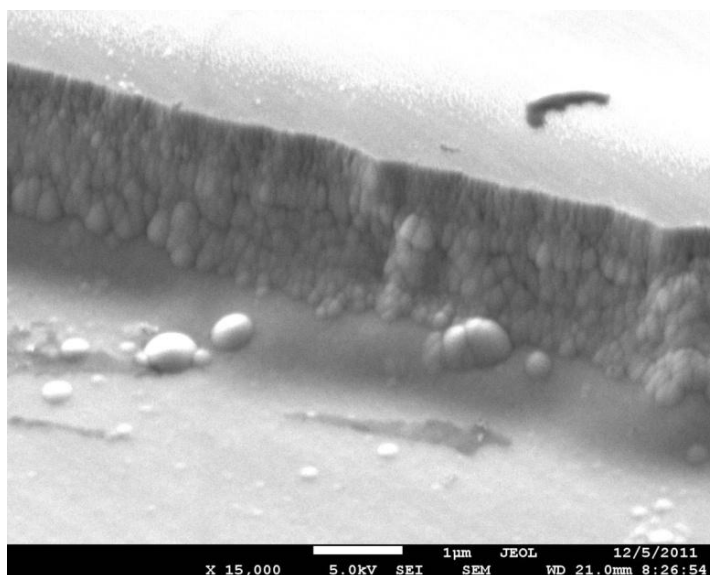


Рис.1 Вид ступеньки на границе со стеклянной маской

Было проведено исследование топографии поверхности алмазных образцов до и после обработки в плазме. Плазма  $SF_6$  растравливает дефекты поверхности, увеличивая её шероховатость.

Селективность алюминия к алмазу в плазме  $SF_6$  ниже, чем в кислородсодержащей плазме на основе  $Ar/O_2$ . Это объясняется тем, что стойкость оксида алюминия к физическому распылению в 5 раз выше, чем стойкость алюминия. Для увеличения селективности масок планируется осуществить реактивное ионное травление синтетических монокристаллов алмаза в плазме  $SF_6$  с добавлением кислорода, а также использовать оксид алюминия в качестве материала для маски.

Работа проводилась при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, ГК № 16.552.11.7014 и ГК № 16.523.12.3003.

Автор выражает благодарность научным руководителям к.ф.-м.н. Бормашову В.С. и к.ф.-м.н. Волкову А.П. и начальнику лаборатории д.ф.-м.н. Буге С.Г.

#### Литература

1. Karlsson M., Nikolajeff F. Diamond micro-optics: microlenses and antireflection structured surfaces for the infrared spectral region // Opt. Express . -2003. – V. 11. – P. 502-507.
2. Nöhammer B., David C., Rothuizen H., Hoszowska J., Simionovic A. Deep reactive ion etching of silicon and diamond for the fabrication of planar refractive hard X-ray lenses // Microelectronic Engineering. - 2003. - V. 67-68. – P. 453-460.
3. Y. Shvyd'ko, S. Stoupin, V. Blank, S. Terentyev Near 100% Bragg reflectivity of X-rays// Nature Photonics. – 2011. – V. 5. – P. 539-542.
4. Sandhu G.S., Chu W.K. Reactive ion etching of diamond // Appl. Phys. Lett. - 1989. - V. 55, N. 5. – P. 437-438.
5. Lee C.L., Gu E., Dawson M.D., Friel I., Scarsbrook G.A. Etching and micro-optics fabrication in diamond using chlorine-based inductively-coupled plasma // Diamond & Related Materials. - 2008. - V. 17, N. 7-10. – P. 1292-1296.
6. Leech P.W., Reeves G.K., Holland A. Reactive ion etching of diamond in CF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and Ar-based mixtures // Journal Of Materials Science. - 2001. - V. 36, N. 14. - P. 3453-3459.

## ОСОБЕННОСТИ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВ ПОЛИАРИЛАТОВ

Залина С. М.

*Россия, Волгоградский государственный технический университет, e-mail: mypol@vstu.ru*

Полиарилаты наряду с высокими физико-механическими показателями, теплостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами обладают высокими вязкостью расплава, близкими температурами размягчения и начала деструкции, то есть имеют очень узкий интервал переработки. Взрывное прессование (ВП) является перспективным способом получения материалов из порошков трудноперерабатываемых термостойких полимеров. Целью данного исследования являлось установление оптимальных технологических параметров ВП и последующего спекания прессовок из порошков полиарилатов для получения материалов с более высокими свойствами.

В данной работе в качестве исследуемых материалов применялись сложные гетероцепные полиэфиры на основе двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот – полиарилаты ДВ и Ф-1 в виде порошков с насыпной плотностью 0,4 Мг/м<sup>3</sup>. Мелкодисперсный порошок перед взрывной обработкой подвергался сушке при температуре 100-120<sup>0</sup>С (для ДВ) и 150-160<sup>0</sup>С (для Ф-1) с целью удаления влаги и летучих, приводящих к резкому ухудшению прочностных характеристик. Для уменьшения вероятности деструкции полимеров в процессе ВП за счет высокой пористости (от 65 до 70%), перед ударным нагружением порошок полиарилата подпрессовывался давлениями от 0,1 до 40 МПа. Эффективность взрывной обработки в значительной степени определяется конструкцией применяемой схемы, поэтому ВП полиарилата осуществлялось нагружением скользящей ударной волной (УВ). Параметры взрывного нагружения определяются типом и высотой заряда взрывчатого вещества (ВВ), в качестве которых использовались смесевые ВВ с различными скоростями детонации и в соответствии с расчетом давлением ударной волны от 0,67 до 3,8 ГПа. Измерение плотности прессовок осуществлялось гидростатическим взвешиванием на аналитических весах АДВ-200М.

Зависимости плотности полиарилатов ДВ и Ф-1, спрессованных скользящей УВ при давлении 0,67 ГПа, от давления предварительной подпрессовки от 0,1 до 40 МПа представлены на рисунке 1. Из графика видно, что полиарилат ДВ, спрессованный скользящей УВ, максимальной плотностью обладает после предварительной подпрессовки давлениями от 10 до 40 МПа (рис. 1, кривая 1). Поэтому в последующих экспериментах порошок подпрессовывался давлением 10 МПа. Из зависимости плотности образцов полиарилата Ф-1, спрессованных скользящей УВ, от давления предварительной подпрессовки (рис. 1, кривая 2) видно, что с увеличением давления подпрессовки плотность полимера после ВП растет и достигает своего максимального значения (1,21 Мг/м<sup>3</sup>) при давлении 30 МПа. Достигнутая плотность несколько ниже максимального значения для монолитного материала (1,3 Мг/м<sup>3</sup>). Применение заряда ВП с большей скоростью детонации, обеспечивающего

повышение давления ВП до 3,8 ГПа, не привело к увеличению плотности материалов, что обусловлено деструкцией полимеров.

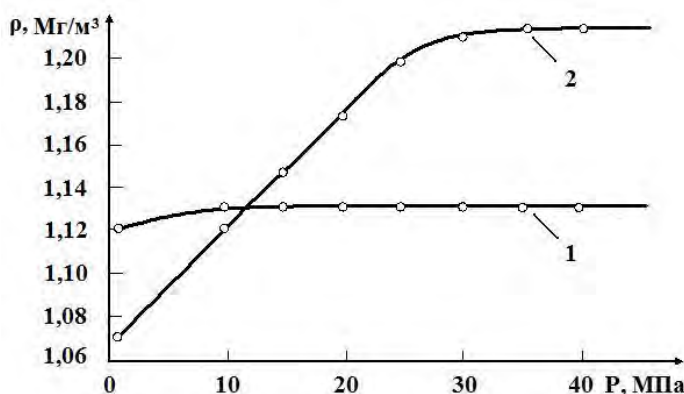


Рис. 1. Зависимость плотности полиарилатов ДВ (1) и Ф-1 (2) после взрывного воздействия от давления подпрессовки

С целью повышения плотности и достижения необходимого уровня физико-механических свойств образцы полиарилатов, спрессованные скользящей УВ при давлении 0,67 ГПа, были подвергнуты спеканию. Температуры нагрева выбирались исходя из температурных характеристик полимеров и изменялись для полиарилата ДВ от 200 до 280<sup>0</sup>С, а для полиарилата Ф-1 от 260 до 340<sup>0</sup>С. Как видно из рисунка 2, в области температуры стеклования (220<sup>0</sup>С) происходит резкое снижение плотности полиарилата ДВ, что обусловлено разрыхлением структуры материала в условиях перехода в высокоэластическое состояние и еще не развившегося течения. С повышением температуры до 260<sup>0</sup>С, соответствующей температуре плавления, происходит монотонное увеличение плотности, что подтверждает улучшение межмолекулярного взаимодействия в полимере после ВП. Дальнейшее повышение температуры (до 270<sup>0</sup>С) приводит к перегреву расплава полимера, который при охлаждении не успевает монолитизироваться за счет жесткости макромолекул, и, как следствие, снижению плотности. Измерение плотности полиарилата Ф-1 показало, что максимальное значение (1,25 Мг/м<sup>3</sup>) достигается при температуре 320<sup>0</sup>С. Дальнейшее повышение температур до 340<sup>0</sup>С приводит к резкому снижению плотности до 1,12 Мг/м<sup>3</sup>. Недостижение максимальной плотности (1,3 Мг/м<sup>3</sup>) предположительно связано с наличием в образце остаточной пористости (от 8 до 10%), от которой, очевидно, можно избавиться проведением спекания под давлением. Поэтому в дальнейшем образцы полиарилата Ф-1 после ВП нагревались до температуры 320<sup>0</sup>С под давлением 0,1-0,2 МПа, что привело к повышению плотности до ее максимального значения (1,3 Мг/м<sup>3</sup>). Иницирующей стадией превращений при нагреве полимера являются повышенная дефектность структуры и образование активных центров при ВП. Высокое давление, вызывая более неравновесное состояние структуры, приводит полимер в более активированное состояние, что оказывает значительное влияние на последующее спекание прессовок.

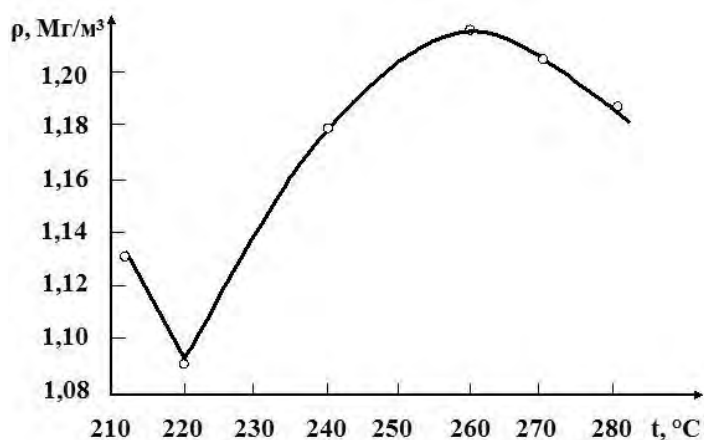


Рис. 2. Зависимость плотности полиарилата ДВ от температуры спекания

Таким образом, применение ВП скользящей УВ при давлении 0,67 ГПа и последующего спекания полиарилата ДВ в свободном состоянии и под давлением полиарилата Ф-1 обеспечивает

получение монолитного материала из порошков полимеров. Плотность прессовок после взрывного воздействия зависит от величины давления предварительной подпрессовки и исходной пористости образцов.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.т.н., профессору Нине Александровне Адаменко за участие в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2425.2011.8.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Замчий А. О.

Россия, Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, zamchiy@gmail.com

В настоящее время тонкие пленки аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) находят широкое применение в солнечных элементах, тонкопленочных транзисторах, жидкокристаллических дисплеях и т.д. [1]. Одним из перспективных способов синтеза тонких пленок кремния является метод газоструйного плазмохимического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой, GJ-EBP-CVD (Gas-Jet Electron Beam Plasma Chemical Vapor Deposition) [2]. Такие важные параметры, как толщина и оптические свойства пленок существенно влияют на характеристики полупроводниковых устройств.

На Рис. 1 представлен спектральный коэффициент пропускания пленок, синтезированных при различных температурах подложки, из смеси моносилана в аргоне (5%SiH<sub>4</sub>+95%Ar). Зависимости представляют собой последовательность чередующихся интерференционных максимумов и минимумов.

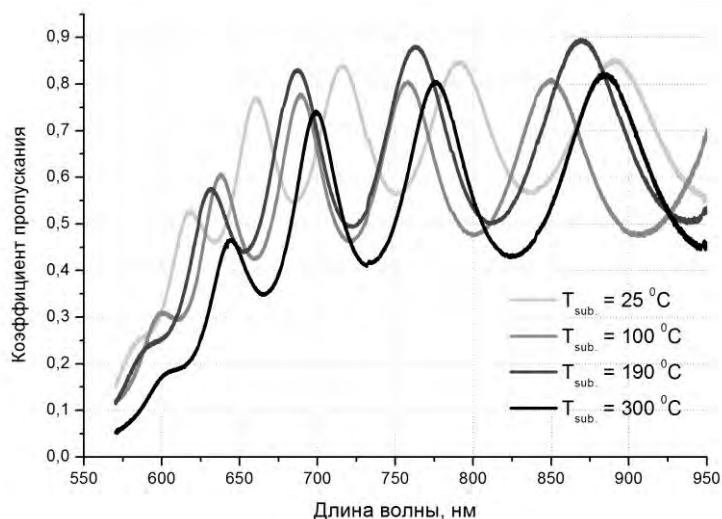


Рис. 1. Спектральный коэффициент пропускания пленок аморфного кремния, синтезированных при различных температурах подложки.

На основании измеренных спектральных коэффициентов пропускания пленок кремния методом огибающих [3] и PUMA [4] были найдены спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения пленок, зависимость оптической ширины запрещенной зоны и скорости роста пленок от температуры подложки.

На Рис. 2 представлена спектральная зависимость показателя преломления для пленок кремния, синтезированных при различных температурах подложки. С увеличением длины волны значение показателя преломления уменьшается, что обусловлено явлением дисперсии света. С увеличением температуры подложки значение показателя преломления возрастает при неизменной длине волны. По-видимому, это связано с уменьшением концентрации водорода в пленках и, следовательно, уменьшением объемной концентрации пустот [5]. Полученные результаты хорошо согласуются между собой (методы огибающих и PUMA).



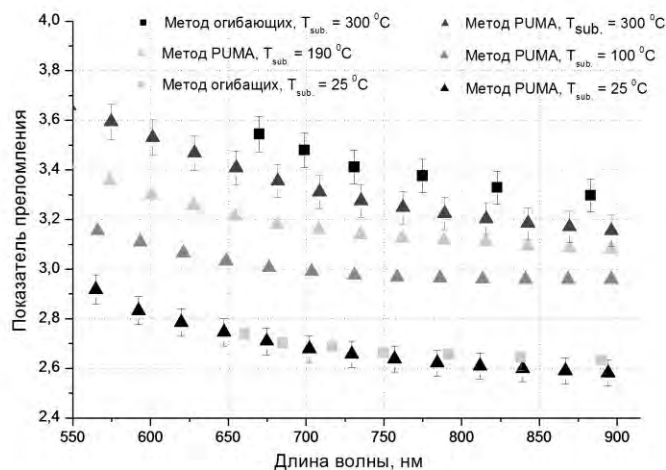


Рис 2. Зависимость показателя преломления пленок кремния, синтезированных при температурах подложки 20 – 300 °С, от длины волны излучения.

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок была найдена из зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов при помощи метода Тауца [6]. Диапазон полученных значений составил 1,89 - 1,77эВ в зависимости от температуры подложки. Что хорошо согласуется с литературными данными, как по значениям, так и по поведению зависимости. [7].

Полученные значения показателя преломления и оптической ширины запрещенной зоны характерны для аморфного гидрогенизированного кремния.

Метод огибающих и РУМА были также использованы для определения толщины и, соответственно, скорости роста пленок. Толщина пленок составляла примерно 1 мкм. Скорость роста уменьшается с 1 нм/с до 0.7 нм/с при уменьшении температуры подложки с 20 °С до 300 °С.

#### Литература:

1. В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков, – “Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния” (СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 168 с., 2011.
2. R.G. Sharafutdinov, S.Ya. Khmel, – “Gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method for solar cell application” Solar Energy Materials & Solar Cells V. 89 P. 99 -11, 2005.
3. Swanepoel, – “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon” J. Phps. E: Sci. Instrum. V. 16, 1983.
4. E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. M. Martínez, – “Estimation of optical constants of thin films using unconstrained optimization”, Journal of Computational Physics V. 151, P. 862 - 880, 1999.
5. T. Haage, U. I. Schmidt, H. Fath, P. Hess, B. Schrijder, and H. Oechsner – “Density of glow discharge amorphous silicon films determined by spectroscopic ellipsometry”, J. Appl. Phys. V. 76, P. 4894, 1994.
6. J. Тауц, – “The optical properties of solids”, Ed. F. Abeles, North. Holland, Amsterdam, P. 277, 1970.
7. P. Rocai Cabarocas, Y. Bouizem & M. L. Theye – “Defect density and hydrogen bonding in hydrogenated amorphous silicon as functions of substrate temperature and deposition rate”, Philosophical Magazine Part B, V. 65:5, P. 1025-1040, 1992.

#### Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность научному руководителю – с.н.с. лаб. разреженных газов ИТ СО РАН к.ф.-м.н. Хмелю Сергею Яковлевичу, консультанту - м.н.с. лаб. разреженных газов ИТ СО РАН к.ф.-м.н. Баранову Евгению Александровичу

# ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОТОКОМ ПЛАЗМЫ ВЧЕ-РАЗРЯДА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ибатуллина А.Р.

*Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, gaynutdinovaa@bk.ru*

Введение. Практически во всех областях современного машиностроения широкое распространение получили волокнистые композиционные материалы (КМ) на основе полимерных связующих. На сегодняшний день производство п-арамидных волокон с высокими механическими свойствами (высокопрочных и высокомодульных) систематически возрастает. В то же время выпуск сверхпрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена растет крайне медленно, а производство полиарилатных (ароматических полиэфирных) волокон практически не увеличивается. Это связано со сложностью технологии их получения, низкими адгезионными свойствами, а для полиэтиленовых волокон также с их низкой теплостойкостью. Для большинства областей применения высоконагруженных текстильных и композитных изделий предпочтительны относительно более дешевые п-арамидные нити [1].

Волокнистые КМ на основе арамидных волокон применяются в авиации при изготовлении частей несущих конструкций, при изготовлении военной техники и снаряжения эти материалы используют при производстве корпусов ракетных двигателей, защитной одежды, легких бронеплит. Такое применение связано с малой плотностью и высокой стойкостью к ударным нагрузкам арамидных волокон. Несмотря на перечисленные высокие механические свойства арамидных волокон, они не могут гарантировать наличия высоких механических свойств у КМ на их основе, так как характеристики композита во многом определяются взаимодействием волокон с матрицей.

Низкая проникающая способность связующего вещества (матрицы) в армирующий материал связана, прежде всего, с относительной аморфностью его поверхности. Облегчить и удешевить процесс создания КМ из арамидных волокон и тканей, а так же улучшить качество связи между армирующими арамидными волокнами и связующей матрицей, можно улучшив гидрофильные свойства поверхности волокна [2]. Используя активацию высокочастотной (ВЧ) плазмой удалось добиться улучшения капиллярных свойств арамидных волокон к воде, а так же увеличения смачиваемости армирующего волокна материалом матрицы. В данной работе исследовалась прочность соединения активированных арамидных волокон с полимерной матрицей.

Материалы и методики изучения. Волокно, используемое для создания композита: Русар-С, Кевлар (производства ООО НТП «Термотекс»). Матричный материал: эпоксидная смола ЭД-20 с отвердителем полиэтиленполиамин (ПЭПА). Применяемые методы повышения прочности КМ: активация армирующих волокон высокочастотной низкотемпературной плазмой. Проведены исследования влияния плазменной обработки на гидрофильные свойства арамидных волокон, исследован показатель смачиваемости арамидных волокон полимерным связующим (ЭД-20 с отвердителем ПЭПА). Арамидные волокна использовались в качестве армирующих наполнителей при получении элементарной ячейки композиционного материала. Исследовалась физико-химическая связь арамидных волокон с матрицей. Как основной критерий качества связи компонентов элементарной ячейки КМ рассматривалась сила разрушения связи армирующего волокна с эпоксидной матрицей. Значение силы разрушения определялось количеством необходимой силы для выдергивания волокна из отвержденной матрицы при постоянной глубине заделки. Эксперименты проводили с необработанным и обработанным волокном марки Русар-С. Пропитку матрицей осуществляли на воздухе. Испытания проводились на разрывной испытательной машине РМ-50.

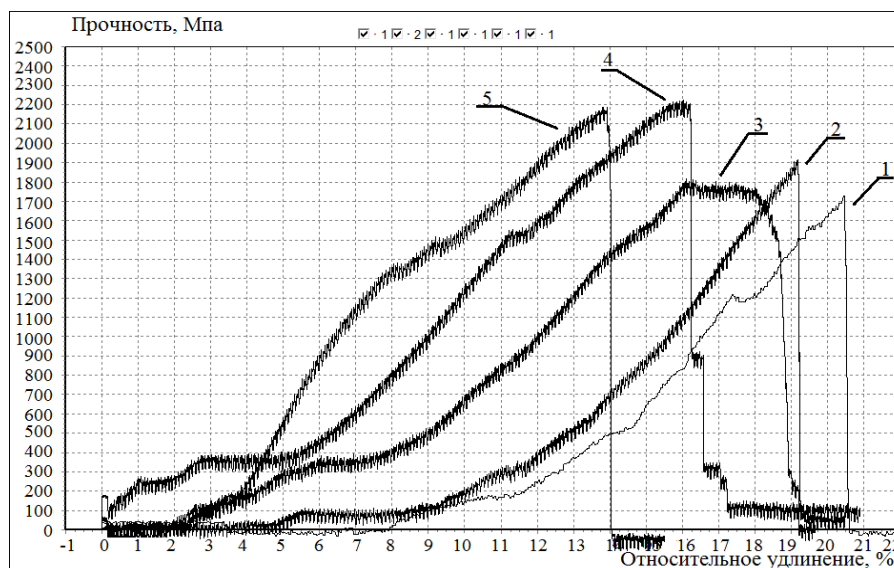
Результаты и обсуждения. Установлено, что улучшить смачиваемость армирующего волокна возможно с помощью его активации низкочастотной плазмой. Обработка образцов волокон осуществлялась на экспериментальной плазменной установке, по методике, аналогичной описанной в работе [3].

В качестве плазмообразующего газа использовался аргон. Модификация проводилась при следующих постоянных входных параметрах ВЧЕ разряда: тип нагрузки – емкостной, давление (P) – 26,6 Па, расход плазмообразующего газа (G) – 0,04 г/с. Варьировались следующие параметры: сила тока на аноде (Ia) от 0,2 до 0,8 А, напряжение на аноде (Ua) от 2,5 до 6,5 кВ, время обработки (t) от 90 до 210 сек.

По показателю капиллярности к воде и результатам испытаний на прочность для дальнейших испытаний были отобраны наиболее оптимальные режимы, в которых капиллярность обработанных волокон увеличивается в 20-30 раз для марки Русар-С и на 30-40% для марки Кевлар. При этом прочность волокон марки Русар-С изменяется в различных режимах на  $\pm 10\%$ , а прочность марки

Кевлар уменьшается на 7-20%. Далее были проведены сравнения показателя смачиваемости эпоксидной смолы. С помощью плазменной обработки удалось добиться увеличения уровня подъема капиллярного столба эпоксидной матрицы по волокну до 140% для волокна марки Русар-С, и до 180% для волокна марки Кевлар.

Результаты испытаний прочности связи волокон Русар-С с эпоксидной матрицей представлены на рисунке 1.



- 1 – матрица с исходным волокном
- 2 – матрица с волокном, обработанным в режиме 1
- 3 – матрица с волокном, обработанным в режиме 2
- 4 – матрица с волокном, обработанным в режиме 3
- 5 – матрица с волокном, обработанным в режиме 4

Рисунок 1 – Прочность соединения арамидного волокна марки Русар-С и эпоксидной матрицы.

Плазменная обработка увеличивает адгезионную способность арамидного волокна с матрицей, а выдернутое волокно представляет собой плотную кисть с ребристой поверхностью из эпоксидной матрицы. Из данных рис.1 следует что, образцы микрокомпозита при нагружении ведут себя как прочный монолитный КМ.

Выводы. Плазменная обработка не только улучшает капиллярность арамидного волокна к воде и увеличивает его адгезионную способность к полимерным связующим, но и повышает прочность его соединения с матрицей при создании КМ на 30%.

В ближайшем будущем модификация арамидных волокон ВЧ плазмой позволит создавать материал с уникальными свойствами: одновременно высокими жесткостью и пластичностью, а так же с высокой устойчивостью к ударным нагрузкам.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Сергеевой Е.А. за плодотворное обсуждение результатов, а так же помощь и консультации при проведении работ.

#### Литература:

1. Перепёлкин, К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / Российский химический журнал. - 2002, т. XLVI, № 1. – с. 31-48
2. Сергеева Е.А. Изменение поверхностных и физико-механических свойств арамидных волокон, модифицированных потоком плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления / Сергеева Е.А., Ибатуллина А.Р. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №4. - С. 63-66.
3. Сергеева, Е.А. Влияние обработки неравновесной низкотемпературной плазмой на свойства текстильных кордов / Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова // Дизайн. Материалы. Технология. - № 3 (14). - С. 64-68.

## ПОЛУЧЕНИЕ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ С УЧАСТИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА

Иевлева Е.В.

*«Воронежский государственный технический университет» («ВГТУ») Воронеж, Россия, skpn@mail.ru*

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы представляют большой интерес для изучения физики процессов зарождения и роста наноструктур, а также являются перспективными материалами для создания на их основе устройств нанoeлектроники, нанофотоники и наномеханики.

Целью настоящей работы является получение нитевидных нанокристаллов кремния с участием биметаллических катализаторов роста.

Металлические катализаторы роста нитевидных кристаллов кремния (НКК) с одной стороны должны удовлетворять требованиям к условиям выращивания НКК (быть инертными к агрессивной газовой фазе, образовывать жидкий раствор с кристаллизующимся материалом и т.д.), с другой стороны обладать повышенной каталитической активностью в процессе синтеза НКК.

Существующие монометаллические катализаторы (Au, Pt, Ni, Cu и др.) не всегда удовлетворяют указанным требованиям. Нами поставлена задача разработки биметаллических катализаторов, способных обеспечить устойчивый рост НКК и обладать высокой каталитической активностью.

Решить данную задачу можно на пути получения сплавов металлов, обладающих низкой температурой образования эвтектики с кремнием по сравнению с чистыми металлами.

На основании данных анализа фазовых диаграмм были выбраны следующие сочетания элементов для приготовления биметаллических каталитических систем и последующего синтеза нитевидных кристаллов: Ni/Cu, Cu/Al, Zn/Cd, Cu/Cd.

Данные биметаллические нанокаталитические частицы были получены в горизонтальном кварцевом реакторе с использованием хлоридно – водородной проточной системы, при температуре 1200-1300 К. НК выращивали на монокристаллических кремниевых пластинах ориентации {111} при температуре от 1300 до 1400 К. В качестве катализаторов роста НК Si использовались мелкодисперсные биметаллические частицы Ni/Cu, Cu/Zn.

В процессе экспериментов выявлено, что биметаллические катализаторы (Ni-Cu, Cu-Zn) проявляют каталитическую активность в процессе роста НК Si при температуре 1300-1400 К, т.е. на 100-200 К ниже по сравнению с традиционными монометаллическими катализаторами.

Были проведены количественные исследования для определения скорости роста НК, а также смачиваемости поверхности кремниевой подложки наночастицами металлов-катализаторов.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «НЭНТП» в рамках госконтракта № 16.552.11.7048

Соавторы: В.А. Небольсин, С.С. Шамова

## ЗАРЯДОВОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ФОНОННЫЕ МОДЫ В ПЕРЕДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТАХ СЕМЕЙСТВА $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ( $0.5 < x \leq 1$ )

Кадыров Л.С.

*Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, kadyrovlenar@yandex.ru*

С целью исследования природы низкотемпературных возбуждений в зарядовой и магнитной подсистемах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , нами ранее в работе [1] были выполнены измерения терагерцовых-инфракрасных спектров проводимости и диэлектрической проницаемости соединения с концентрацией кальция  $x=0.75$  (3/4). Нами были обнаружены две группы линий поглощения в терагерцовой и в далёкой ИК областях. Мы показали, что их природа связана с оптической активацией акустических фононов, вызванной зарядовым упорядочением и свёртыванием зоны Бриллюэна вследствие возникновения сверхструктуры в кристаллической решётке. Поскольку волновой вектор сверхструктуры определяется концентрацией кальция,  $q^*=a^*[1-x(\text{Ca})]$  ( $a^*$  - постоянная решётки в направлении  $a$ ), целью настоящей работы являлось проследить эволюцию фононных возбуждений в зависимости от  $x(\text{Ca})$  и, таким образом, получить дополнительную информацию о природе низкотемпературных упорядоченных фаз и фазовых переходов в передопированных манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Нами были приготовлены соединения с концентрациями кальция в широком интервале, от 0.5 до 1 ( $0.5 \leq x \leq 1$ ). С применением методов терагерцовой ЛОВ-спектроскопии и инфракрасной Фурье-спектроскопии были выполнены измерения спектров проводимости и диэлектрической проницаемости

синтезированных соединений на частотах от  $8 \text{ см}^{-1}$  до  $700 \text{ см}^{-1}$  при температурах от 5 К до 300 К (ЛОВ – лампа обратной волны, генератор терагерцового излучения). В соединениях с  $x(\text{Ca}) \approx 0.5$  наблюдается металлическое поведение динамической проводимости при охлаждении ниже  $\approx 80 \text{ К}$ , которое мы связываем с присутствием ферромагнитной металлической фазы ( $x < 0.5$ ). В соединениях с концентрациями кальция  $0.5 \leq x < 1$  (кроме  $x=1$ ) в области терагерцовых частот обнаружены резонансные линии поглощения, чье происхождение мы связываем, как и в [1], с активизацией акустических фононных ветвей вследствие структурных фазовых переходов, влекущих возникновение сверхструктуры в кристаллической решётке. В данном сообщении будет обсуждаться эволюция обнаруженных возбуждений в зависимости от  $x(\text{Ca})$  и от соразмерности волнового вектора сверхструктуры с размером зоны Бриллюэна, а также природа низкотемпературного металлического состояния соединения с  $x(\text{Ca}) \approx 0.5$ .

Выражение благодарности. Автор благодарит научного руководителя Б.П.Горшунова, сотрудников Отдела субмиллиметровой спектроскопии ИОФ РАН, университетов Штутгарта и Гёттингена за постоянную помощь при выполнении данной работы, которая также выполнена при поддержке Программы РАН «Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах», РФФИ (проект N 11-02-91340-ННИО\_а) и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

1. T. Zhang et al. Physical Review B 81, 125132 (2010).

## **ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ ЗА СЧЕТ ОПТИМИЗАЦИИ ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШИХТЫ**

**Казмала О.А.**

*Россия, Оренбургский государственный университет, o.a.kazmala@yandex.ru*

В настоящее время в области новых перспективных материалов большое внимание уделяется глинам. Это обусловлено не только доступностью сырья, но и тем, что минеральное сырье обладает высоким потенциалом в отношении физических и химических свойств. Эти свойства не являются физической константой материала, а представляют собой лишь характеристику вещества, зависящую от минерального состава, микроструктуры, степени однородности фазового состава.

Различные сферы применения керамических изделий, влияние резких перепадов температур приводят к кардинальной перестройке структуры, изменяя тем самым исходные характеристики материала. Вследствие этого необходимо создать материал, с необходимыми параметрами, которые не сильно бы зависели от условия его службы.

Цель данной работы: поиск оптимальных технологических параметров для повышения термостойкости оренбургской монтмориллонит содержащей глины.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Выбор керамических образцов для исследования.
2. Отработка методики определения термостойкости к умеренным теплосменам.
3. Оценка влияния водорастворимых солей на термостойкость.
4. Определение влияния исходных размеров частиц глины на термостойкость.
5. Анализ влияния добавления карбида кремния на термостойкость образцов.

В эксперименте участвовали образцы из кремнеземистой керамики, содержащей монтмориллонит, обожженные при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , выдержка при температуре обжига 3 часа.

Монтмориллонит - глинистый минерал, относящийся к подклассу листовых (слоистых) силикатов, к группе смектита. Главной особенностью монтмориллонита, обусловленной строением его кристаллической решётки, является способность к адсорбции различных ионов (в основном, катионов), а также к ионному обмену. Наличие изоморфных замещений, огромная удельная поверхность (до  $600\text{-}800 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и лёгкость проникновения ионов в межпакетное пространство обеспечивают значительную ёмкость катионного обмена монтмориллонита ( $80\text{-}150 \text{ ммоль экв}/100 \text{ г}$ ).

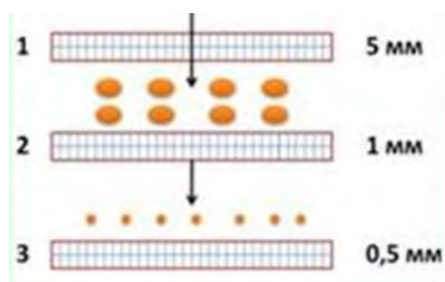


Рисунок 1. Схема фракционного отсева

Относительную термостойкость, т.е. стойкость к циклическому воздействию температуры на керамические материалы, определяли по растрескиванию после теплосмен при умеренных температурах. Теплосмена заключалась в резком нагреве фракции от комнатной температуры до 320 °С в муфельной печи, 30 минутной выдержке и резком охлаждении в проточной воде при 20 °С. Разрушенные керамические образцы пропускали через первое сито. То, что оставалось на втором сите, взвешивали, термоциклировали и снова просеивали. Взвешивали остаток на третьем сите, остальная масса уходила в пыль. Схематично эксперимент можно представить в виде рисунка 1. Полученные фракции высушивали при температуре 120 °С в течение 2 часов. Относительную термостойкость каждой партии образцов определяли после 5 теплосмен по формуле:

$$OT = \frac{m_1}{m_0},$$

где  $m_0$  и  $m_1$  – масса фракций (5...1) мм до и после термоциклирования.

Сначала выбрали две партии образцы из промытой и непромытой глины. После череды теплосмен было выявлено, что партия образцов из промытой глины оказалась более термостойкой (рис. 2). После 5 теплосмен образцы, содержащие водорастворимые соли, потемнели и растрескались. Поэтому из промытой глины сформировали следующие две партии образцы, различающихся дисперсностью частиц шихты, с добавлением кислой воды (рН = 2) затворения. Фракция А содержат частицы (0,63...0,16) мм, В – (0,16...0,04) мм. В ходе эксперимента образцы с мелкой фракцией (В) оказались более термостойкими, чем с крупной.

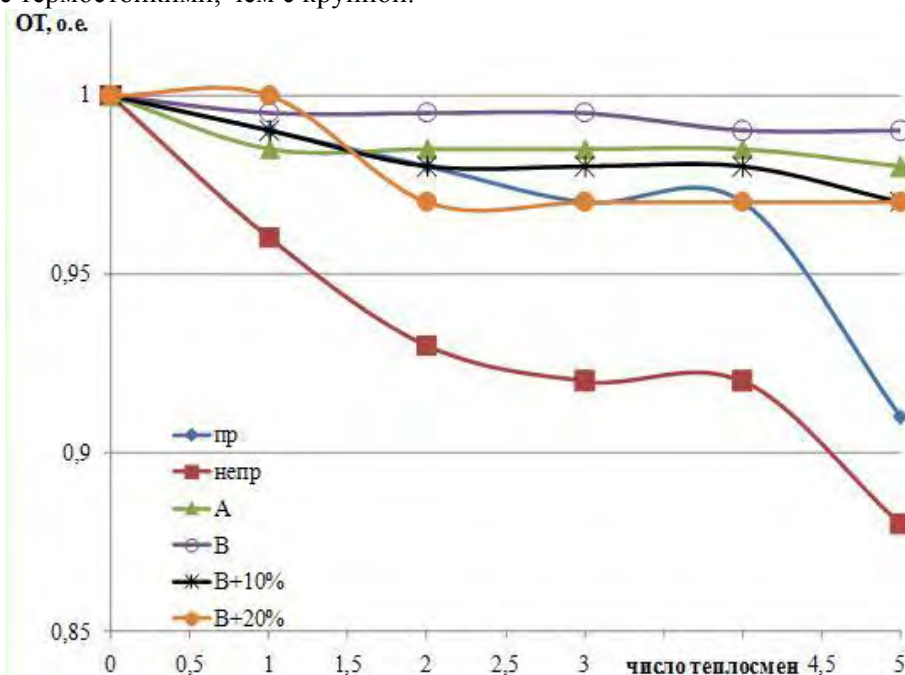


Рисунок 2. Относительная термостойкость различных партий образцов

Следующая задача состояла в изучении влияния армирующих карбидокремниевых частиц на относительную термостойкость. Сформировали партию образцов из фракции В промытой глины с добавлением кислой воды (рН = 2) и частиц карбида кремния. Содержание SiC-частиц составило 10 и 20% (масс.). В данном случае самыми термостойкими оказались образцы с добавлением карбида кремния 10% (масс.).

Схема поэтапно выполненной оптимизации физико-химических свойств шихты с целью повышения стойкости к теплосменам при умеренных температур приведена на рисунке 3. Наибольшие значения относительной термостойкости имеют образцы из промытой монтмориллонит содержащей глины фракции В с кислой водой затворения. В случае упрочнения керамики армированием карбидокремневыми частицами, более термостойкими оказываются образцы: монтмориллонит содержащая глина, промытая, фракция В (0,16...0,04 мм), 10%(масс.) SiC.

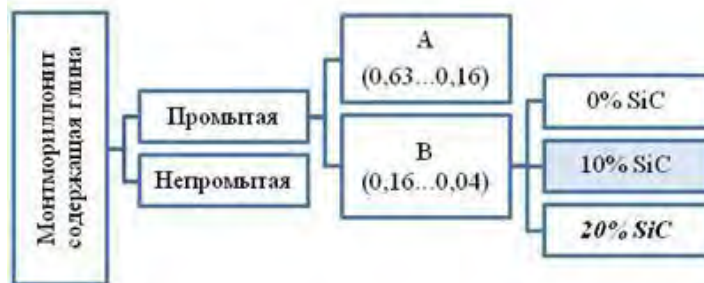


Рисунок 3. Схема поэтапного выбора образцов, упрочненных SiC-частицами, обладающих высокими значениями относительной термостойкости.

Особую благодарность за помощь в написании работы выражаю научному руководителю доценту, кандидату физико – математических наук Четвериковой А.Г., за консультирование профессору, доктору физико-математических наук Каныгиной О.Н.

### ИЗУЧЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМОГО ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТ (2-) АНИОНА

Карпенко А.В.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

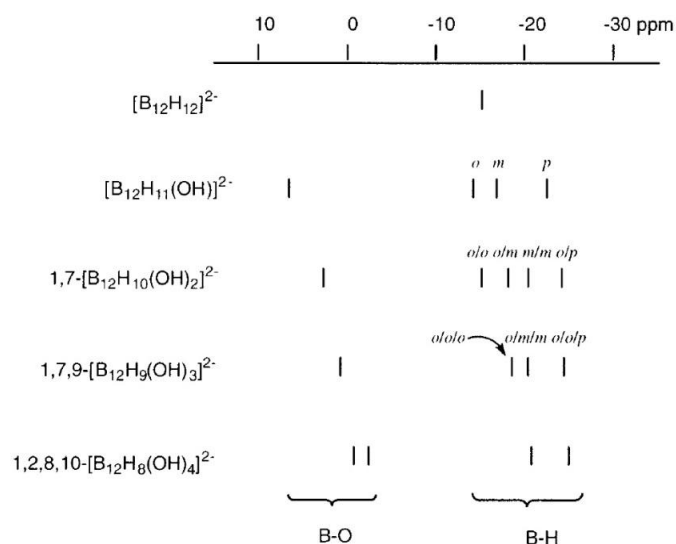
Ярко выраженная тенденция к реакциям замещения с сохранением борного остова додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона во многом определяется пространственноароматическим характером химической связи [1]. Актуальность изучения реакционной способности  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  и механизмов образования его замещенных производных с экзо-полиэдрическими функциональными группами обусловлена, прежде всего, тем, что без таких соединений невозможно конструирование новых борсодержащих веществ и материалов на их основе.

Создан удобный способ гидроксילирования додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона посредством реакции его с водным раствором серной кислоты. Этот метод отличается высокими выходами, является одностадийным, в качестве исходных веществ используются легко приобретаемые реактивы. Предложенный оригинальный метод обеспечивает легко контролируемое получение полигидроксозамещенных производных.

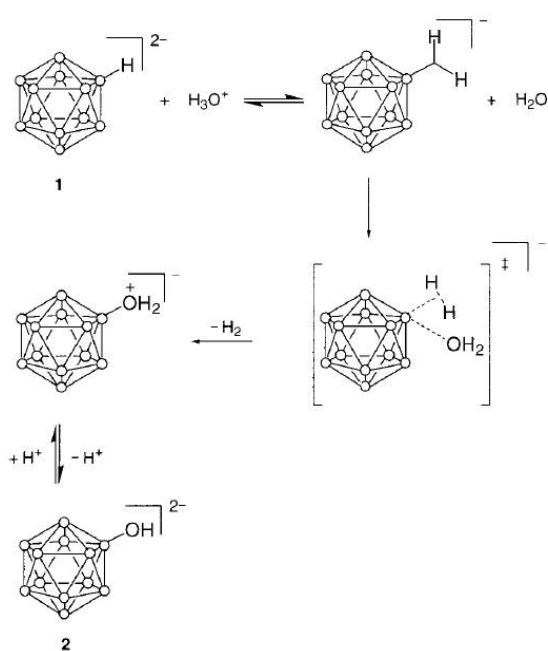
Изменение температуры реакции, времени ее проведения и концентрации кислоты приводит к ступенчатому введению от одной до четырех гидроксильных групп.

Каждый этап гидроксילирования протекает региоселективно при наличии только одного определенного изомера на каждой стадии. Дальнейшее замещение гидроксильного кластера происходит преимущественно в *мета*-вершину В-Н по отношению к вершине В-ОН.





Обзор данных  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии погидроксозамещенных анионов



Механизм кислотного катализируемого гидроксирования  $\text{closo-}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$

На основе экспериментальных данных предложен возможный механизм процесса, включающий стадию образования аниона  $[\text{B}_{12}\text{H}_{13}]^{-}$ .

1. King R.B. Chem. Rev. (Washington, D.C.), 2001, 101, 1119.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31355 мол\_а.

Автор выражает благодарность научному руководителю м.н.с. лаборатории новых технологий керамики ИМЕТ РАН Огаркову А.И., а также с.н.с. той же лаборатории к.т.н. Чернявскому А.С. и вед.н.с. той же лаборатории д.х.н. Сахарову С.Г. за помощь в проведении исследовательской работы.

## ЗАВИСИМОСТЬ ГАЗОВОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОКТК-РУТИЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА

Ковалев И.А.

Россия, ИМЕТ РАН, [vankovskij@mail.ru](mailto:vankovskij@mail.ru)

**Введение** В процессе окисления массивных титановых преформ образуются толстые (1÷5 мм) образцы монолитного рутила [1]. Ранее было установлено, что толщина образующегося слоя рутила зависит от объема окисляемой преформы [2], что не соответствует классическим представлениям о механизме окисления металлов [3-5]. Оксидный слой играет важную роль в процессе окисления, вследствие чего нам представилось интересным провести исследование по измерению газовой проницаемости образующегося монолитного рутила.

**Методика эксперимента** В качестве объектов исследования были выбраны образцы рутильной керамики, полученной на линейной стадии кинетики окисления титановых преформ. Окисление в печи проводили сериями по три титановых преформы для одной температуры 750, 800, 875, 920, 1000°C соответственно, со свободным доступом воздуха. Кинетику окисления образцов контролировали термогравиметрическим методом [1]. В качестве исходного материала были выбраны дискообразные металлические преформы диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, изготовленные из литого титана, полученного электродуговой переплавкой в глубоком вакууме технического титана марки ВТ1-00. После охлаждения слой монолитного рутила отделяли от преформ. Измерение газовой проницаемости образцов рутила по кислороду осуществляли газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Кристалюкс 4000М» при нормальных условиях [6].

**Результаты эксперимента и их обсуждение** Средние значения измерения газовой проницаемости образцов рутила для каждой из температур окисления титановых преформ приведены в диаграмме рисунка 1.



Рис.1 Зависимость средних значений коэффициентов газовой проницаемости кислорода через образцы рутила, полученных при различной температуре окисления титановых преформ.

Данный эксперимент показывает нелинейную закономерность процесса образования ОКТК-рутила. Наиболее проницаемая керамика образуется в результате окисления титана при 875°C.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126).

Выражаю благодарность своему научному руководителю академику Солнцеву К.А. и всем сотрудникам лаборатории №27 НТК ИМЕТ РАН.

#### Список литературы

1. Солнцев К.А., Чернявский А.С., Шусторович Е.М., Стецовский А.П. Кинетика получения рутила прямым окислением титана на воздухе при 850°C. Неорганические материалы, 2004, т.40, с. 1-5
2. Солнцев К.А. Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Доклады АН., 2001, т. 378, № 4, с.492-499.
3. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969. 392 с.
4. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. М.: Машгиз, 1962, 855 с.
5. Войтович Р.Ф., Головкин Э.И. Высокотемпературное окисление титана и его сплавов. Киев: Наук. думка, 1984. 254 с.
6. Ковалев И.А., Воробьев А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Определение газовой проницаемости рутила, полученный окислительным конструированием. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012. №3, 41-44.

### СИНТЕЗ И ИЗОМЕРНОЕ СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛАТОДОДЕКАБОРАТОВ $[(RC(O)O)_n-B_{12}H_{12-n}]^{2-}$ (R = H, CH<sub>3</sub>, CNCH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; n = 1, 2)

**Колокольников А.Н.**

*Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

Ярко выраженная тенденция к реакциям замещения с сохранением борного остова додекагидроклозо-додекаборат (2-) аниона во многом определяется пространственноароматическим характером химической связи [1]. Актуальность изучения реакционной способности  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  и механизмов образования его замещенных производных с экзо-полиэдрическими функциональными группами обусловлена, прежде всего, тем, что без таких соединений невозможно конструирование новых борсодержащих веществ и материалов на их основе.

Получение карбоксилатодекаборатов происходит путем нагревания тетрабутиламмониевой соли  $(TBA)_2[B_{12}H_{12}]$  в чистых карбоновых кислотах (муравьиной, уксусной, цианоуксусной, финелуксусной, пропионовой и масляной), которые выступают в роли как реагента, так и как растворителя. Реакции протекают в диапазоне температур 80-150°C с образованием соответствующих карбоксилатодекаборатов  $[(RC(O)O)_n-B_{12}H_{12-n}]^{2-}$  (n = 1, 2). В результате при низких температурах и

малой продолжительности синтеза образуются преимущественно монозамещенные, в области высоких температур и после длительного нагревания также формируются дизамещенные продукты. Вследствие термической неустойчивости карбоновых кислот в области более высоких температур дальнейшее замещение практически не происходит.

Все синтезированные карбоксилатопроизводные кластерного аниона бора  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  термически и термодинамически стабильны наряду с солями  $(TBA)_2[B_{12}H_{12}]$  и  $CS_2[B_{12}H_{12}]$ . Они также устойчивы к гидролизу в водно-нейтральных растворах. Лишь формиатозамещенное производное гидролизуется количественно в течение нескольких дней с образованием  $[(OH) - B_{12}H_{11}]^{2-}$ , причем величина pH раствора значительно уменьшается. Из всех монокарбоксилатозамещенных производных  $[R - B_{12}H_{11}]^{2-}$  ( $R = HC(O)O-$ ,  $CH_3C(O)O-$ ,  $CH_3CH_2C(O)O-$ ,  $CH_3CH_2CH_2C(O)O-$ ,  $CNCH_2C(O)O-$  и  $C_6H_5CH_2C(O)O-$ ) при щелочном гидролизе образуется  $[(OH) - B_{12}H_{11}]^{2-}$ . Попытка синтезировать дифенилацетатозамещенное производное приводит к формированию исключительно  $1,2-[(OH)C_6H_5CH_2C(O)O - B_{12}H_{10}]^{2-}$ , щелочной гидролиз которого приводит к образованию чистого изомера  $1,2-[(OH)_2 - B_{12}H_{10}]^{2-}$ .

Реакция карбоксилирования протекает региоселективно. В случае дикарбоксилатододекаборатов в дополнение к преобладающему 1,7-изомеру образуется 1,2-изомер, а  $1,2-[(OH)C_6H_5CH_2C(O)O - B_{12}H_{10}]^{2-}$  формируется исключительно.

1. King R.B. Chem. Rev. (Washington, D.C.), 2001, 101, 1119.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31355 мол\_а.

Автор выражает благодарность научному руководителю м.н.с. лаборатории новых технологий керамики ИМЕТ РАН Огаркову А.И., а также с.н.с. той же лаборатории к.т.н. Чернявскому А.С. и вед.н.с. той же лаборатории д.х.н. Сахарову С.Г. за помощь в проведении исследовательской работы.

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА БРОМВЫДЕЛЯЮЩИМИ ТРАВИТЕЛЯМИ**

**Кравцова А.С.**

*Украина, Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, gracefulful\_anna@mail.ru*

Формирование полированной поверхности кристаллов является неотъемлемой частью технологии производства приборов на основе полупроводниковых материалов. Поскольку все способы резки выращенных слитков кристаллов на пластины сопровождается интенсивным механическим воздействием на поверхность, на ней образуется приповерхностный деформированный слой, для уменьшения глубины которого применяют процессы механического шлифования, химико-механического (ХМП) и химико-динамического (ХДП) полирования.

В данной работе исследованы закономерности формирования полированной поверхности кристаллов нелегированного и легированного ZnSe методами химического травления бромвыделяющими растворами  $H_2O_2 - HBr$ , определены концентрационные границы полирующих растворов, изучены зависимости скорости растворения от состава травителей, их перемешивания и температуры, а также состояние поверхности после химического травления методами электронной микроскопии, оптимизированы составы полирующих травителей для химической обработки поверхности этих полупроводников.

Для экспериментальных исследований использовали выращенные методом Бриджмена под давлением кристаллы нелегированного ZnSe (I) – без термического отжига, ZnSe (II) – после термического отжига, а также легированные ZnSe(Al) после термического отжига и ZnSe(Te) без термической обработки. Травильные композиции готовили, используя 40 %-ную HBr («ос.ч.»), 35 %-ный  $H_2O_2$  («х.ч.») и этиленгликоль (ЭГ) марки «ч.д.а.». Перед началом травления все растворы выдерживали в течение двух часов для полного взаимодействия компонентов смеси. Скорость растворения определяли по уменьшению толщины кристалла до и после травления с помощью электронного индикатора TESA DIGICO 400 с точностью  $\pm 0,2$  мкм. Исследования состояния поверхности полупроводниковых кристаллов ZnSe после различных видов обработки проводили с помощью настольного электронного микроскопа JEOL JCM-5000 NeoScope при увеличении  $\times 10\ 000$ .

Образцы кристаллов ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) последовательно механически шлифовали в течение 1-2 мин, обрабатывая пластины с применением водных суспензий абразивных

порошков M10-M5 в порядке уменьшения их зернистости, после чего их промывали теплой водой с добавлением поверхностно-активных веществ, затем большим количеством дистиллированной воды и высушивали на воздухе. Для удаления нарушенного слоя, оставшегося после всех этапов механической обработки, проводили процесс ХМП кристаллических пластин ZnSe разработанным нами универсальным травителем состава (об. %): 10H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 10HBr – 80ЭГ (скорости удаления поверхностного слоя образцов указаны в таблице).

Таблица

Скорости удаления поверхностного слоя кристаллов легированного и нелегированного ZnSe после механического шлифования и ХМП

Образцы кристаллов	Скорость удаления, мкм/мин		
	Механическое шлифование		ХМП
	M10	M5	
ZnSe (I)	154,5	47	17,1
ZnSe (II)	145,5	30	14,5
ZnSe(Al)	109	67	13,8
ZnSe(Te)	89,5	71	18,2

Зависимости скорости травления ( $V$ ) кристаллов ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) от состава травителей H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HBr исследовали в растворах, содержащих 2-22 об. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в HBr используя метод вращающегося диска ( $\gamma = 36-120 \text{ мин}^{-1}$ ) при температуре 283-308 К. Установлено, что растворы, содержащие 2-8 и 18-22 об.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в HBr являются неполирующими, а травильные смеси состава 10-16 об. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в HBr обладают полирующими свойствами для исследуемых материалов.

Результаты электронной микроскопии (рис. 1) подтверждают, что травильные растворы, содержащие 10-16 об.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в HBr, являются наиболее перспективными для формирования на их основе полирующих травителей для ХДП кристаллов селенида цинка при 293 К.

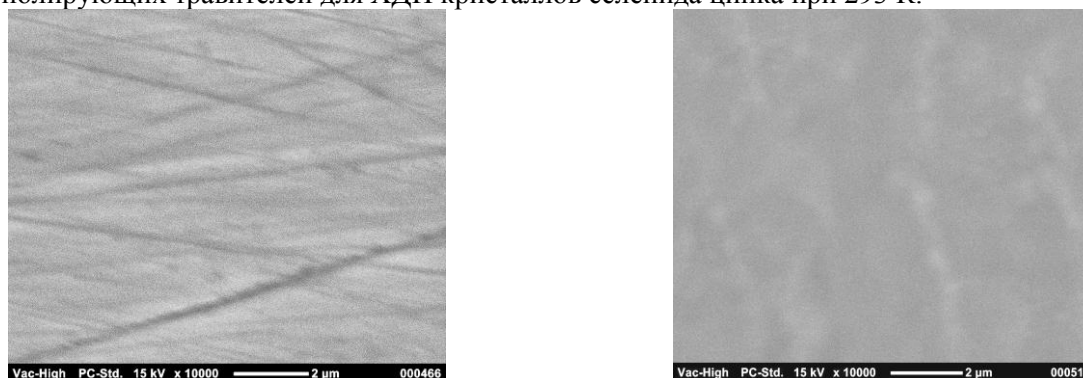
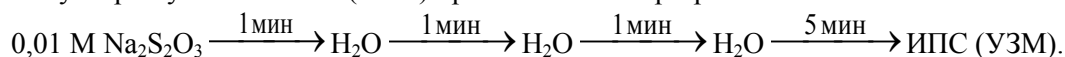


Рис. 1. Морфология поверхности кристаллов ZnSe: (а) – после резки и механического шлифования абразивными порошками, (б) – после обработки, указанной в пункте (а), а также ХМП раствором состава (об. %): 10H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 10HBr – 80ЭГ и ХДП раствором (об. %): 16 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 84 HBr.

После операции химического полирования (ХДП) образцы необходимо промывать в 0,01 M водном растворе Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, дистиллированной водой, затем изопропиловым спиртом (ИПС) с использованием ультразвуковой ванны (УЗМ) при T = 308 К по разработанной нами схеме:



На основе экспериментальных исследований разработана методика формирования полированной поверхности кристаллов нелегированного и легированного ZnSe, включающая механическое шлифование абразивами и последующее двухэтапное химическое полирование. Исследовано химическое взаимодействие поверхности ZnSe, ZnSe (Al) и ZnSe (Te) с растворами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HBr, установлены зависимости скорости химического растворения материалов от состава растворов, их перемешивания и температуры, определены концентрационные границы полирующих травителей. Впервые для получения полированной поверхности кристаллов ZnSe, ZnSe (Al) и ZnSe (Te) предложено использовать бромвыделяющие травильные композиции H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HBr и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HBr – ЭГ, оптимизированы их составы и режимы проведения операций химико-динамического и химико-механического полирования. Показано, что использование бромвыделяющих растворов H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HBr

способствует образованию травильных композиций с широким диапазоном скоростей химико-механического (13-17 мкм/мин), а также химико-динамического (12-22 мкм/мин) полирования. Методами микроструктурного анализа и электронной микроскопии изучено состояние поверхности кристаллов после различных этапов механической и химической обработки разработанными травителями и подтверждено высокое качество полирования поверхности. Показано, что проведение процессов ХМП и ХДП исследованных материалов приводит к возрастанию интегральной интенсивности фотолюминесценции (ФЛ), что свидетельствует о значительном улучшении качества поверхности данных образцов после полирующего травления разработанными нами травильными композициями.

Автор выражает благодарность соавторам работы д.х.н., профессору Томашику В.Н., к.х.н. Томашик З.Ф., к.х.н. Стратийчук И.Б., к.х.н. Калитчуку С.М., к.т.н. Галкину С.Н.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ $AlPO_4$ НА КЛАСТЕРИЗАЦИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ

Липатов Д.С.

Россия, ИХВВ РАН, [lipatovds@mail.ru](mailto:lipatovds@mail.ru)

Легирование кварцевого стекла равными количествами  $P_2O_5$  и  $Al_2O_3$  приводит к полному связыванию данных оксидов в структурные группы  $AlPO_4$ , имеющими практически идентичную кристаллическую решетку с  $\alpha$ -кварцем, вследствие чего ФАС и кварцевое стекло имеют схожее строение и ряд близких физико-химических свойств (показатель преломления, КТР, плотность). Кварцевое стекло имеет низкий концентрационный предел вхождения ионов редкоземельных элементов (РЗЭ), что обусловлено прочной структурой сетки образованной тетраэдрами  $[SiO_4]$ . В отличие от кварцевого стекла сетка ФАС стекла образована двумя типами тетраэдров,  $[SiO_4]$  и  $[AlPO_4]$ . Добавка  $P_2O_5$  или  $Al_2O_3$  в кварцевое стекло снижает кластеризацию РЗЭ, однако о влиянии  $AlPO_4$  на степень кластеризации РЗЭ в кварцевом стекле до настоящего времени было неизвестно.

Исследование проводилось на образцах эрбиевых световодов. Выбор эрбия в качестве активной добавки был обусловлен его наибольшей склонностью к кластеризации. Количественно, предельная концентрация  $Er_2O_3$  в стеклах определялась по результатам измерения эффективности преобразования излучения накачки в сигнал (эффективность усиления), в схеме волоконного усилителя, работавшего в режиме насыщения. Данная характеристика весьма чувствительна к кластеризации ионов эрбия, поэтому отклонение измеренной эффективности усиления от теоретически максимально возможной определяет долю ионов  $Er^{3+}$ , находящихся в кластерах.

На рисунке 1 приведена зависимость эффективности усиления для волоконного усилителя, созданного на основе Р-ФАС световода **1** и для усилителя на основе фосфоросиликатного световода **2**. Оба световода содержали приблизительно равное количество  $Er_2O_3$ . Сердцевина световода **2** была дополнительно легирована фтором, для компенсации показателя преломления фосфоросиликатного стекла до уровня Р-ФАС стекла (9 мол.%  $AlPO_4$  соответствует  $\Delta n \sim -0.001$ ). Таким образом, оба световода имели одинаковые параметры световедущей структуры и различались только наличием в Р-ФАС стекле 9 мол.%  $AlPO_4$ . Низкая эффективность усиления световода **2** свидетельствует о высоком уровне кластеризации ионов  $Er^{3+}$  в фосфоросиликатном стекле, в результате чего световод **2** практически утрачивает свои активные свойства. В то же время, эффективность Р-ФАС световода **1** достаточно высокая и почти на порядок превышает эффективность усиления фосфоросиликатного световода **2**. Дополнительно был протестирован еще один фосфоросиликатный световод **3**, содержащий в два раза меньше оксида эрбия (300 ppm  $Er_2O_3$ ) и вдвое больше оксида фосфора (10 мол.%  $P_2O_5$ ), сердцевина которого не легировалась фтором. Даже в этом случае, эффективность усиления была в два раза ниже, чем у Р-ФАС световода (прямые **3** и **1** соответственно).

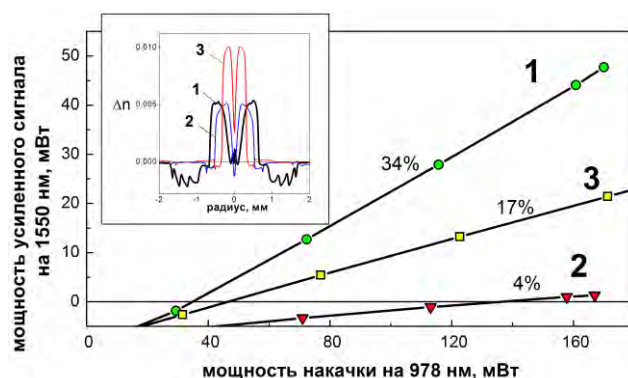


Рис. 1. Эффективность преобразования излучения накачки в сигнал в световодах состава: 1 – 700 ppm  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 4 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 9 мол.%  $\text{AlPO}_4$ ; 2 – 700 ppm  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 6 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.7 мас.% F; 3 – 300 ppm  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 10 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Вставка: профили показателя преломления в этих световодах.

Для оценки степени кластеризации ионов эрбия в различных стеклах был проведен анализ зависимости эффективности усиления от концентрации  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (рис. 2). Сопоставляя положение кривых **1** (фосфоросиликатные световоды) и **2** (P-ФАС световоды) можно утверждать, что наличие 9-16 мол.%  $\text{AlPO}_4$  в P-ФАС стекле позволяет повысить концентрацию  $\text{Er}_2\text{O}_3$  почти в 10 раз, по сравнению с фосфоросиликатным стеклом, без снижения эффективности усиления световодов.

Максимальная эффективность усиления была обнаружена для Al-ФАС световодов (Al-ФАС-1 световоды) с высокой избыточной концентрацией  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (более 1.5 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также для алюмосиликатных световодов содержащих более 3 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al-1 световоды). Несмотря на то, что эффективность усиления Al-ФАС-1 световодов несколько выше, чем у Al-1, в пределах погрешности измерения экспериментальные точки для этих двух групп световодов ложатся практически на одну кривую **3**. Эффективность усиления Al-1 и Al-ФАС-1 световодов уменьшалась с повышением концентрации  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и существенно не менялась даже при увеличении концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 15 мол.% или  $\text{AlPO}_4$  до 30 мол.%. Можно предположить, что введение в кварцевое стекло достаточно большого количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет предотвратить кластеризацию  $\text{Er}^{3+}$ , однако вследствие высокой концентрации  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , между двумя соседними близкорасположенными ионами  $\text{Er}^{3+}$  происходит ион-ионное взаимодействие, что в итоге ограничивает максимальную эффективность усиления. По всей видимости, кривая **3** характеризует максимально достижимую эффективность преобразования накачки в сигнал для данной схемы усилителя при заданной концентрации  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

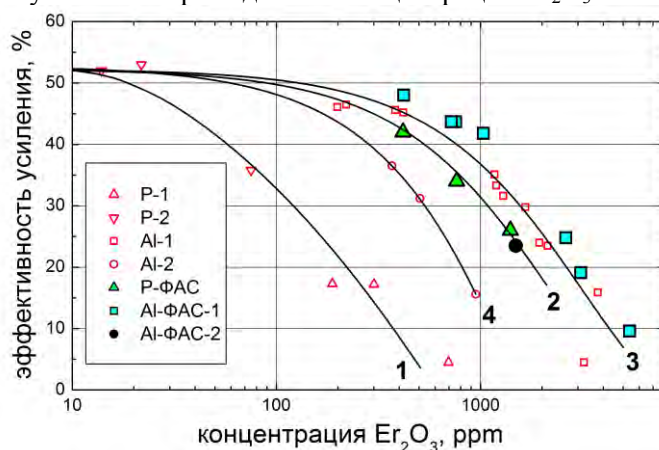


Рис. 2. Зависимость эффективности усиления от концентрации  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в световодах на основе кварцевого стекла, дополнительно легированного: P-1 – 6-10 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; P-2 – 0.4-3 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; Al-1 – 3-15 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Al-2 – 1.5 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; P-ФАС – 4-5 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 9-16 мол.%  $\text{AlPO}_4$ ; Al-ФАС-1 – 3-7 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 10-30 мол.%  $\text{AlPO}_4$ ; Al-ФАС-2 – 1.5 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 30 мол.%  $\text{AlPO}_4$ .

Относительно высокое содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сердцевине световодов, формирующих кривую **3**, приводит к существенному росту  $\Delta n$  свыше 0.007, что не позволяет получить достаточно большой диаметр поля моды и, тем самым, снизить плотность мощности излучения в сердцевине световода. Разность показателей преломления  $\Delta n$  не превышающая 0.002 в световодах с алюмосиликатной сердцевиной была получена за счет снижения концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 1.5 мол.% и дополнительного

введения в алюмосиликатное стекло 0.7 мас.% F (световоды Al-2). Как видно из рисунка 2, с увеличением концентрации  $\text{Er}_2\text{O}_3$  эффективность усиления Al-2 световодов (кривая 4) снижается гораздо быстрее, по сравнению со световодами Al-1 с более высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (кривая 3). Поэтому, для того чтобы световоды Al-2 имели одинаковую со световодами Al-1 эффективность усиления, концентрация  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в них должна быть снижена приблизительно в три раза.

Добавка 30 мол.%  $\text{AlPO}_4$  в алюмосиликатное стекло содержащее до 1.5 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al-ФАС-2 световоды) позволила значительно повысить эффективность усиления световода и сохранить низкую разность показателей преломления  $\Delta n$ , не превышающую 0.002, без дополнительного легирования фтором. Следует отметить, что точка “Al-ФАС-2” ложится на кривую 2 образованную точками для Р-ФАС световодов. В обоих случаях концентрация солегирующей добавки в форме  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  явно недостаточна для предотвращения кластеризации ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Относительно высокая эффективность усиления для данных световодов обусловлена наличием в ФАС стекле  $\text{AlPO}_4$  структурных групп, т.е. кривая 2, по сути, характеризует  $\text{AlPO}_4$  соединение как солегирующую добавку, значительно снижающую кластеризацию ионов РЗЭ в кварцевом стекле.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Гурьянову А.Н., а также сотрудникам Научного центра волоконной оптики РАН Бубнову М.М. и Лихачеву М.Е.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОСТОЯНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ $\text{PbTe}$ ПРИ ОБРАБОТКЕ В РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –РАСТВОРИТЕЛЬ**

**Маланич Г.П.**

*Украина, Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, galya\_malanich@mail.ru*

Теллурид свинца – базовый материал для создания термоэлектрических преобразователей энергии, фотоприемных устройств а также излучающих структур среднего и дальнего инфракрасного диапазона оптического спектра [1-3]. Тонкие пленки халькогенидов свинца – перспективные материалы для создания детекторов и источников излучения в инфракрасном диапазоне оптического спектра [4]. К структурному совершенству поверхности  $\text{PbTe}$  выдвигаются высокие требования, что приводит к необходимости создания травителей с соответствующей скоростью травления материала, шероховатостью поверхности и другими специфическими свойствами. Целью работы является исследование влияния природы растворителя на химико-динамическое полирование (ХДП) поверхности монокристаллов  $\text{PbTe}$  при обработке в растворах систем  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –растворитель (этиленгликоль (ЭГ), кислоты: винная, уксусная, щавелевая) и установление концентрационных границ полирующих травителей из соответствующих диаграмм “состав травителя – скорость травления” и кинетических закономерностей химического растворения  $\text{PbTe}$ .

Исследовали монокристаллы  $\text{PbTe}$ , выращенные методом Бриджмена. Механическое шлифование пластин проводили водными суспензиями абразивных порошков М10-М1. Нарушенный при резке и шлифовании слой толщиной 100-150 мкм удаляли методом ХМП травителем (об. %): 6  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 74  $\text{HBr}$  – 20 ЭГ со скоростью полирования  $\approx 80$  мкм/мин. Травители готовили из 48 %-ной  $\text{HBr}$ , 35 %-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в качестве органических растворителей использовали: ЭГ, ледяную уксусную ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 40 %-ную винную ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) и 8 %-ную щавелевую кислоту ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) (состав выражали в об. %). Процесс ХДП проводили на установке с использованием методики вращающегося диска при  $T = 294$ - $300$  К и скорости вращения диска  $\gamma = 86$   $\text{хв}^{-1}$ .

Микроструктуру поверхности образцов после различных этапов механической и химической обработки исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-7 с цифровой видеокамерой eTREK DCM800 (8 Мрiх) и настольном сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL JCM-5000 NeoScope.

Бромвыделяющие травильные композиции на основе  $\text{H}_2\text{O}_2$  –  $\text{HBr}$  похожи по своим свойствам на растворы брома в  $\text{HBr}$ , поскольку бром, выделяющийся в процессе взаимодействия компонентов  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HBr}$ , растворяется в излишке бромистоводородной кислоты. Для улучшения качества травильных композиций  $\text{H}_2\text{O}_2$  –  $\text{HBr}$  обычно дополнительно используют компоненты (органические кислоты, модификаторы вязкости и др.), которые позволяют частично регулировать процесс взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HBr}$ , способствуют растворению выделяющегося брома, а также переводят в растворимую форму продукты взаимодействия.



Подбор соотношений компонентов травителя проводили с помощью построения диаграмм “состав травителя – скорость травления” с использованием математического планирования эксперимента на симплексе (метод симплексных решеток Шеффе) [5]. Диаграммы “состав травителя – скорость травления РbТе” в травителях  $H_2O_2$  – HBr – растворитель представлены на рис. 1. Для исследований был выбран интервал составов травителей, ограниченный треугольником ABC при объемном соотношении  $H_2O_2$ :HBr: растворитель в вершинах А, В, С: А – 2:98:0; В – 2:48:50; С – 10:90:0, что позволяет избежать областей пассивирующих растворов.

Как видно из рис. 1, скорости растворения монокристаллов РbТе в растворах  $H_2O_2$  – HBr – растворитель достигают наибольших значений при максимальном содержании 10 об.%  $H_2O_2$  (угол С на диаграммах). Минимальные скорости травления достигаются в смесях с наибольшим содержанием бромистоводородной кислоты (98 об. % HBr, угол А), а также в наиболее обогащенных органическим растворителем смесях (угол В на диаграммах). Установлено, что для травителей,  $H_2O_2$  – HBr – ЭГ скорости полирования составляют 2,3-16,7 мкм/мин, для  $H_2O_2$  – HBr –  $CH_3COOH$  изменяются в пределах 2,5-16,7 мкм/мин, а для травителей  $H_2O_2$  – HBr –  $C_4H_6O_6$  и  $H_2O_2$  – HBr –  $C_2H_2O_4$  – 2,8-16,7 и 3,0-16,7 мкм/мин соответственно.

Показано, что при химическом травлении РbТе в смесях  $H_2O_2$ –HBr–органический растворитель размер областей полирующих растворов увеличивается при замене растворителей в ряду: щавелевая кислота → ЭГ ≈ винная кислота → уксусная кислота.

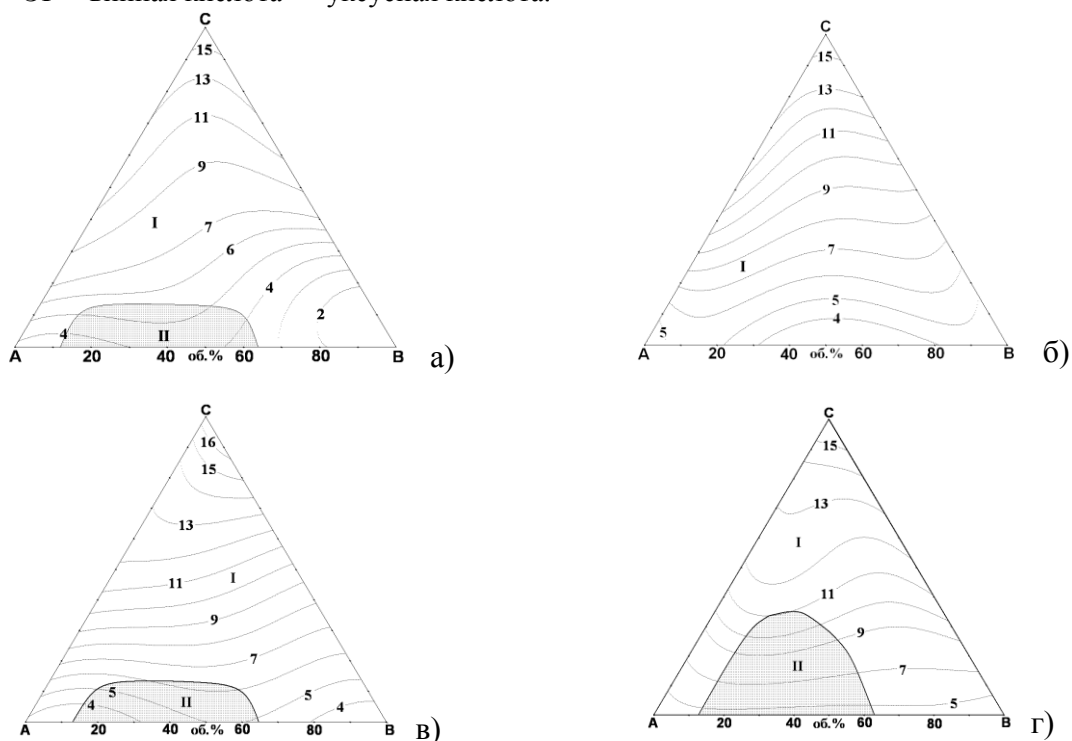


Рис. 1. Концентрационные зависимости скоростей растворения (мкм/мин) монокристаллов РbТе в травителях: а)  $H_2O_2$  – HBr – ЭГ, б)  $H_2O_2$  – HBr –  $CH_3COOH$ , в)  $H_2O_2$  – HBr –  $C_4H_6O_6$ , г)  $H_2O_2$  – HBr –  $C_2H_2O_4$  (I – области полирующих и II – неполирующих растворов).

С целью определения кинетических закономерностей процессов растворения РbТе, в травителях  $H_2O_2$  – HBr – растворитель были исследованы зависимости скорости растворения от скорости вращения диска ( $\gamma$ ) и от температуры травителя. Установлено, что процесс растворения РbТе во всех исследуемых смесях протекает по диффузионному механизму.

Промывка образцов после ХДП и ХМП является очень важным этапом, а промывание их только деионизированной водой неэффективно. Разработана методика промывки: после завершения процесса травления образцы необходимо быстро извлечь из травителя и сразу же промыть по схеме (по 30 сек в каждом растворе):



Предложенные составы полирующих травителей  $H_2O_2$  – HBr – растворитель и методики обработки поверхности монокристаллов РbТе способствуют значительному уменьшению шероховатости поверхности по сравнению с ее величиной, полученной после резки слитков на пластины, шлифования и ХМП. Преимуществами разработанных бромвыделяющих травителей по

сравнению с бромсодержащими является: отсутствие необходимости использования токсического свободного  $\text{Br}_2$ ; упрощение процесса приготовления смесей; высокое качество полирования монокристаллов  $\text{PbTe}$ .

Научный руководитель – д.х.н., профессор Томашик В.Н.

1. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . М., Наука, 1975. – 194 с.
2. Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. К., Наукова думка, 1979. – 676 с.
3. Dughaish, Z.H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation. // Physica B: Condensed Matter, 2002. V. 322. P. 205-233.
4. J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films. // J. Luminescence, 1973. V. 7. P. 524-541.
5. Ф.С. Новик. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлургических систем. М., Металлургия, 1985. – 256 с.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И МЕЖФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕЛЕНИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Малий Л. В.

Россия, Томский государственный университет, maliytm@mail.ru

В настоящей работе рассмотрен процесс синтеза селенида цинка и селенида кадмия в водном растворе с термодинамической точки зрения. На основании данных для индивидуальных веществ [1] определены возможные межфазные превращения в системах  $\text{CdSe-H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSe-H}_2\text{O}$ , для которых был проведён термодинамический расчёт и по уравнению Нернста рассчитаны значения стандартных электродных потенциалов  $E^\circ$ . Построены диаграммы  $E_p$ -рН, обсужден состав раствора, состав и возможный механизм формирования поверхностного фазового слоя в данных системах.

Термодинамические диаграммы дают представление о стабильности веществ в воде, возможных реакциях и продуктах превращения [1]. Как известно, совместное электроосаждение двух элементов возможно при более низком потенциале, чем потенциал электроположительного элемента [2]. Из диаграмм (рис. 1) видно, что электродный потенциал каждого соединения находится между электродными потенциалами составляющих его компонентов. Это означает, что осаждение селенида металла происходит при менее положительном потенциале, чем потенциал осаждения селена, а область стабильного существования соединения находится в области более положительных потенциалов, чем область стабильного существования металла.

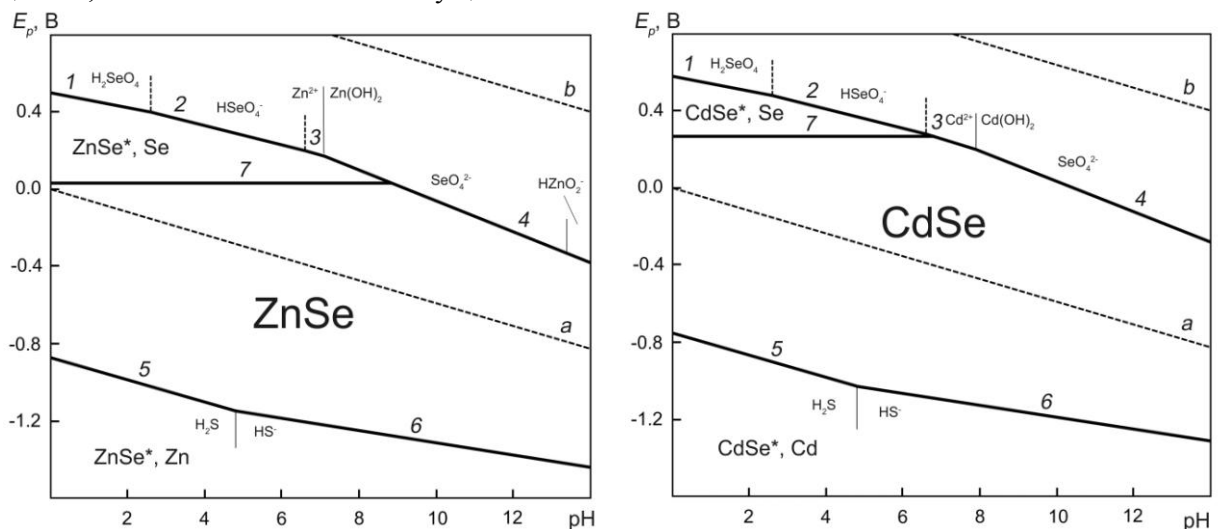


Рис. 1 – Диаграммы  $E_p$ -рН термодинамического равновесия в системах  $\text{CdSe-H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSe-H}_2\text{O}$ . Концентрация растворимых частиц равна 0,02 М; область, ограниченная пунктирными линиями  $a$  и  $b$ , является областью стабильного существования воды

Селенид цинка термодинамически устойчив в области, ограниченной линиями 4, 5, 6 и 7, селенид кадмия – в области, ограниченной линиями 3, 4, 5, 6 и 7 на соответствующих диаграммах. Расположение областей существования ZnSe и CdSe указывает на стабильность этих веществ во всем диапазоне значений pH, однако потенциал осаждения этих веществ без разложения воды находится в очень узком диапазоне. Селенид кадмия имеет более широкую область стабильного существования в воде, по сравнению с селенидом цинка. Поведение вещества определяется природой стабильных продуктов его окисления. Так, частицы  $Zn^{2+}$ ,  $HZnO_2^-$  и  $Cd^{2+}$  являются растворимыми в водных растворах, поэтому в областях их существования происходит коррозия материала полупроводника. Гидроксиды  $Zn(OH)_2$  и  $Cd(OH)_2$  нерастворимы в воде, они образуют оксидную пленку, которая пассивирует поверхность полупроводников, препятствуя тем самым дальнейшей коррозии.

Под возможным механизмом разрушения многокомпонентного вещества понимается его электрорастворение с выделением электроотрицательного или электроположительного компонента [9]. В области, ограниченной линиями 1, 2, 3, 4 (частично) и 7 для ZnSe и линиями 1, 2 и 7 для CdSe, происходит селективное разрушение соединений с образованием элементарного  $Se^0$  на поверхности и нарушением стехиометрии приповерхностного кристаллического слоя. Поверхностные реакции приводят к изменению стехиометрического состава промежуточного приповерхностного слоя и формированию поверхностного фазового слоя вещества. Селективное удаление электроотрицательных атомов металла (M) в процессе электрорастворения приводит к накоплению вакантных мест в приповерхностном слое. Металл окисляется необратимо, и за счёт его выхода в раствор отношение M/Se уменьшается. Перемещение вакантных мест металла приводит к образованию в приповерхностном слое антиструктурных дефектов. За счет этих превращений может произойти перестройка кристаллической решётки в приповерхностном слое с образованием двумерной структуры и высаживанием селена на поверхности материала. Как видно из диаграмм, область селективного разрушения CdSe меньше, чем у ZnSe, и смещена в более положительную область потенциалов. Ниже линий 5 и 6, при  $pH < 4,8$  селениды цинка и кадмия могут разрушаться с выделением селеноводорода и гидроселенид-иона при  $pH > 4,8$  с образованием фазы металла  $Zn^0$  или  $Cd^0$ .

Тщательный контроль состава раствора позволяет получать соединения стехиометричного состава и помогает исключить нежелательное образование элементарного селена в процессе формирования твердой фазы. С другой стороны, поскольку селен сам обладает полупроводниковыми свойствами, формирование дефектного поверхностного слоя с избытком селена представляет интерес, т. к. позволяет получать низкоразмерные полупроводниковые структуры, такие как ZnSe/Se, CdSe/Se, обладающие новыми свойствами.

Дефектные структуры могут быть получены как в процессе синтеза, т. е. при формировании пленки, так и путём последующей обработки полупроводников, например, электрохимически (анодной или катодной обработкой) или химическим травлением. Согласно диаграммам  $E_p$ -pH, в процессе синтеза при определённых условиях или при последующей анодной обработке в кислой среде возможно получение структур ZnSe/Se или CdSe/Se. Причём, при обработке полупроводника в разбавленном растворе исходных реагентов область селективного растворения электроотрицательного компонента расширяется в сторону увеличения значения pH раствора. В катодной области во всём диапазоне pH возможно получение структур ZnSe/Zn и CdSe/Cd. Если плёнка полупроводника осаждается на металлический материал, в результате образуется структура металл-полупроводник-металл, которая представляет интерес благодаря способности к вентильному эффекту.

Таким образом, термодинамический расчёт и полученные диаграммы объясняют факт образования осадков и пленок смешанного состава при осаждении селенида цинка и селенида кадмия из водного раствора. Полученные данные позволяют выбрать условия для осаждения чистых осадков и выявить области стабильного существования полученных полупроводников. Путём электрохимической обработки возможно придание полупроводниковому материалу желаемых свойств. Контроль состава и строения дефектного слоя в процессе селективного растворения селенидов кадмия и цинка позволяет получать низкоразмерные структуры на поверхности данных полупроводников. Полученные данные могут быть полезны для получения и применения этих полупроводниковых структур в качестве фотокатализаторов.

1. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, New York, 1966.

2. V.S. Bagotsky, Fundamentals of Electrochemistry, second ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

3. Мокроусов Г. М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. Томск: Томский госуниверситет, 1990.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору химических наук, профессору Мокроусову Геннадию Михайловичу.

## СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ В ПРИРОДНОЙ СИСТЕМЕ ГАЛЛУАЗИТ-ДОЛОМИТ

Мамедова Г.А.

*Азербайджанская Республика, Нахчыванская Автономная Республика, Нахчыванское Отделение  
Национальной Академии Наук Азербайджана, chinashka89@yahoo.com*

Настоящая работа посвящена изучению гидротермальных процессов в природной системе галлуазит-доломит.

Среди глинистых материалов особенно замечателен галлуазит. За последнее время к нему значительно возрос интерес. По мере развития исследовательских работ случаи нахождения галлуазитовых глин все более множатся. Это объясняется тем, что некоторые технологические особенности глин, используемых в промышленности, особенно уральских и сибирских месторождений, связываются с присутствием в них галлуазита [1].

Галлуазит  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$  - глинистый минерал. По химическому составу близок к каолиниту, но содержит несколько больше воды (четыре молекулы). Половина количества воды представлена в минерале в виде гидроксила, остальная - в виде молекулы воды ( $H_2O$ ). Галлуазит отличается от других каолинитовых минералов тем, что он существует в виде трубчатых индивидов.

Минерал доломит, природный карбонат кальция и магния,  $CaMg(CO_3)_2$ .

Использование в качестве исходного материала доломита позволяет внедрение катионов Mg и Ca в состав полученных продуктов - цеолитов, так как синтез цеолитов с преимущественным содержанием этих катионов часто не увенчается успехом. На основе этих минералов были получены практически важные цеолиты как А (с большим содержанием катионов Mg и Ca), скаполита, эрионита [3].

Отметим, что цеолит А обычно образуется с катионами натрия, а с другими катионами получается только путем ионного обмена исходных катионов натрия на другие, в основном, на катионы металлов I и II группы периодической системы.

Учитывая весьма важную роль гидратированных катионов в формировании цеолитовых структур, их значительное влияние на физико-химические свойства [2], нами изучена возможность получения цеолита А в Mg, Ca-форме непосредственным синтезом, на основе галлуазита –  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$  и доломита –  $MgCa(CO_3)_2$ .

Кристаллизацию вели при температурах  $100^{\circ}$  и  $120^{\circ}C$  с коэффициентом заполнения автоклавов  $F = 0,8$  в течение 8 часов.

Фазовый и химический состав исходных, промежуточных и конечных продуктов определяли рентгенографическим (ДРОН-3,5;  $CuK_{\alpha}$  – излучение, Ni - фильтр), термографическим (дериватограф Q-1500D) и рентгеноспектральным (СРМ-18) методами анализа.

Установлено, что Mg-содержащие цеолиты по некоторым свойствам, такие как характер и температура дегидратации, термостабильность, содержание цеолитной воды и т. д., отличаются от соответствующих цеолитов, синтезированных традиционными методами. Изучены дегидратационные-регидратационные свойства, ионообменные свойства полученных продуктов, а также кислородный объем (для цеолитов он должен быть  $V_0 = 21,66 \text{ \AA}^3$ ) полученных продуктов и доказано, что полученные продукты являются цеолитами.

Научный руководитель работы - Ганбаров Даяндур Муршуд оглы.

Список литературы:

1. Брегг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967, 389 с.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 781 с.
3. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра, 1966.

## РАЗРУШЕНИЕ СТРУКТУРЫ НИОБАТА ЛИТИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА

Мануковская Д.В.

Россия, Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр Российской академии наук, [deenka@yandex.ru](mailto:deenka@yandex.ru)

Монокристаллы ниобата лития (НЛ) состава  $\text{LiNbO}_3$  являются перспективными в качестве материалов электронной техники в качестве активно-нелинейных оптических сред, преобразователей частоты с наноразмерными периодически поляризованными структурами, и т.д.

Вследствие особенностей фазовой диаграмме, НЛ сильно неоднороден. Образующаяся вследствие этого объемная подрешетка наноразмерных дефектов при взаимодействии с видимым лазерным излучением вызывает фоторефрактивный эффект (ФРЭ), который проявляется в виде фоторефрактивного рассеяния света (ФРРС). С течением времени картина ФРРС меняется. Сначала под воздействием лазерного излучения в объеме кристалла, сквозь который проходит луч, появляются точки с измененным показателем преломления. Далее, эти точки сливаются в сплошной трек, и в месте прохождения лазерного луча показатель преломления изменяется полностью. При этом на грани кристалла, перпендикулярной направлению луча, это отображается в виде первого слоя ФРРС, яркого центрального пятна. Во время слияния отдельных точек в трек, точки распространяются далее в кристалл, при этом в плоскости, перпендикулярной направлению луча, это отображается в виде раскрытия второго слоя ФРРС, который выглядит как отдельные стационарные точки с измененным показателем преломления вокруг первого яркого пятна. Вероятно, энергии, передаваемой от лазерного излучения во второй слой, уже недостаточно для того, чтобы отдельные точки сливались в единое целое. Однако энергии достаточно, чтобы поддерживать показатель преломления неизменным в каждой такой точке. Вокруг второго слоя ФРРС, где энергии уже недостаточно для стационарных рассеивающих свет точек, существует третий слой, который представляет собой мерцающую, постоянно изменяющуюся во времени картину минимумов и максимумов интерференционной картины, возникающей вследствие кратковременного изменения показателя преломления на флуктуациях физических параметров кристалла, таких как температура, плотность, и т.д.

Обычно, при выключении лазера, картина ФРРС исчезает. В некоторых случаях, показатель преломления объема кристалла, соответствующего лазерному лучу, остается измененным, что делает возможным применение НЛ для записи информации [1]. При еще большей энергии воздействующего излучения, этот объем оказывается выжженным, в кристалле остается круглое сквозное отверстие диаметром чуть меньше диаметра лазерного луча, это так называемый пробой [2]. Таким образом, можно предположить, что под воздействием лазерного излучения в месте измененного показателя преломления структура НЛ изменяется сначала обратимо, потом необратимо (для данных внешних условий), а потом и вовсе разрушается.

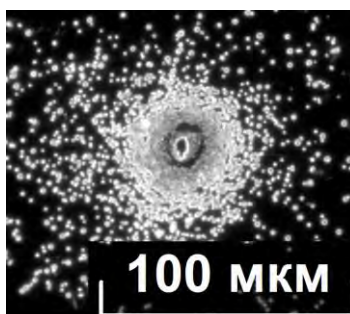


Рисунок 1. Изображение выжженных в поверхности первого и второго слоя ФРРС в монокристалла НЛ легированного  $\text{Cu}$  [0,57 мас.%)  $\text{Cd}$  [0,07 мас.%) по схеме, изображенной на рисунке 2.

Нами впервые зарегистрировано выжигание в поверхности монокристалла НЛ легированного  $\text{Cu}$  [0,57 мас.%)  $\text{Cd}$  [0,07 мас.%), вырезанного из средней части булы, после воздействия лазерного излучения видимой длины волны ( $\lambda=514,5 \text{ nm}$ ) в течение длительного времени (более 2 часов) не только первого, но и второго слоя ФРРС. Картина (рис 1) представляет собой рельеф (рис 2), причем, в месте воздействия лазерного луча образовалось не круглое сквозное отверстие, а кратер со ступенчатыми краями, переходящий в кольцо слитых воедино отдельных точек, которые к краям распадаются на группы точек и отдельные точки.

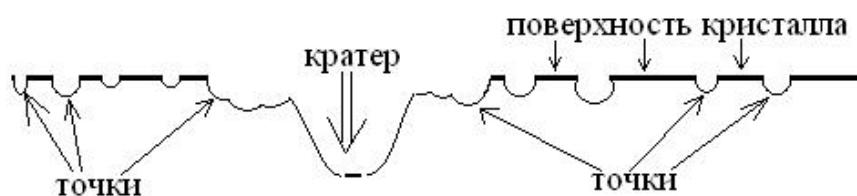


Рисунок 2. Схема рельефа выжженной в поверхности картины ФРПС монокристалла НЛ.

Образование кратера в месте непосредственного воздействия лазерного луча вполне можно объяснить, исходя из вышесказанного. Испарение же части кристалла, соответствующего каждой отдельно точке с измененным показателем преломления, требует дополнительного объяснения.



Рисунок 3. Грубая схема переизлучения в рассеивающей свет точке ФРПС в монокристалле НЛ.

Вероятно, механизм ФРПС в каждой точке с лазерно-индуцированным измененным показателем преломления состоит в том, что в точке благодаря примесным или собственным дефектам монокристалла НЛ возникает поглощение лазерного излучения с последующим переизлучением, то есть точка становится собственным источником излучения. Следовательно, существует некоторый механизм эффективной передачи энергии (рисунок 3), благодаря которому энергии лазерного луча хватает, чтобы разрушить структуру монокристалла не только в месте прохождения лазерного луча, но и на расстояниях, превышающих длину волны на два, и даже три порядка.

Выражение благодарности

Автор хотел бы выразить свою признательность за помощь в получении и интерпретации полученных данных академика Калинникова В.Т., д.ф.-м.н. Сидорова Н.В., д.т.н. Палатникова М.Н., к.ф.-т.н. Макаровой О.В.

Список литературы.

1. N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.A. Janichev a, P.G. Chufyrev, K.Bormanis, MICROSTRUCTURES IN FERROELECTRIC LITHIUM NIOBATESINGLE CRYSTALS, Lithuanian Journal of Physics, Vol. 52, No. 1, pp. 39–43 (2012)
2. Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинников Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. – М.: Наука, 2003. – 255 с.

## ИОННЫЙ ( $Ag^+$ , $I^-$ ) ДРЕЙФ В $Cu_6PS_5I$

Мороз Н.В.

Украина, Национальный университет водного хозяйства и природоиспользования, riv018@i.ua

Сведения о синтезе соединений составов  $Cu_6PS_5X$  ( $X - Cl, Br, I$ ) содержит [1]. Размещение атомов в элементарных ячейках с параметром  $a = 9.687, 9.723, 9.787 \text{ \AA}$  соответствует пространственной группе  $F\bar{4}3m$ . Исследование общей  $\sigma = \sigma(T)$  выполнены на образцах с токовыми  $CuS$ -электродами, на частотах 100 кГц и 1 МГц [2]. Соединения классифицированы как суперионные со смешанным типом  $\sigma$ . Электронная составляющая электропроводности  $\sigma_{эл}$  возрастает с понижением температуры, приобретая значения, соизмеримые с ионной составляющей  $\sigma_{ион}$  при 570, 520 и 420 К, соответственно. Электропроводность и диэлектрические свойства  $Cu_6PS_5I$  (I) исследованы также в [3, 4]. Технология получения нанокерамики (I), ее люминесцентные свойства описаны в [5, 6].

Настоящее сообщение содержит результаты исследований температурной зависимости параметров электро- и массопереноса (I), изготовленного с токовыми  $Ag$ -электродами. Параметры  $\sigma = \sigma(T)$  определены на постоянном токе, зондовым методом. Сплав (I) размещался в электрохимических ячейках (ЭХЯ) конструкций *a*)  $Ag|сплав(I)|Ag$  и *b*)  $Ag|сплав(I)|Ag_3SI|Ag$ .

Порошкообразные составляющие ячеек (размер частиц  $\leq 5$  мкм) впрессовывались в сквозные отверстия диаметром 2 мм, изготовленные во фторопластовой основе. Плотность впрессованного (I) составляет  $\rho=0.93\rho_{кр}$  ( $\rho_{кр}$  – кристаллографическая плотность (I)). Слой  $Ag_3SI$  в ячейке *b*) блокировал  $\sigma_{эл}$  и служил источником дрейфовых  $I^-$ . Измерениями на ячейках *a*), *b*) зависимости  $\sigma=\sigma(T)$  определены  $\sigma_{общ}$  и  $\sigma_{ион}$  ( $Ag^+$ ,  $I^-$ ). Для снятия напряжений пластической деформации (I) проведен предварительный цикл нагрев-охлаждение ячеек в интервале 300-500 К без пропуска электрического тока. Зависимости  $\sigma=\sigma(T)$  сплава (I) в ячейках определены при скорости нагрева 1 К/мин (рис. 1).

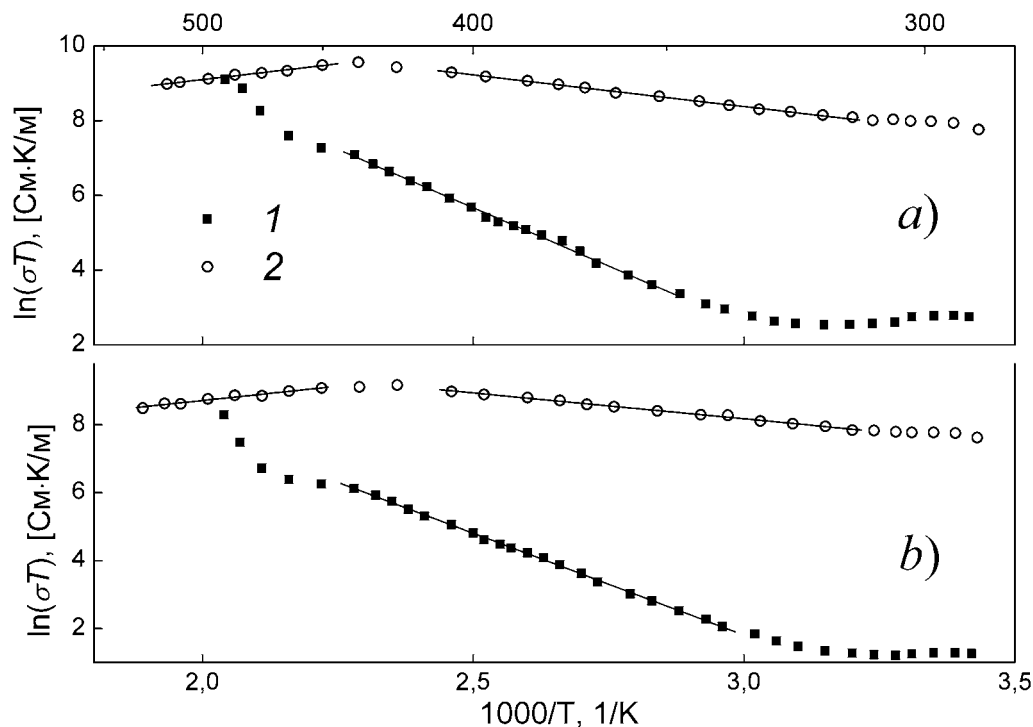


Рис. Зависимости  $\sigma=\sigma(T)$  сплава  $Cu_6PS_5I$  в ЭХЯ: *a*)  $Ag|сплав (I)|Ag$  и *b*)  $Ag|сплав (I)|Ag_3SI|Ag$ ; 1, 2 – первый и второй нагревы ячеек.

Наблюдается существенное различие температурной зависимости значений  $\sigma$  (I) в ЭХЯ *a*), *b*) первого и второго нагревов. Значения  $\sigma=\sigma(T)$  воспроизводятся после второго нагрева при термоциклировании в интервале 300-430 К. Кривые  $\sigma=\sigma(T)$  первого нагрева обеих ячеек в интервале 300-430 К есть следствие упорядоченного перемещения  $Ag^+$ ,  $I^-$  и электронов по транспортным каналам, свойственных кристаллической структуре (I). Параметры электро- и массопереноса (I) приведены в табл.

Таблица

Параметры электропроводности $Cu_6PS_5I$ в структуре ячеек <i>a</i> ) и <i>b</i> )		
Ячейка	Температурный интервал, К	Аналитическое уравнение электропроводности, См·К/м
<i>a</i> )	1 <sup>й</sup> нагрев	$\sigma T=(1.75\pm 0.05)\cdot 10^9 \exp[-(0.53\pm 0.05) \text{ эВ}/kT]$
	2 <sup>й</sup> нагрев	$\sigma T=(7.04\pm 0.05)\cdot 10^5 \exp[-(0.15\pm 0.03) \text{ эВ}/kT]$
	2 <sup>й</sup> нагрев	$\sigma T=(305\pm 7) \exp[(0.15\pm 0.03) \text{ эВ}/kT]$
<i>b</i> )	1 <sup>й</sup> нагрев	$\sigma T=(3.73\pm 0.05)\cdot 10^8 \exp[-(0.52\pm 0.05) \text{ эВ}/kT]$
	2 <sup>й</sup> нагрев	$\sigma T=(3.48\pm 0.05)\cdot 10^5 \exp[-(0.13\pm 0.03) \text{ эВ}/kT]$
	2 <sup>й</sup> нагрев	$\sigma T=(201\pm 5) \exp[(0.15\pm 0.03) \text{ эВ}/kT]$

Наличие электрического поля, встречные потоки дрейфовых ионов  $Ag^+$  и  $I^-$ , температурный фактор сопутствуют существенной перестройке структуры транспортных каналов (I) выше 430 К. Зависимости  $\sigma=\sigma(T)$  второго нагрева обеих ячеек содержат два прямолинейных участка с отрицательным и положительным показателем экспоненты. Термограмма  $\sigma=\sigma(T)$  второго нагрева ячейки *b*) в интервале 310-420 К с  $R^2=0.9967$  указывает на преобладающий вклад в  $\sigma_{ион}$  дрейфовых  $Ag^+$ . Вклад в  $\sigma_{ион}$   $I^-$  пренебрежительно мал. Прирост  $\sigma_{ион}$  с повышением температуры обусловлен ростом концентрации дрейфовых  $Ag^+$ . Прямолинейный участок выше 450 К отражает экспоненциальное



уменьшение дрейфовой скорости  $Ag^+$ . Физическая сторона такого явления рассмотрена в [7]. Зондовыми измерениями распределения поляризованной эдс по длине впрессованных в ЭХЯ кристаллических  $Ag_6GeS_4Br_2$ ,  $Ag_3SI$ , стеклообразных  $Ag_3GeS_3I$ ,  $Ag_3GeS_3Br$  установлено состояние жесткой связи “формульного” серебра в сплавах. Галогены в сплавах обладают свойством подвижной квазижидкости. В ЭХЯ с токовыми  $Ag$ -электродами, у границы  $Ag|сплав$  формируется двойной электрических слой. Подвижные ионы галогена спрессованного сплава смещаются в сторону двойного электрического слоя. В узкой приэлектродной части, ~5-7 % общей длины сплава, сосредоточен избыточный отрицательный заряд. Центральная часть сплава (~65 % общей длины) содержит избыточный положительный заряд. Ионный дрейф осуществляется сквозь зарядово-неоднородную структуру. Избыточный положительный заряд центральной части сплава содействует захвату дрейфовых галогенов дефектами структуры транспортных каналов. Изменения линейной плотности галогенов в каналах существенно влияет на величину дрейфовой скорости  $Ag^+$ . В [8] методом ЯМР установлен эстафетный, посредством  $I^-$ , механизм дрейфового движения  $Ag^+$ . При  $T \sim 420$  К энергии теплового колебания решетки и электрического поля принимают значения, содействующие началу процесса десорбции  $I^-$ . С повышением температуры экспоненциально уменьшается линейная плотность  $I^-$  в каналах. По такому же закону уменьшается вероятность “прыжка”  $Ag^+$  между галогенами, а, следовательно, и величина дрейфовой скорости ионов серебра.

За параметрами электро- и массопереноса исследуемый сплав принадлежит к классу суперионных материалов: при  $T=300$  К  $\sigma_{ион} \approx 7.9$  См·м<sup>-1</sup>,  $\sigma_{общ} \approx 9.4$  См·м<sup>-1</sup>,  $\tau = \sigma_{ион} / \sigma_{общ} = 0.84$ .

Выражаю благодарность научному руководителю проф. Миколайчуку А.Г. за интерес к работе.

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. // Mat. Res. Bull. – 1976. – V. 11. – P. 1115.
2. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. // Mat. Res. Bull. – 1979. – V. 14. – P. 241.
3. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R. // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – V. 64. – P. 1261.
4. Orliukas A.F., Kazakevicius E. et al. // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – P. 183.
5. Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., et al. // Radiation Measurements. – 2007. – V. 42. – P. 788.
6. Neimet Yu.Yu., Studenyak I.P. et al. // Physics and Chemistry of Solids. – 2011. – V. 12, N. 3. – P. 715
7. Moroz M.V., Demchenko P.Yu., et al. // Chem. Met. Alloys. – 2010. – N. 3. – P. 161.
8. Roos J., Brinkmann D., et al. // Solid State Ionics. – 1988. – V. 28-30. – P. 710.

## СМАЧИВАНИЕ РАСПЛАВОМ $Ag$ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ $ZnO$

Николаева Н.С.

Россия, Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения,  
nn86@mail.ru

При получении композиционных материалов принципиальным вопросом является проблема химического связывания между матрицей и включениями. В электропроводящих композитах  $Ag/ZnO$ , применяющихся в качестве разрывных электроконтактов для низковольтной аппаратуры, низкий уровень адгезии оксидной фазы к металлическому серебру может приводить к ухудшению эксплуатационных свойств материала, обусловленных снижением прочности и пластичности. Очевидно, что наиболее приемлемым способом, позволяющим увеличить значение работы адгезии в данной системе, является допирование оксидной или металлической фазы. В то же время, добавление допантов не должно негативно влиять на электрические свойства композита, что существенно сужает набор возможных компонентов. Поскольку  $ZnO$  в  $Ag/ZnO$  является диэлектрической составляющей, целесообразно, в первую очередь, рассмотреть влияние на поверхностные свойства этого оксида донорных примесей, увеличивающих электропроводность материала (преимущественно элементов III группы).

В работе исследовано контактное взаимодействие расплава серебра и керамик  $ZnO$ , допированных оксидами  $CuO$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $In_2O_3$  (1 мол. %) методом лежащей капли. Поликристаллические образцы подложек получали спеканием порошковых смесей на воздухе при температуре 1273К до относительной плотности 0,95-0,97%. Использовали электролитическое серебро  $Sr_{999}$ . Эксперимент проводили при совместном нагреве подложки и расплава в вакууме  $1,25 \times 10^{-3}$  Па при  $T=1323$ К. Регистрацию краевого угла смачивания осуществляли видеосъемкой профиля капли с последующей обработкой изображения. Краевой угол измеряли в двух встречных направлениях и

рассчитывали как среднее арифметическое. Ошибка определения угла 3%. Электронномикроскопические исследования осуществляли на микроскопе JEOL JSM-7001F.

На основе экспериментальных данных построены кинетические кривые растекания расплава серебра по керамике, определены краевые углы смачивания (табл.1), рассчитана работа адгезии.

Табл. 1.

Подложка	$\Theta$ , град	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>
ZnO	110,0	611,9
ZnO-CuO	103,8	708,2
ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130,8	322,3
ZnO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	118,7	483,4
ZnO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88,8	949,5

При сопоставлении полученных результатов следует отметить, что практически для всех рассмотренных материалов значения углов смачивания превышает 90°, т.е. смачивания поверхности не происходит. Тем не менее, в зависимости от используемой допирующей добавки, краевой угол смачивания заметно изменяется. На основе проведенных микроструктурных исследований подложек установлено, что различие величин углов смачивания на изученных образцах обусловлено не только их химическим составом, но и особенностями влияния допирующих компонентов на структуру оксидной керамики.

Работа выполнена в рамках проекта 2.1.2/531 АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)».

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.т.н. Иванову Виктору Владимировичу и доценту, к.х.н. Шубину Александру Анатольевичу за оказанную помощь в работе.

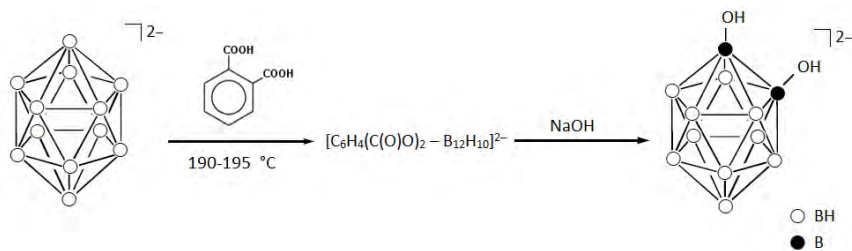
## ОРИГИНАЛЬНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БИС(ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ) 1,2-ДИГИДРОКСО-ДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТ (2-)

Огарков А.И.

*Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

Ярко выраженная тенденция к реакциям замещения с сохранением борного остова додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона во многом определяется пространственноароматическим характером химической связи [1]. Актуальность изучения реакционной способности  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  и механизмов образования его замещенных производных с экзо-полиэдрическими функциональными группами обусловлена, прежде всего, тем, что без таких соединений невозможно конструирование новых борсодержащих веществ и материалов на их основе. Необходимость поиска новых методов введения функциональных кислородсодержащих групп в качестве экзо-полиэдрических заместителей определила цель настоящей работы, а именно исследование взаимодействия бис(тетрабутиламмония) додекагидро-клозо-додекаборат (2-) с расплавом бензол-1,2-дикарбоновой кислоты в инертной атмосфере. Известно, что региоселективность химической реакции в некоторых случаях определяется геометрией выбранного реагента [2]. В данной работе рассматривается указанный подход к функционализации клозо-додекаборатного аниона.

Додекагидро-клозо-додекаборат (2-) анион реагирует с расплавом бензол-1,2-дикарбоновой кислоты при температуре 190-195 °С в атмосфере сухого аргона с образованием карбоксилатзамещенного производного  $[C_6H_4(C(O)O)_2 - B_{12}H_{10}]^{2-}$ , щелочной гидролиз которого приводит к образованию соответствующего гидроксозамещенного производного  $[B_{12}H_{10}(OH)_2]^{2-}$  :



В рассматриваемой реакции бензол-1,2-дикарбоновая кислота выступает в роли как реагента, так и растворителя. Синтез проводили, исходя из тетрабутиламмониевой соли, которая достаточно хорошо растворима в бензол-1,2-дикарбоновой кислоте. Необходимо поддерживать температурный режим и избыточное давление в реакционной среде, в противном случае бензол-1,2-дикарбоновая кислота обугливается.

Данные элементного анализа синтезированных соединений представлены в таблице 1. Из-за высокой гидрофильности гидроксозамещенного производного приводятся данные для  $(\text{TPP})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$ .

Таблица 1 – Данные элементного анализа синтезированных соединений

Соединение	В, масс. %		С, масс. %		N, масс. %		H, масс. %	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$(\text{TBA})_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{O})\text{O})_2 - \text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	16.2	16.4	70.1	60.9	3.7	3.6	11.2	10.9
$(\text{TPP})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$	15.1	15.2	67.7	67.6	–	–	6.3	6.1

Процесс замещения отражается появлением в ИК-спектре (таблица 2) интенсивных полос поглощения при  $1667\text{ см}^{-1}$  и  $1269\text{ см}^{-1}$ , отвечающих валентным колебаниям связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}$  карбоксилатной группы. Два острых пика при  $3653$  и  $3645\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре продукта щелочного гидролиза карбоксилатзамещенного производного соответствуют валентным колебаниям связи  $\text{O}-\text{H}$  гидроксильной группы.

Интерпретация изомерного строения соединения, образующегося в результате нуклеофильного замещения в *клозо*-додекаборатном анионе при его взаимодействии с бензол-1,2-дикарбоновой кислотой, по данным  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектра сильно осложняется сильным уширением сигналов. Однако при гидролизе образуется соответствующий гидроксозамещенный продукт с аналогичным взаимным расположением заместителей в пространственноароматической системе.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектр  $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]^{2-}$  содержит пять сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 2:2:4:2:2 с химическими сдвигами  $3.72$ ;  $-16.16$ ;  $-18.13$ ;  $-21.51$  и  $-25.23$  м.д. (рисунок 1, таблица 3). В  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектре в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия (ССВ)  $\text{B}-\text{H}$  проявляется синглет с химическим сдвигом  $3.72$  м.д., а четыре сигнала, инициируемых атомами бора, связанными с водородом, расщепляются в дуплеты. В общем, возможно образование трех изомеров: 1,2- (*орто*-), 1,7- (*мета*-) или 1,12- (*пара*-). Как *орто*-, так и *мета*-изомер соответствуют точечной группе симметрии  $\text{C}_{2v}$ , которая приводит в результате к проявлению пяти пиков в  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектре, тогда как *пара*-изомер соответствует точечной группе симметрии  $\text{C}_{5v}$  (проявляются два пика в  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектре). Так как наблюдается пять сигналов, соединение представляет собой либо *орто*-, либо *мета*-изомер.

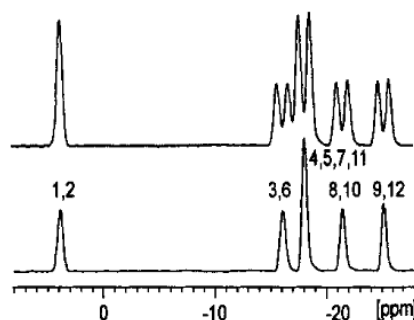
Таблица 2 – Отнесение наиболее информативных полос поглощения, наблюдаемых в ИК-спектрах синтезированных соединений

Соединение	Полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$					
	$\nu_{\text{B}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{B}-\text{O}}$	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	$\nu_{\text{B}-\text{B}}$
$(\text{TBA})_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{O})\text{O})_2 - \text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	2 479	1 667	1 269	1 165	–	1 028
$(\text{TBA})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$	2 475	–	–	–	3 653 3 645	1 011

Таблица 3 – Данные  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии 1,2-(ТВА) $_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$ 

Мультиплетность в отсутствие широкополосного подавления ССВ В–Н	Химический сдвиг $\delta$ , м.д.	Константа спин-спинового взаимодействия $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ , Гц	Интегральная интенсивность	Отнесение
<i>s</i>	3.72	–	2	В(1, 2)
<i>d</i>	–16.16	121.3	2	В(3, 6)
<i>d</i>	–18.13	126.8	4	В(4, 5, 7, 11)
<i>d</i>	–21.51	129.1	2	В(8, 10)
<i>d</i>	–25.23	129.1	2	В(9, 12)

В силу того, что региоселективность в рассматриваемых условиях синтеза определяется геометрией выбранного реагента – бензол-1,2-дикарбоновой кислоты, возможно предположить, что в результате гидролиза продукта реакции карбоксилирования образуется *орто*-изомер 1,2-(ТВА) $_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$ .

Рисунок 1 –  $^{11}\text{B}$ - и  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектры 1,2-(ТВА) $_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$ 

Нуклеофильная атака борного остова молекулой бензол-1,2-дикарбоновой кислоты осуществляется практически одновременно по двум позициям с образованием лишь дизамещенного производного с *экзо*-полиэдрическими связями В–О, так как по данным  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии продукта гидролиза карбоксилатпроизводного моногидроксозамещенных продуктов не обнаружено. Атака субстрата более чем одной молекулой бензол-1,2-дикарбоновой кислоты ограничено температурой плавления (с разложением) самой кислоты.

1. King R.V. Chem. Rev. (Washington, D.C.), 2001, 101, 1119.

2. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. – М.: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 2009.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31355 мол\_а.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Солнцеву К.А., а также с.н.с. лаборатории новых технологий керамики Института к.т.н. Чернявскому А.С. и вед.н.с. той же лаборатории д.х.н. Сахарову С.Г. за помощь в проведении исследовательской работы.

## СОЗДАНИЕ ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКИ В ГЛУБИНЕ ОБРАЗЦА ТРИСУЛЬФИДА МЫШЬЯКА ПРИ ПОМОЩИ НЕПРЕРЫВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ольшин П.К.

Российская федерация, Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, кафедра лазерной химии, pavel\_olshin@bk.ru

Халькогенидные полупроводниковые стёкла обладают рядом преимуществ перед своими оксидными аналогами: высокий показатель преломления, широкое окно прозрачности в инфракрасной (ИК) области. Благодаря этим параметрам халькогенидные стёкла находят широкое применение в качестве визуализаторов ИК излучения, рабочих элементов в оптических запоминающих устройствах и др. Подобные материалы считаются перспективными для использования в качестве оптических сред для различных элементов интегральной оптики.

Данная работа направлена на объемную модификацию образца трисульфида мышьяка  $As_2S_3$  при помощи полупроводникового лазера, излучающего свет с длиной волны 785 нм, с целью создания дифракционной решетки. Для изучения влияния лазерного излучения на образец исследовалась зависимость структурных изменений образца, которые заключаются в разрыве гетероатомных (As-S) и образовании гомоатомных (As-As, S-S) связей, от дозы облучения при различных мощностях лазера. Проводилось изучение влияния параметров, при которых создавалась решетка на её период. Мощность лазерного излучения варьировалась от 100 мВт до 25 мВт, при этом обнаружено, что наилучшее соотношение четкости получаемых штрихов к времени их создания достигается при использовании лазера мощностью 100 мВт. Время воздействия излучения на образец менялось путем задания различной скорости движения предметного столика, на котором располагался образец, при этом обнаружено, что при большой скорости не происходит достаточных изменений для создания модификаций и четкость штрихов решетки значительно уменьшается. Также изменялась глубина расположения создаваемой решетки от 100 до 500 мкм. В результате были найдены оптимальные условия создания решетки, при которых получается наибольшее количество штрихов на миллиметр, то есть она имеет наибольшую разрешающую способность.

Выражение благодарности: Работа была выполнена в соавторстве со студентом Киреевым А.А., авторы выражают благодарность научному руководителю, к.ф.-м.н. Поволоцкому А.В. за практические советы при проведении работы.

## ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ НА ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ В ПЛАЗМЕ ХЛОРА

Сорокин И.Ф.

*Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, IFSorokin@gmail.com*

**Введение** В рамках данной работы изучалась рекомбинация атомов хлора на металлах в плазме хлора. Эксперименты проводились в плазмохимическом реакторе из молибденового стекла марки С-49 с использованием релаксационной импульсной методики в сочетании с методом абсорбционной спектроскопии.

В работе показано, что атомы хлора гибнут гетерогенно на твердых поверхностях, ограничивающих зону плазмы, по первому кинетическому порядку. Эксперименты проводились с различной степенью загрузки образцов в реакторе.

В качестве образцов для проведения экспериментов с алюминием были использованы три типа алюминиевых пластин. Алюминий без анодирования – образец №1, анодированный алюминий с малой степенью шероховатости поверхности – образец №2 и анодированный алюминий с высокой степенью шероховатости – образец №3.

Для каждого вида материалов проводилась серия экспериментов, для получения более точного значения искомых величин и увеличения соотношения полезный сигнал-шум.

**Результаты и их обсуждение** Для изучения рекомбинации атомов хлора на твердых поверхностях, ограничивающих зону плазмы, была использована релаксационная импульсная методика в сочетании с методом абсорбционной спектроскопии. Отслеживалась интенсивность излучения или поглощения света после прерывания стационарно горящего разряда на заднем фронте импульса тока.

Зависимость прошедшего УФ-излучения через газоразрядную камеру от времени, полученная в отсутствие образцов позволила определить значение вероятности рекомбинации атомов хлора на стенке реактора. Для молибденового стекла получены следующие абсолютные значения констант скоростей гетерогенной рекомбинации атомов хлора ( $12 \text{ с}^{-1}$ ) (вероятности рекомбинации  $\gamma=8,7 \cdot 10^{-4}$ ).

Аналогичные зависимости получались и в экспериментах, в которых в зону разряда вносились образцы. Все они хорошо описывались в предположении 1-го кинетического порядка. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в таблице.

	Образец №1	Образец №2	Образец №3
$K_p, \text{ с}^{-1}$	130	42	95
$\gamma_p, 10^{-3}$	9,4	3	7
$T, \text{ }^\circ\text{C}$	59	50	43

Рис. 1 Абсолютные значения констант скоростей гетерогенной рекомбинации атомов хлора и вероятности рекомбинации на алюминиевых образцах

Известно, что на металлических поверхностях гибель атомов хлора протекает с более высокой вероятностью, чем на стенке реактора из молибденового стекла. И это хорошо подтверждается экспериментально. Вероятность рекомбинации на образцах почти в 10 раз больше.

Более низкое значение вероятности гетерогенной рекомбинации атомов хлора на образце №2 объясняется наличием пассивирующей пленки на поверхности алюминия, которая хорошо фиксируется при микроскопическом исследовании поверхности с использованием атомно-силового микроскопа (SOLVER P47 Pro). Данные исследования указывают на отсутствие химического травления материала в плазме хлора на основной площади алюминиевой пластины. Незначительное растравливание поверхности наблюдалось только по его краям и при длительной обработке образца.

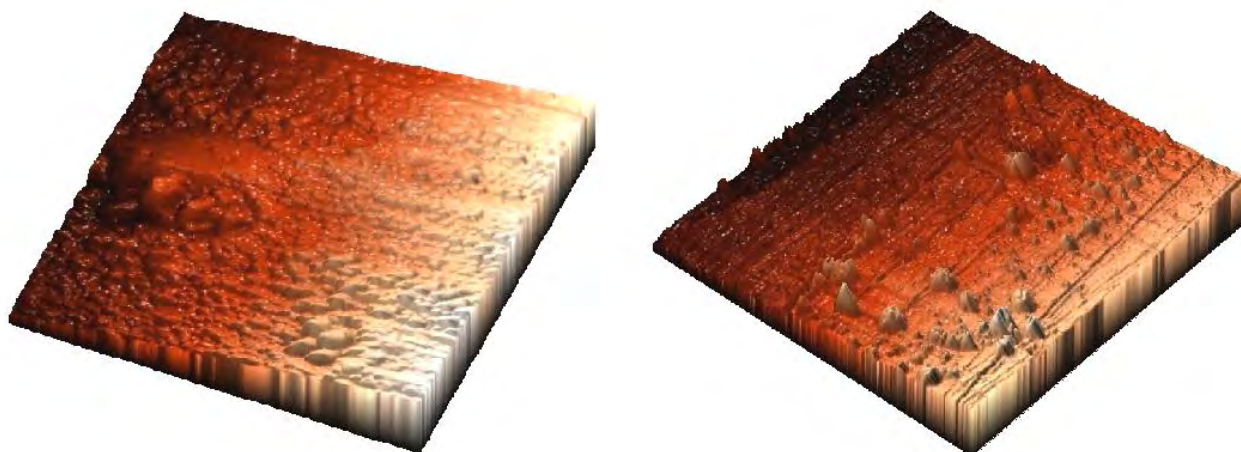


Рис. 2 Поверхность образца после обработки образца

Анализ полученных результатов на образце №3 позволяет сделать вывод, что анодирование проводилось без дополнительной обработки, обеспечивающее качественное покрытие материала, без образования микропор, и слой окисла на образце №3 имеет высокую пористость. Такое состояние поверхности увеличивает константу рекомбинации относительно полностью анодированного образца.

В настоящее время проводятся эксперименты и с другими образцами, представляющими интерес для микроэлектронной промышленности.

**Выражение благодарности** От всего сердца хочу выразить признательность руководителю Ситанову Дмитрию Вячеславовичу: за поддержку и интерес к моей работе, он не только направлял мою научную работу, но и помогал в преодолении различных организационных препятствий.

#### Библиографический список

1. Кириллов Ю. В. Определение коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов хлора в плазмохимическом реакторе релаксационным методом. //Химия высоких энергий, 2004, Т. 38, №3, С. 234-238.
2. Светцов В. И., Куприяновская А. П., Марышев А. Б. Применение абсорбционной спектроскопии для исследования диссоциации хлора в ВЧ безэлектродном разряде. – ЖПС, 1981, Т. 35, №2, С. 205-208.
3. Окабе Х. // Фотохимия малых молекул. М. Мир, 1981. 500 С.
4. Дунаев А. В., Пивоваренок С. А., Мурин Д. Б., Ефремов А. М. // Теплофизика высоких температур, 2011. Т. 49. №3. С. 1-4.

## САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ТОКОВЫЕ ВЫПЛЕСКИ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Тарамина Е.В.

Россия, ФГБОУ ВПО Челябинский государственный университет, tevcsu@yandex.ru

Предметом исследований является ионно-кластерное взаимодействие в нестабилизированной магнитной жидкости, синтезированной соосаждением магнетита из раствора солей двух- и



трехвалентного железа. Актуальность исследований магнитных жидкостей связана с их широким применением в современных технологиях. Магнитная жидкость на водной основе применяется для сепарации немагнитных материалов, изготовления красок в печатающих устройствах, контроля качества магнитных дисков, обработки поверхности изделий шлифованием и полированием. Магнетит, используемый в качестве дисперсной фазы, в отличие от многих других металлов и их соединений для человеческого организма практически безвреден, вследствие чего может быть использован в медицине. В связи с серьезностью и важностью перечисленных приложений к магнитным жидкостям предъявляются требования высокой стабильности и однородности свойств.

Физико-химические свойства ферроколлоида во многом определяются его микроструктурой. Поэтому главной задачей исследования магнитных жидкостей является выявление особенностей формирующейся ионно-кластерной структурной организации молекул.

Ранее проводимые исследования фокусировали свое внимание на проблеме подбора стабилизатора, коагулянта, полимерных добавок, внешних полей, температуры и прочих факторов, потенциально способных вызвать агрегирование частиц. Но не рассматривали эволюцию самой магнитной жидкости, перед добавлением каких-либо стабилизирующих веществ. Тогда как этот процесс представляет собой сложные, нелинейные, периодические явления с ярко выраженным стохастическим характером, для изучения которых имеется обширный математический аппарат нелинейной динамики, теории катастроф и теории особенностей Уитни.

В гелевых неравновесных образцах наблюдается сложная система кластерного движения – как их линейных перемещений и колебаний, так и движения крупных оксо-оловых молекул. При этом происходит самопроизвольное возникновение разности потенциалов. Следовательно, возможна и экспериментальная регистрация микротоков в системе во времени на выраженном шумовом пьедестале. Такая динамическая система со временем будет также эволюционировать, вследствие развития в оксигидратном геле процессов полимеризации – деструкции и оксоляции.

Прибор для измерения импульсного поляризационного электрического тока состоит из прямоугольной ячейки, на концах которой закреплены графитовые электроды (рис. 1). Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку. Свежеприготовленный гель помещали в эту ячейку. Расстояние между электродами составляло 70 мм. При этом ячейка, содержащая гель, замыкалась практически накоротко, величина омического сопротивления системы была незначительной ( $\approx 20$  кОм). Процесс термостатировали ( $T=303$ К). Все токоподводящие шины бронировали от внешних электромагнитных наводок.



Рис.1. Фотография экспериментальной коллоидно-химической ячейки для снятия спайковых выделений тока самоорганизации оксигидратных гелей

Одновременно магнитную жидкость помещали в систему коаксиальных цилиндров в объеме 10 мл и подвергали механическому сдвиговому воздействию в ротационном вискозиметре «Rheotest – 2» в условиях термостатирования при температуре  $T=303\pm 0,5$  К. Снятие приборных показаний в обоих случаях проводили автоматически в течение пяти часов при помощи аналогово-цифрового преобразователя Е-270 с частотой опроса исследуемых систем 5 раз в секунду.

Процессы, протекающие в магнитных жидкостях, проявляют стохастический характер, что позволяет, применяя математические методы анализа нелинейной динамики, получить ценную информацию по воспроизводимости свойств и дальнейшему применению геля. Создание аттракторных альбомов периодического движения в оксигидратных гелях дает возможность проанализировать возможный характер коллоидных бифуркаций в экспериментальной системе, то есть в конечном итоге механизм коллоидно-химических реакций, который оказывается отличным от общепринятого.

Проанализированы изменения амплитуды и периода (частоты) выбросов тока в зависимости от времени. Полученные данные подтверждают универсальные законы перехода к хаотическому состоянию (открытые Фейгенбаумом) гелевых систем, при удвоении периода «выброса» ионов, проявляющийся как периодический всплеск электротока.



Выражение благодарности: научному руководителю – профессору, доктору химических наук Сухареву Юрию Ивановичу.

Литература:

1. Yuri I. Sucharev. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates // Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD.2010.497p.
2. Арнольд В.И. Теория катастроф. Изд. 4-е, стереотипное. – М.:Едиториал УРСС,2004.128с.
3. Сухарев Ю.И., Тарамина Е.В., Кузнецов А.Л., Апаликова И.Ю. Стохастический самопроизвольный выплеск кластеров в оксигидратной коллоидной системе железа (III) и изменение динамической вязкости во времени. Бутлеровские сообщения. 2012. Т.29.№1. С.22-35.

## ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МАЙЕНИТА $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$

Толкачева А.С.

Россия, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, mail-content@mail.ru

Цель работы выращивание монокристаллов майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$  методом бестигельной зонной плавки.

Ранее было реализовано несколько способов получения монокристаллов майенита: метод Чохральского [1] - получение монокристаллов из расплава майенита в иридиевых тиглях, при этом наблюдалось появление дефектов в образце, таких как примеси иридия или трещины в материале и метод бестигельной зонной плавки [2], с помощью которого получены качественные монокристаллы  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ .

В нашей работе выращивание монокристаллов майенита проводилось на установке бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом УРН-2-3П в воздушной атмосфере со скоростью роста ~ 10 мм/час, вращение заготовки и затравки производилось со скоростью 7-8 об/мин, в разные стороны. На рис. приведена фотография полученного монокристалла.

В России монокристаллы майенита получены впервые.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Грант № 10-08-00127-а и ГК №14.740.11.1177.

Выражение благодарности: С.Н. Шкерину, С.В. Наумову, С.В. Телегину, С.В. Плаксину.

Список цитируемой литературы:

1. K. Kurashige, S. Ueda, M. Miyakawa, Y. Toda, S. Matsuishi, S. Kim, M. Hirano, H. Hosono Growth of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  single crystal with tetragonal symmetry by Czochralski method// Thin Solid Films. 2008. N. 516. P. 5772–5776.
2. Yoon S. G., Kim S. W., Hirano M., Yoon D. H., Hosono H. Pore-Free  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  Single-Crystal Growth by Melt State Control using the Floating Zone Method// Crystal Growth and Design. 2008. V. 8. N. 4. P. 1271 – 1275.

# О РОЛИ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРА ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Усольцева Н.В.

Росси, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: usoltseva.nv@mail.ru

В рамках одного метода синтеза может быть разработан ряд способов, каждый из которых имеет свои особенности. Тем не менее, они сохраняют специфические особенности метода, лежащего в их основе. В частности различия могут заключаться в природе прекурсора. Известно, что природа прекурсора во многом определяет характеристики материала, полученного при разложении прекурсора [1].

Для получения оксидов и оксидных систем, в частности оксидов меди и алюминия, как материалов, имеющих широкое применение в различных отраслях промышленности, может быть использован ряд способов синтеза. Одним из них, позволяющим получать прекурсоры разного состава, является нестационарный электролиз.

Таким образом, цель данной работы заключалась в определении роли природы прекурсора при термических превращениях продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия.

Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы под действием переменного тока промышленной частоты проводился в соответствии с методикой, изложенной в [2]. В качестве растворимых электродов использовались медная и алюминиевая пластины.

Фазовый состав продуктов определялся с помощью рентгенофазового анализа (РФА), проводимого на дифрактометре ДРОН 3М в следующих условиях:  $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $I = 25$  мкА,  $U = 35$  кВ, скорость съемки –  $4\theta/\text{мин}$ , область сканирования углов  $10\text{--}70^\circ$ .

Удельная поверхность определялась с помощью быстродействующих анализаторов сорбции газов NOVA 2200-е, принадлежащих УНЛ химической инженерии НГТУ (карбонатный способ) и кафедре Технологии силикатов и наноматериалов НИ ТПУ (оксидный способ).

Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы может быть осуществлен двумя различными способами, отличающимися условиями обработки продукта электролиза, и условно названными карбонатным и оксидным. Карбонатный способ заключается в отмывке продуктов электролиза посредством декантации с последующей сушкой в печи в среде воздуха. В соответствии с оксидным способом продукт электролиза подвергается экспресс-отмывке, например центрифугированием, и сушке при остаточном давлении.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, представленным на рис. 1, продукт карбонатного способа состоит из основного карбоната меди-алюминия, основного карбоната меди и слабокристаллизованного бемита. Отсутствие контакта с воздухом при обработке под остаточным давлением позволяет исключить образование карбонатов. В результате, в состав продукта оксидного способа входят оксид меди (I) и слабокристаллизованный бемит.

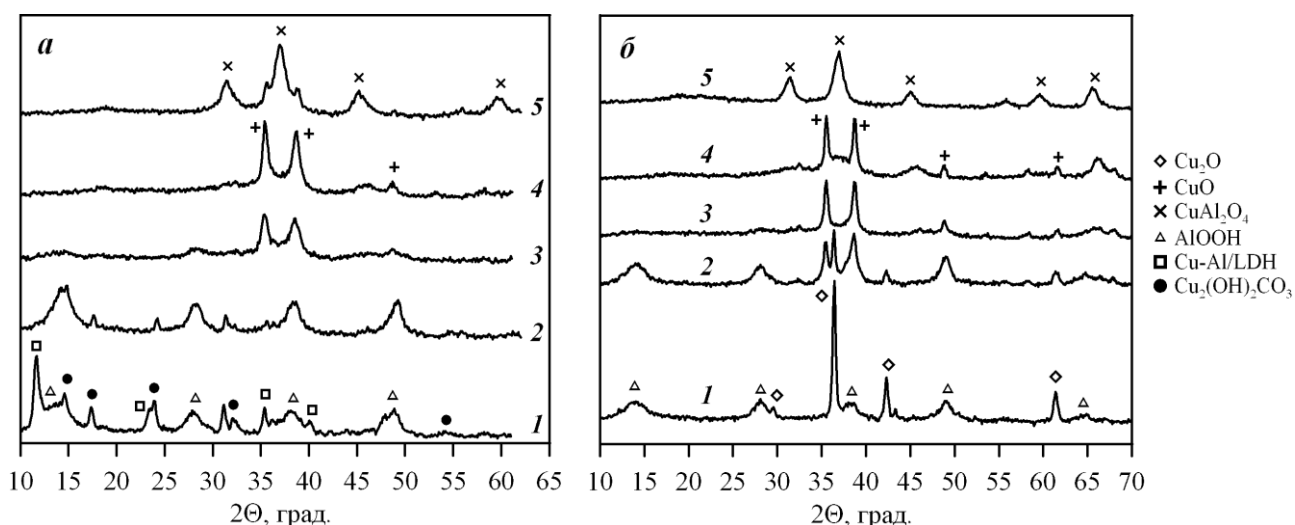


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, полученных карбонатным (а) и оксидным (б) методами и прокаленных при 1 – 110, 2 – 250, 3 – 400, 4 – 600, 5 – 800 °С

Различия фазового состава продуктов, полученных карбонатным и оксидным способами, определяют различный характер их изменения при термообработке. Температуры обработки образцов выбраны по результатам ДСК-ДТГ-анализа, согласно которым температуры  $\sim 130$  °С достаточно для разложения основного карбоната меди-алюминия, а разложение основного карбоната меди завершается при температуре  $\sim 350$  °С (ДТГ). Дегградация продукта оксидного способа синтеза происходит путем окисления оксида меди (I) до оксида меди (II) в интервале температур 180...340 °С. При температуре более 450 °С состав системы не зависит от способа синтеза. Однако, рефлекс фаз оксидов меди (II) и алюминия в составе продукта, полученного оксидным способом, являются более четкими. Это свидетельствует о том, что данные фазы являются более окристаллизованными. При этом фаза шпинели образуется при более низкой температуре.

Фазовый состав продуктов, полученных карбонатным и оксидным способами, влияет на их удельную поверхность (рис. 2). Заметный рост удельной поверхности при температурах до 400 °С образца, полученного карбонатным способом, закономерен и обусловлен главным образом участками поверхности, на которых локализованы карбонатные и гидроксильные группы. Снижение удельной поверхности при более высоких температурах вызвано спеканием материала, разложением бемита до оксида алюминия, последующим взаимодействием оксидов меди и алюминия с образованием шпинели. В результате удельная поверхность образца, полученного карбонатным способом, превышает удельную поверхность образца, полученного оксидным способом, на 30...120 % в зависимости от температуры. Причем с ростом температуры разница возрастает.

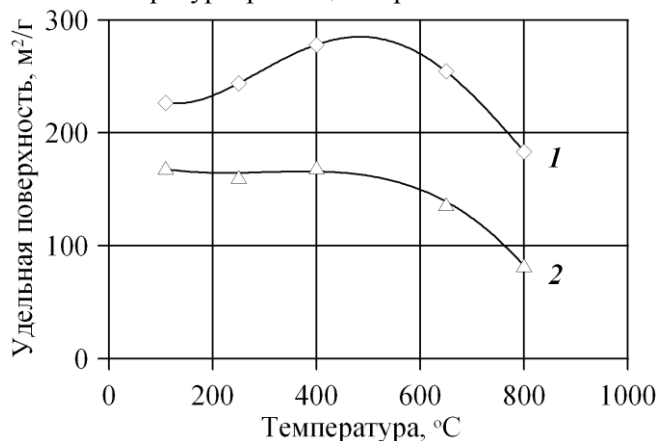


Рис. 2. Зависимости удельной поверхности продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, полученных карбонатным (1) и оксидным (2) способами, от температуры

Показано, что в зависимости от способа обработки продукта нестационарного электрохимического окисления меди и алюминия возможно получение системы, содержащей карбонаты (карбонатный способ) или оксид (оксидный способ) меди. Установлено, что природа прекурсора оксидной системы влияет на величину удельной поверхности системы и характер ее изменения при термообработке.

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Коробочкину Валерию Васильевичу за неоценимую помощь в организации исследований, проведении анализов и обсуждении полученных результатов.

#### Литература

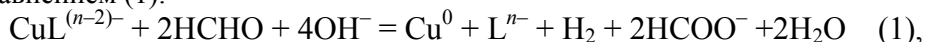
1. Виноградов В.В., Агафонов А.В. Золь-гель метод для синтеза мезопористых композиционных каталитически активных материалов на основе оксида алюминия // Катализ в промышленности. – 2008. – № 5. – С. 17–22.
2. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 20–23.

## ВЛИЯНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА ТОПОЛОГИЮ МЕДНЫХ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА ИЗ РАСТВОРА

Хайруллина Е.М.

Россия, Санкт-Петербургский Государственный Университет, [iskint@mail.ru](mailto:iskint@mail.ru)

Интерес к методу лазерно-индуцированного осаждения металла из раствора (ЛОМР, LCLD) вызван перспективой его применения в микроэлектронике и технике благодаря возможности создавать различные металлические структуры шириной 5-100 мкм на поверхности диэлектрика без фотошаблона. Сканирование сфокусированным лазерным лучом поверхности диэлектрика локализовано инициирует химическую реакцию восстановления с образованием металлической меди в соответствии с уравнением (1):



где L – органический лиганд (ЭДТА или тартрат Na-K), восстановитель – формальдегид (или сорбит). В качестве источника металла был использован хлорид меди. [1]

Одной из главных нерешенных проблем LCLD является интенсивное газообразование вокруг точки фокусировки лазерного луча на поверхности диэлектрика, в результате основной реакции (1) и протекания побочных реакций разложения органических компонентов под действием лазерного излучения. Образование газовых пузырьков приводит к расфокусировке лазерного луча, вследствие чего, осажденные медные структуры обладают неудовлетворительной топологией с различными дефектами (разрывы, шлейфы и др).

Исходя из теоретических предпосылок влияния ПАВ на процессы газообразования и кристаллизации, перспективным направлением исследований является введение неионогенных ПАВ в раствор лазерного меднения. В данной работе были исследованы добавки ПАВ Empilan KA, Empilan KBE, Tween 20, Tween 80, ОП-10 и Noramox. В результате работы был подтвержден факт облегчения отрыва пузырьков от поверхности и была обнаружена качественная зависимость топологии осажденных медных структур от величины гидрофильно-липофильного баланса ПАВ (диапазон ГЛБ исследуемых ПАВ от 10 до 16,7).

В результате проведенных исследований выяснено, что уменьшение ГЛБ гидрофильных ПАВ вплоть до границы гидрофобности (ГЛБ=7) позволяет добиться улучшения локализации осаждения меди и уменьшения процесса газообразования.

Автор выражает благодарность Кочемировскому В.А. и Сафонову С.В. за плодотворное обсуждение полученных результатов.

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО МОЛИБДАТА $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ

Цыдыпова Б.Н.

Россия, ИИХ СО РАН, [tsydyпова@niic.nsc.ru](mailto:tsydyпова@niic.nsc.ru)

В системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  наряду с двойным молибдатом  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  в области богатой молибдатом лития существует еще одно соединение - двойной молибдат  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ , кристаллизующийся в тетрагональной решетке (пр.гр.  $I\bar{4}$ ) отличной от шеелита. Метрика тетрагональной ячейки:  $a=21.130(3) \text{ \AA}$ ,  $c=5.287(1) \text{ \AA}$  [1, 2]. В отличие от кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  соединение плавится инконгруэнтно ( $610^\circ\text{C}$ ), что является принципиальным препятствием для выращивания объемных однородных кристаллов традиционным методом Чохральского из стехиометрического расплава.

Цель данной работы – определение состава шихты и изучение условий выращивания однородных кристаллов  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  на затравку, пригодных для исследования физических свойств. Ранее [1] небольшие ( $0.06 \times 0.05 \times 0.5 \text{ мм}$ ) кристаллы  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  для рентгеноструктурных исследований были получены из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{--Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  (1:2) в условиях спонтанной кристаллизации. При использовании нами в качестве растворителя  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , было обнаружено взаимодействие расплава  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с выращенным кристаллом и затравкодержателем. Установлено, что для выращивания однородных кристаллов  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  на затравку наиболее подходящим растворителем является расплав эвтектической смеси (47 мол. %  $\text{MoO}_3$  + 53 мол. %  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) [3]. Для определения области кристаллизации в этой системе проведено изучение

растворимости  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  в интервале концентраций 10–40 мол. %. Исследование растворимости проводили методом «пробных» затравок. В качестве затравок использовали спонтанно образующиеся мелкие (~1 мм) кристаллы на конце платиновой проволоки, опущенной в пересыщенный раствор-расплав. Температуру равновесия кристалл-расплав устанавливали по показаниям датчика массы и измеряли Pt-Pt/Rh термопарой (компаратор Р3003).

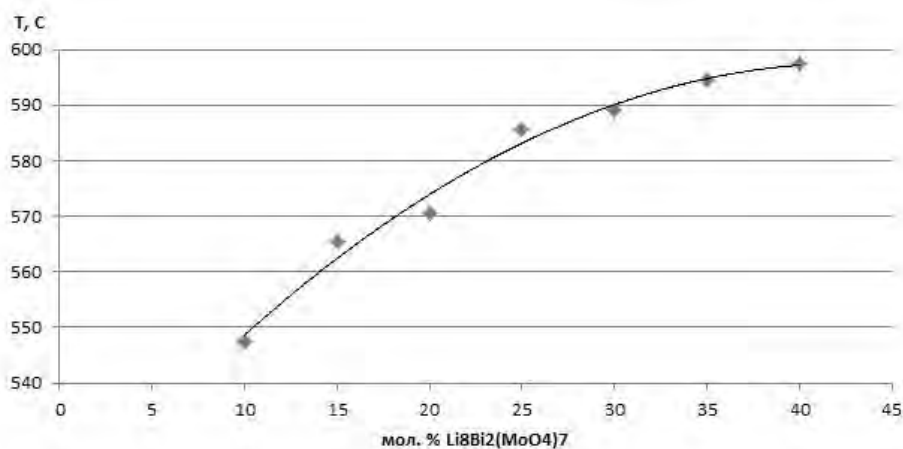


Рис. 1. Температурная зависимость кристаллизации  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  в расплаве эвтектической смеси (47 мол. %  $\text{MoO}_3$  + 53 мол. %  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ )

Температурная зависимость кристаллизации  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  для эвтектической смеси (47 мол. %  $\text{MoO}_3$  + 53 мол. %  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) удовлетворительно описывается уравнением 2-го порядка:

$$C = -0.04557T^2 + 3.8917T + 514.25.$$

В данной системе (рис. 1) температура кристаллизации двойного молибдата плавно понижается при повышении концентрации растворителя от 60 до 90 мол. %. Установлено, что в интервале концентраций  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  40–10 мол. % стабильный рост однородных кристаллов на затравку осуществляется в условиях низких градиентов температуры ( $\Delta T < 1$  град/см) в растворе-расплаве.

Кристаллы  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  выращивали на установке с весовым контролем. Использовали простой П-алгоритм управления: температура в печи корректировалась автоматически по сигналу рассогласования между показаниями веса кристалла и программатора. В качестве затравки использовали наиболее крупные кристаллы, выращенные на Pt проволоке в условиях спонтанной кристаллизации. Из платинового тигля диаметром 60 и высотой 70 мм выращены однородные монокристаллы  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  (рис. 2.).



Рис. 2. Кристалл  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ , выращенный из раствора в расплаве эвтектической смеси (47 мол. %  $\text{MoO}_3$  + 53 мол. %  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ )

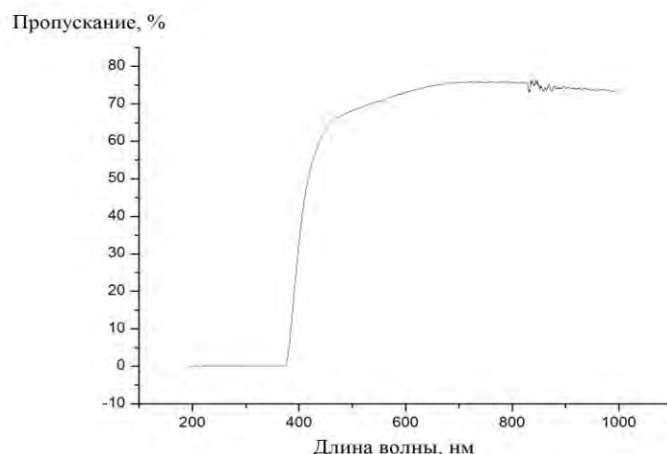


Рис. 3. Спектр пропускания кристалла  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$

Таким образом, нами впервые в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  были получены объемные однородные кристаллы двойного молибдата со стехиометрией 4:1, что подтверждено РФА и ДТА.

На рис. 3 представлен спектр пропускания кристалла  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ . Так как такие кристаллы представляют практический интерес для лазерной техники, нелинейной оптики и др., проведенные исследования условий выращивания объемных однородных кристаллов  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  являются важным этапом для разработки способа получения кристаллов с последующим изучением их физических свойств и определением области возможного практического использования.

Выражение благодарности:

Автор глубоко признателен и благодарен за обеспечение экспериментальной части работы, за ценные советы и указания своему научному руководителю – к.т.н., с.н.с. А.А. Павлюку.

1. Клевцова Р.Ф., Солодовников С.Ф., Глинская Л.А., Алексеев В.И., Хальбаева К.М., Хайкина Е.Г. // Журн. структурной химии. 1997. Т. 38. № 1. С. 111-119.
2. Хальбаева К.М. Двойные и тройные молибдаты висмута и одновалентных металлов: Дисс. ... канд. хим. наук. – Улан-Удэ, 2001. – 181 с.
3. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. – Новосибирск: Наука, 1978. - 320 с.

## ЭЛЕКТРОСОРБЦИЯ $\text{MnO}_2$ НА АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

Юсин С.И.

Россия, Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, [yusin.s@ya.ru](mailto:yusin.s@ya.ru)

Композиционные материалы, содержащие оксид марганца, широко используются в химических источниках тока, а также как катализаторы и сорбенты. Оксид марганца имеет ряд преимуществ: он сравнительно дешёв, его легко получить и имеет достаточно высокие ёмкостные характеристики. В качестве основы для композиционного материала могут использоваться активированные угли, нанотрубки и нановолокна, активированные углеродные волокна (АУВ). Спектр носителей постоянно расширяется.

АУВ, полученные из углеродных волокнистых материалов (УВМ), электрохимической обработкой в щёлочах и кислотах Вареновой В.И. и Варенцовым В.К. [1], новые и малоизученные материалы в качестве носителя для оксида марганца. К тому же после активации при поляризации значительно увеличивается гидрофобность и реакционная поверхность материала. Поэтому для основы композита был выбран именно этот тип АУВ.

Композиционный материал УВМ- $\text{MnO}_2$  получали электросорбцией при анодной поляризации АУВ ( $i$ , mA: 5; 15; 30) при протоке коллоидного раствора  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (объём раствора – 250 мл;  $C = 0,005 \text{ M}$ ) через АУВ с постоянной скоростью ( $m_v$ , мл/с: 0,02; 0,03) Затем материал сушили при  $T=150^\circ\text{C}$  в течение 4 часов – это позволяло получать безводный оксид марганца на подложке из АУВ. В качестве основной характеристики, по которой судили об эффективности использования данного

композита в качестве материала для ХИЭЭ, выбрана удельная ёмкость ДЭС. Её измеряли при различной скорости развёртки потенциала ( $v$ , мВ/с: 2, 5, 10).

В таблице представлены результаты исследования.

Условия электросорбции		Свойства композита			
$i$ , мА	$m_v$ , мл/с	$C_{уд}$ , Ф/г (при различной $v$ , мВ/с)			$m_{MnO_2} \cdot 100\% / m_{УВМ}$
		2	5	10	
5	0,02	48,7	36,9	24,7	17,6%
5	0,03	31,3	22,5	13,8	7,6%
15	0,02	110,3	69,9	39,2	9,9%
15	0,03	33,9	18,7	9,1	19,3%
30	0,02	85,5	66,6	36,6	6,3%
30	0,03	66,3	48,4	29,4	31,9%

Из таблицы следует, что изменяя условия электросорбции можно влиять на массу сорбированного оксида марганца и удельную ёмкость получаемого композиционного материала: можно осаждать от 6,3 до 31,9 % оксида марганца от массы исходного УВМ, удельная ёмкость изменяется от 31,3 до 110,3 Ф/г (для скорости протока раствора 2 мВ/с). Выявлена независимость удельной ёмкости материала от массы сорбированного оксида.

Научный руководитель: Варенцов Валерий Константинович

1. Варенцов В.К., Варенцова В.И.//ЖПХ. 1999. Т. 72. Вып. 4. С. 605-613.



**СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И  
ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-,  
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И  
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ  
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ,  
ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ»**

# СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ ИЗ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Абдусаломов А.А.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, *abdusalomov@mail.ru*

Палладий – единственный металл платиновой группы, существенную часть мирового производства которого обеспечивает Россия. Его используют в виде металла, сплавов и соединений в катализе, электронике, стоматологии, ювелирной промышленности, медицине, а также в инвестиционном секторе [1]. Перспективной областью применения палладия является водородная энергетика.

Целью настоящей работы является изучение сорбции палладия из ренийсодержащих сернокислых растворов высокопрочными активными углями, полученными из каменноугольного сырья (фирма NINGXIA HUI AUTONOMUS REGION IMP. AND EXP. CORP., Китай), а также модифицированным активным углем УС-ПТФЭ.

В технологической практике и при анализе промышленных объектов наиболее часто встречаются сернокислые, сульфатно-хлоридные, реже сульфатные растворы. Для извлечения и концентрирования платиновых металлов обычно используют сернокислые растворы, а любые исходные формы комплексов переводят в хлорокомплексы. Превращения осуществляют в жестких условиях, при высокой температуре и в концентрированных растворах HCl [2, 3]. Поэтому разработка процессов сорбционного извлечения платиновых металлов непосредственно из сульфатно-хлоридных растворов представляет интерес.

Эксперименты проводили в статических условиях. Отношение навески воздушно-сухого сорбента (г) к объёму раствора (мл) составляло 1:500, время контакта 5–7 сут. По истечении указанного времени раствор отделяли от сорбента и проводили анализ. Для изучения десорбции насыщенный сорбент промывали дистиллированной водой и контактировали с 8% раствором гидроксида аммония. Через 7 сут. проводили анализ десорбата.

Концентрацию палладия в растворах определяли фотометрическим методом [2]. Измерения проводили на электрофотокolorиметре КФК-3-1.

Эксперименты по сорбции металлов проводили при комнатной температуре из сернокислых растворов следующего состава (г/л): серная кислота – 100; Cl<sup>-</sup> – 2; Fe<sup>3+</sup> – 1; палладий – 0,018; рений – 0,019.

Результаты опытов по сорбции палладия и рения показали, что наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к палладию и рению обладает активный уголь АУ-4. При этом эффективность извлечения, как палладия, так и рения уменьшается в ряду: АУ-4 > АУ-1 > АУ-5.

Коэффициенты распределения рения и палладия  $K_d$ , рассчитанные как отношение равновесной емкости АУ по металлу к равновесной концентрации его в растворе, при сорбции активным углем АУ-4 составили 843 и 6200 см<sup>3</sup>/г, соответственно.

Рассчитанные по отношению коэффициентов распределения палладия  $K_d^{Pd}$  и рения  $K_d^{Re}$  коэффициенты разделения палладия и рения  $\beta_{Pd/Re}$

$$\beta_{Pd/Re} = K_d^{Pd} / K_d^{Re}$$

при сорбции активными углями уменьшаются в ряду:

$$АУ-4 (7,4) > АУ-1 (6,0) > АУ-5 (4,3).$$

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю проф. кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, д.т.н. Трошкиной Ирине Дмитриевне.

Библиография:

1. Розенберг Ж. И., Берлин А. В. Перспективы рынка палладия /Российский химический журнал, 2006. Том L, № 4. – С. 5-6.
2. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. –М.: Наука, 1972. - 616 с.
3. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в сернокислых и хлоридных водных растворах // Коорд. химия, 1999. Т. 25, вып. 3. –С. 165-176.

## РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe-Ni-Zr

Александров А.А.

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

Сплавы на основе системы Fe-Ni широко используют в современной технике. Содержащийся в этих сплавах кислород снижает их служебные свойства. Изучение физико-химических свойств растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni позволит оптимизировать процессы получения этих сплавов. При производстве прецизионных железоникелевых сплавов используют цирконий в качестве модификатора. Этот элемент имеет более высокое сродство к кислороду, чем железо и никель. Если присаживать цирконий в не раскисленный расплав, значительная его часть может окислиться и быть потеряна. Следовательно, исследование термодинамики растворов кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих цирконий, представляет как научный, так и практический интерес.

Процесс взаимодействия циркония с кислородом в расплавах системы Fe-Ni может быть описан реакцией

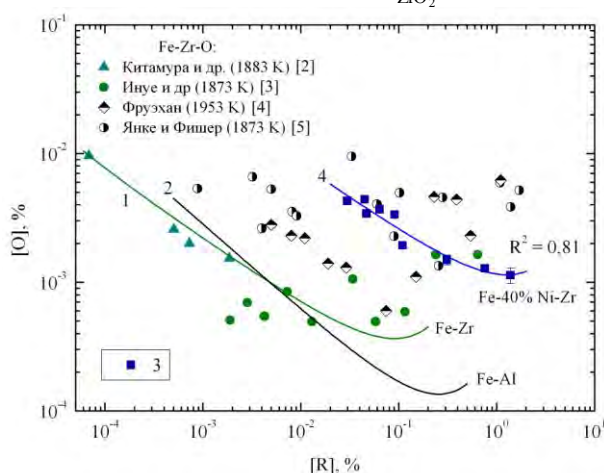
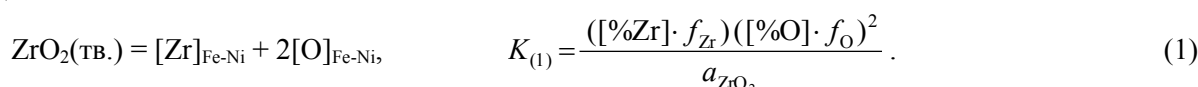


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации кислорода в чистом железе (1, 2) и в расплаве Fe-40% Ni (4) от содержания циркония (1, 4) и алюминия (2): 1 – уравнение (4); 2 – данные [1]; 3 – эксперимент; 4 – уравнение (5)

В справочнике [1] проведен детальный анализ работ, посвященных исследованию термодинамики растворов кислорода в расплавах железа, содержащего цирконий. В качестве наиболее достоверных справочник рекомендует результаты работы [2], в которой приведены значения параметров, характеризующих реакцию (1) и растворы циркония в жидком железе. В работе [2] определена зависимость растворимости кислорода в жидком железе от содержания циркония для 4-х весьма низких содержаний циркония ( $7 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-3} \% \text{ Zr}$ ) (рис. 1). Экстраполяцию полученной зависимости на широкий диапазон содержаний циркония, как это сделали авторы, следует считать весьма приближенной. В последнее время вновь исследована зависимость растворимости кислорода в жидком железе от содержания циркония [3], результаты этой работы также приведены на рис. 1. Изученный интервал содержаний циркония в этой работе существенно шире ( $2 \cdot 10^{-3} \div 0,65 \% \text{ Zr}$ ). Как видно из рис. 1, результаты работ [2] и [3] хорошо дополняют друг друга. На рис. 1 показаны также приведенные в справочнике [1] данные работ [4, 5], экспериментальные результаты которых близки к рекомендуемым, однако определенная в этих работах раскислительная способность циркония в железе несколько ниже, чем в работах [2] и [3].

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием циркония, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{\text{ZrO}_2} - \lg[\% \text{Zr}] - \left[ \overset{\text{Zr}}{a}_{\text{Zr}(\text{Fe-Ni})} + 2 \overset{\text{Zr}}{a}_{\text{O}(\text{Fe-Ni})} \right] [\% \text{Zr}] - \left[ 2 \overset{\text{O}}{a}_{\text{O}(\text{Fe-Ni})} + \overset{\text{O}}{a}_{\text{Zr}(\text{Fe-Ni})} \right] [\% \text{O}] \right\}. \quad (2)$$

Оксид  $ZrO_2$  при 1873 К твердый ( $T_{пл} = 2953$  К), поэтому  $a_{ZrO_2} = 1$ . Величину  $[\%O]$  в правой части уравнения (2) в связи с ее малостью можно выразить через отношение  $(K_{(1)}/[\%Zr])^{1/2}$ , если принять в уравнении (1а), что  $f_{Zr} \approx 1$  и  $f_O \approx 1$ . Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты. Тогда уравнение (2) примет вид

$$\lg[\%O]_{Fe-Ni} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(1)} - \lg[\%Zr] - \left[ a_{Zr(Fe-Ni)}^{Zr} + 2a_{O(Fe-Ni)}^{Zr} \right] [\%Zr] - \left[ 2a_{O(Fe-Ni)}^O + a_{Zr(Fe-Ni)}^O \right] \times \right. \\ \left. \times (K_{(1)}/[\%Zr])^{1/2} \right\} \quad (2a)$$

или в общем виде

$$\lg[\%O]_{Fe-Ni} = A - \frac{1}{2} \lg[\%Zr] + B [\%Zr] + C/[\%Zr]^{1/2}. \quad (3)$$

Совместная обработка экспериментальных данных работ [2] и [3] по уравнению (3) дает следующие значения коэффициентов в этом уравнении при 1873 К

$$\lg[\%O]_{Fe} = -4,179 - \frac{1}{2} \lg[\%Zr] + 2,418[\%Zr] + 0,680 \cdot 10^{-3}/[\%Zr]^{1/2}. \quad (4)$$

В уравнении (3)

$$A = \frac{1}{2} \lg K_{(1)}; \quad B = -\frac{1}{2} \left[ e_{Zr(Fe-Ni)}^{Zr} + 2e_{O(Fe-Ni)}^{Zr} \right]; \quad C = -\frac{1}{2} \left[ 2e_{O(Fe-Ni)}^O + e_{Zr(Fe-Ni)}^O \right] (K_{(1)})^{1/2}.$$

С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (4), значения  $e_{O(Fe)}^O = -0,17$  [1] и того факта, что  $\varepsilon_{Zr}^O = \varepsilon_O^{Zr}$ , получим:  $e_{Zr(Fe)}^O = -20,21$ ;  $e_{O(Fe)}^{Zr} = -3,54$ ;  $e_{Zr(Fe)}^{Zr} = 2,25$ ;  $\lg K_{(1)(Fe)} = -8,36$ .

На рис. 1 приведена также зависимость растворимости кислорода в расплавах железа от содержания алюминия при 1873 К (кривая б) [1]. Как видно из приведенных данных, при содержаниях циркония до ~0,006% он обладает чуть более высокой раскислительной способностью, чем алюминий; при более высоких содержаниях циркония раскислительная способность алюминия выше, чем циркония.

В данной работе впервые исследована растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих цирконий. В качестве объекта исследования выбран сплав Fe-40% Ni, широко используемый в современной технике. Эксперименты проводили в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора (400 кГц) мощностью 10 кВ·А. В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,9%), электролитический никель (99,95%) и иодидный цирконий (99,99%). Плавки вели в тиглях из  $ZrO_2$ . Схема экспериментальной установки и методика проведения эксперимента подробно описана в работе [6].

Результаты экспериментов по раскислению сплава Fe-40% Ni цирконием приведены на рис. 1 в сравнении с данными для железа. Содержание циркония в расплаве изменялось от 0,03 до 1,39%. Сравнение экспериментальных результатов и литературных данных по раскислительной способности циркония в расплавах чистого железа, приведенных на рис. 1, показывает, что раскислительная способность циркония в расплаве Fe-40% Ni несколько ниже, чем в чистом железе. Это связано с тем, что по мере возрастания содержания никеля в расплаве силы связей циркония с основой расплава увеличиваются в гораздо большей степени ( $\gamma_{Zr(Fe)}^O = 0,043$ ;  $\gamma_{Zr(Ni)}^O = 6,48 \cdot 10^{-6}$ ), чем ослабевают силы связей кислорода ( $\gamma_{O(Fe)}^O = 0,0105$ ;  $\gamma_{O(Ni)}^O = 0,357$ ). Обработка экспериментальных данных по уравнению (3) дает следующие значения коэффициентов в этом уравнении при 1873 К

$$\lg[\%O]_{Fe-40\%Ni} = -3,111 - \frac{1}{2} \lg[\%Zr] + 0,172[\%Zr] + 2,860 \cdot 10^{-3}/[\%Zr]^{1/2}. \quad (5)$$

С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (5) и значения  $e_{O(Fe-40\%Ni)}^O = -0,104$  [6] для сплава Fe-40% Ni при 1873 К получили:  $e_{Zr(Fe-40\%Ni)}^O = -7,16$ ;  $e_{O(Fe-40\%Ni)}^{Zr} = -1,25$ ;  $e_{Zr(Fe-40\%Ni)}^{Zr} = 2,16$ ;  $\lg K_{(1)(Fe-40\%Ni)} = -6,22$ .

В результате впервые проведенных исследований растворимости кислорода в железоникелевых сплавах, содержащих цирконий, на примере сплава Fe-40% Ni показано, что раскислительная способность циркония в расплаве Fe-40% Ni несколько ниже, чем в чистом железе. Определены значения константы равновесия реакции взаимодействия циркония и кислорода, растворенных в расплаве Fe-40% Ni, и параметров взаимодействия, характеризующих эти растворы.

Выражение благодарности: Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Дашевскому В.Я. за помощь и полезные советы при выполнении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-03-12119-офи-м-2011).

#### Список литературы

1. Steelmaking Data Sourcebook. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. 325 p.
2. Kitamura O., Ban-ya S., Fuwa T. // The Second Japan – USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Special Report No. 10, Iron Steel Inst. Japan. 1969. P. 47–48.
3. Inoue R., Ariyama T., Suito H. // ISIJ International, 2008. V. 48. No 9. P. 1175–1181.
4. Fruehan R.J. // Met. Trans. 1974. V. 5B. P. 345–347.
5. Janke D., Fischer W.A. // Arch. Eisenhüttenw. 1976. B. 47. S. 195–198.
6. Александров А.А., Макаров М.А., Дашевский В.Я. // Металлы. 2008. № 1. С. 17–27.

### **МЕТОДЫ ВСКРЫТИЯ РЕНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ Андреева Н.А.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, andreeva150388@mail.ru*

Интерес к рению, его соединениям и сплавам растет с каждым годом. Это связано с их уникальными химическими и физическими свойствами, позволяющими создавать материалы, отвечающие высоким требованиям современной технологии.

Основные области применения рения и его сплавов [1]:

- авиационная, космическая и полярная техника (теплозащитные экраны, реактивные двигатели, лопатки газотурбинных двигателей, сопла ракетных двигателей),
- атомная промышленность (атомные реакторы),
- электротехническая промышленность (нити накала, подогреватели катода лампы, радиолампы),
- измерительные приборы высших классов точности (гироскопы, крутильные весы, ионные манометры, термометры для высокой температуры (2600°C) и другие детали точных приборов),
- нефтехимия (Re-Pt катализаторы для получения октанового бензина, не требующего добавки тетраэтилсвинца),
- электронная промышленность (электронно-лучевые трубки, генераторные лампы, термоионные генераторы, масс-спектрометры).

В связи с необходимостью контроля чистоты материалов нового поколения возникла задача разработки и внедрения комплексной методики по определению примесей в материалах рения и его соединениях, обеспечивающей высокую производительность аналитических работ и требуемые метрологические характеристики. Мы использовали методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС с ИСП) и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Все указанные методы требуют переведения анализируемых образцов в растворы.

Разложение исследуемого материала и получение рабочего раствора пробы является наиболее трудоемким этапом анализа. Поэтому поиски рациональной схемы анализа были начаты со стадии химической подготовки проб. Предпочтение было отдано схеме, которая наиболее часто встречается в практике: разложение материалов кислотами. Данный метод характеризуется как способ получения рабочих растворов с небольшой концентрацией солей и кислот, так как присутствие в растворе большого количества солей мешает распылению раствора, испарению и определению инструментальными методами (ААС, МС с ИСП и АЭС с ИСП). Метод переведения проб в раствор применяли как в закрытых системах (системы микроволновой пробоподготовки MARS, Минотавр), так и в открытых сосудах. Но для многих соединений рения (силикаты, керамика, гранитные пегматиты: циркон, альбит, колумбит, танталит) применение кислот не всегда приводит к полному вскрытию образцов. В этом случае использовали методы сплавления или «мокрого» сплавления [2]. В таблице 1 представлены способы переведения различных соединений рения в раствор. Все эти методики реализуются в Аналитической лаборатории ИМЕТ РАН при определении основного и примесного состава различными методами анализа (ААС, МС с ИСП и АЭС с ИСП).

Автор выражает благодарность зав.лаб. №6 ИМЕТ РАН д.т.н. Казенасу Е.К. и в.н.с., к.х.н. Волченковой В.А. за руководство данной работой.

Таблица 1 Способы переведения соединений рения в раствор

Соединения	Реактивы для растворения	Условия для растворения	Растворы для удержания матричных и определяемых элементов в растворе
Re NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> , Ni-Re Pt-Re Fe-Re сульфидные руды содержащие Re рениит пирит молибденит	HNO <sub>3</sub>  HCL+HNO <sub>3</sub> (3:1)	Нагревание в термостойкой стеклянной посуде	10% HNO <sub>3</sub> или 10% HCL
сульфидные руды содержащие Re	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Силикаты содержащие Re Джезказганит (сульфиды Re, Cu, Pb, Mo)	HF+ HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Re-Ta-Mo Re-Ta Re-Ta-W	HF+HNO <sub>3</sub> +HCl	Нагревание в стеклоуглеродных или в фторопластовых чашках	20% HNO <sub>3</sub> или 20% HCL 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20% HNO <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Сплав КНХМР Ta-Re Ta-W-Re Ti-Re Nb-Re Ti-Nb-Re Zr-Re	HCL+HNO <sub>3</sub> HF+ HNO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub> HF+ HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Разложение в микроволновой печи	20% HNO <sub>3</sub> или 20% HCL 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20% HNO <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Ta-Re Ti-Re Nb-Re Ti-Nb-Re Zr-Re Ta-W-Re Силикаты Керамика Гранитные пегматиты: циркон альвит колумбит танталит	Сплавление: Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>  NaOH Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NaOH + Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  Мокрое сплавление H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	в Pt посуде  Ni тигль Fe тигль Корунд  Нагревание в термостойкой стеклянной посуде	20% HNO <sub>3</sub> или 20% HCL 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  20% HNO <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Литература.

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения // М: Наука, 1974, 319 с.
2. Морачевский Ю.В., Церковницкая И.А. Основы аналитической химии редких элементов // Л: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980, 206 с.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА И КРЕМНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ПРОДУКТА МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА

Анисонян К.Г.

Россия, ИМЕТ РАН, grikar84@mail.ru

Современная титановая промышленность России испытывает острую потребность в сырье. Т.к. отечественные руды из-за их минерального состава невозможно перерабатывать общепринятыми способами, Россия вынуждена закупать сырье за рубежом. В связи с этим, требуется изыскание новых способов переработки титаносодержащих руд с получением титановых концентратов.

Наиболее перспективным из существующих титановых месторождений России является Ярегское, на долю которого приходится около половины промышленных запасов титана. Основным титаносодержащим минералом этих руд является лейкоксен. Ранними исследованиями ведущих организаций СССР был предложен способ обогащения руды флотационными методами. Полученный концентрат содержит 45-50%  $TiO_2$  и до 45%  $SiO_2$ . Также, в концентрате присутствуют до 2,5%  $Fe_2O_3$ , до 3,6%  $Al_2O_3$ , 0,05%  $Nb_2O_5$ , 0,004%  $Ta_2O_5$ , 0,06%  $ZrO_2$ . Около половины кварца находится в зернах лейкоксена, остальная его часть присутствует в виде свободных зерен и сростков. Из-за высокого содержания кремнезема, концентрат является непригодным для производства титана и пигментного  $TiO_2$ , что требует его дальнейшей доводки принципиально новым способом.

В течение ряда лет в ИМЕТ нами проводились исследования по разработке нового способа обогащения лейкоксеновых руд и концентратов, суть которого заключается в магнетизирующем обжиге рудного сырья с последующим разделением титаносодержащих минералов и кремния электромагнитной сепарацией. В данной работе обсуждаются результаты исследований по распределению титана, кремния и других элементов по фракциям в зависимости от условий электромагнитной сепарации продукта магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата.

Для исследований был использован лейкоксеновый концентрат, содержащий 51%  $TiO_2$ , 40%  $SiO_2$ , 2,0%  $Fe_2O_3$ , 3,6%  $Al_2O_3$  и др. Электромагнитная сепарация обожженного в определенных условиях концентрата осуществлялась при напряженности магнитного поля в интервале 1000-10000 Э.

В результате исследований было показано, что при электромагнитной сепарации продукта магнетизирующего обжига в интервале напряженностей магнитного поля 2-5 кЭ, выход магнитной фракции достигает 60-80% (рис.1). Содержание  $TiO_2$  в ней составляет 60-67% с извлечением до 98% и выше. Также в данную фракцию переходит весь кварц, находящийся в зернах исходного лейкоксена, и часть кварца из включений и сростков с лейкоксеном. Общее содержание кремнезема в магнитной фракции находится на уровне около 27%.

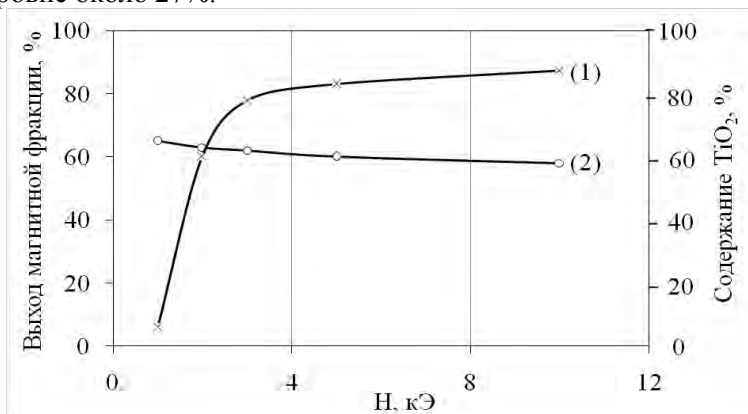


Рис.1 – Зависимости выхода магнитной фракции (1) при сепарации продукта магнетизирующего обжига и содержания  $TiO_2$  (2) от напряженности магнитного поля.

Дальнейшее повышение напряженности магнитного поля приводит к снижению содержания  $TiO_2$  в магнитной фракции (менее 60%) из-за перехода в магнитный продукт кварца из сростков и включений.

Было установлено, что при электромагнитной сепарации, ниобий, тантал и большая часть циркона концентрируются в магнитной фракции. Концентрирование сопутствующих редких элементов, таких как ниобий, тантал и РЗЭ, совместно с титаном в магнитной фракции существенно облегчает их дальнейшее извлечение при хлорировании титанового сырья.

Содержание  $TiO_2$  в кварцевых хвостах не превышает 2%. Согласно требованиям к содержанию примесей в кварцевом сырье, данные кварцевые пески возможно использовать в литейном



производстве в качестве формовочного материала при изготовлении литейных форм и стержней. Так же, песок можно направлять в производство стекла при соответствующей доработке регламентирующих показателей. Перечистка промежуточных продуктов сепарации при повышенных напряженностях магнитного поля в диапазоне 5-10кЭ показала, что можно понизить содержание  $TiO_2$  в хвостах до 1,0%.

Работа проводится по договору в рамках государственного контракта № 14.527.12.0006.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и при обсуждении результатов акад. Леонтьеву Л.И. и д.т.н. Садыхову Г.Б.

## ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОЛОВОМ В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

Анучкин С.Н.

*Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ANS2@yandex.ru*

Широкое использование металлического лома в шихте при производстве сталей и сплавов приводит к возрастающему росту вредных примесей цветных металлов в матричном материале [1]. Поэтому решение проблемы их удаления становится всё более актуальной, а сложность ее решения обусловлена тем, что некоторые примеси цветных металлов невозможно удалить традиционными способами рафинирования. Как правило, эти примеси являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) в расплавах никеля и железа и это свойство определяет новый подход для решения указанной выше проблемы. Предложенная и экспериментально подтвержденная ранее гипотеза об адсорбционном удалении ПАВ из расплавов Ni-S при гетерофазном взаимодействии их с экзогенными наночастицами тугоплавких соединений [2] дает основание использовать этот подход для решения указанной проблемы.

Механизм удаления ПАВ-примесей цветных металлов представляется следующим образом: при введении в жидкий металл экзогенных наночастиц тугоплавких фаз (НЧТФ) на образовавшейся межфазной границе частица-расплав будет происходить перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхности наночастиц [3]. В согласии с квазихимической теорией металлических расплавов в результате адсорбции будут образовываться ансамбли НЧТФ+(Me-ПАВ). Благодаря градиенту ПАВ на НЧТФ будут происходить процессы перемещения ансамблей в расплаве, их объединение и дальнейшее удаление под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз, т.е. может реализовываться процесс рафинирования металла от ПАВ.

Целью настоящей работы являлось исследование удаления ПАВ-олова по предложенному механизму из модельных расплавов Ni-Sn и Fe-Sn, изучение влияния размерных факторов на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с оловом при использовании компактов Ni/Fe+(НЧТФ  $Al_2O_3$ , TiN), а также разработка рекомендаций для обработки жидкого металла НЧТФ.

Анализ литературных данных показал, что олово является ПАВ в металлических расплавах никеля и железа, но значения поверхностного натяжения при низких концентрациях олова точно неизвестны. Поэтому предварительно исследовали влияние малых концентраций олова (0,05 мас. %) на поверхностное натяжение систем Ni-Sn, Fe-Sn с помощью модернизированной методики большой капли [4] и подтвердили снижение поверхностного натяжения расплавов при росте температуры. При изучении возможных процессов удаления олова из расплавов рассмотрели термодинамические данные по реакциям испарения и рассчитали значения парциальных давлений олова над расплавами. Значения  $P_{Sn}$  и  $P_{SnO}$  над расплавом никеля при 1873 К составили  $1,05 \cdot 10^{-4}$  и  $4,69 \cdot 10^{-3}$  Па, соответственно. Значения  $P_{Sn}$  над расплавом железа составило  $8,76 \cdot 10^{-2}$  Па. Очевидно, что вероятность удаления олова в газовую фазу в условиях эксперимента ( $P_{He+10\%H_2} = 0,2$  МПа) мала и поэтому испарение олова не может оказывать существенного влияния на снижение его концентрации.

В работе использовали НЧТФ, полученные плазмохимическим методом [5], дисперсный состав которых характеризовался: для  $Al_2O_3$  –  $d_{10} = 34$  нм,  $d_{50} = 63$  нм,  $d_{90} = 115$  нм, и для TiN –  $d_{10} = 25$  нм,  $d_{50} = 35$  нм,  $d_{90} = 50$  нм, где  $d_{(x)}$  – размер, ниже которого располагается x % частиц. Удельная поверхность  $Al_2O_3$  была равна  $26,4$  м<sup>2</sup>/г, а TiN –  $34,3$  м<sup>2</sup>/г. Введение НЧТФ в металлический расплав осуществляли в виде компакта, приготовленного из смеси НЧТФ и порошка Ni размером 1 – 25 мкм и  $S_{уд} = 0,16$  м<sup>2</sup>/г или смеси НЧТФ и порошка Fe размером 1 – 20 мкм и  $S_{уд} = 0,37$  м<sup>2</sup>/г. Шихту компакта готовили в

планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в атмосфере Ag в течение – 60 мин. Далее смеси порошков подвергли одноосному прессованию, дегазированию в печи сопротивления (400° С) в токе Ag и в вакууме (300 °С) в течение 4 часов и хранили в вакууме при 25 °С [2].

Проведение опыта заключалось в следующем: навеску сплава Ni-Sn (0,0460 мас. %) или Fe-Sn (0,0561 мас. %) помещали в тигель из корундиза и далее в вакуумную индукционную печь. Компакт крепили на подвижном держателе в печи и откачивали систему в течение 30 – 40 мин. до давления 1 Па. После этого в печь напускали газовую смесь (He+10%об.Н<sub>2</sub>) до давления 0,2 МПа. Реализовали нагрев и плавление металла, измеряли температуру, введение компакта (Me+НЧТФ) в расплав с последующими изотермическими выдержками (от 300 до 1200 с) осуществляли при средней температуре 1650 °С. После окончания плавки определяли содержание олова на атомно-эмиссионном спектрографе с индуктивно-связанной плазмой фирмы Jobin Yvon, модель «Ultima 2» с чувствительностью определения 0,0005 мас. % и результаты выражали в виде  $\alpha = \{([Sn]_{исх} - [Sn]_{кон})/[Sn]_{исх}\} \cdot 100, \% \text{ отн.}$

На рис.1 представили экспериментальные результаты гетерофазного взаимодействия НЧТФ с оловом в системе Ni-Sn после ввода в расплав компакта Ni+НЧТФ(5%), где показана зависимость  $[Sn]=f(\tau, \text{доля НЧТФ})$  при плавке в ВИП при доле НЧТФ в расплаве = 0,24 мас. % (рис.1а), а на рис.1б – от доли НЧТФ в расплаве при  $\tau = 600 \text{ с.}$

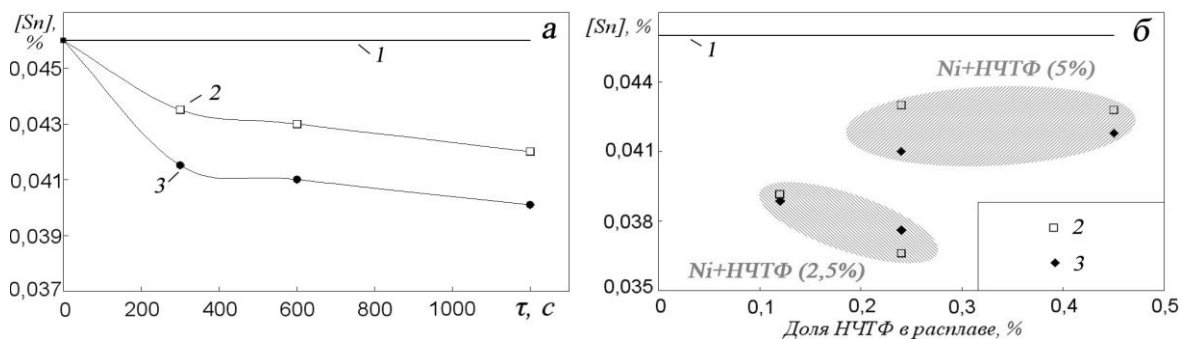


Рис.1. Зависимости содержания  $[Sn, \text{мас}\%]$  в системе Ni-Sn от времени выдержки (1а) и доли НЧТФ в расплаве (1б): 1 – Ni-Sn; 2 – Ni-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – Ni-Sn-TiN.

Из полученных данных следует, что введение в расплав НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiN привело к снижению содержания олова на 6,5-20,4 %. С учетом термодинамического анализа и опыта без введения НЧТФ очевидно, что удаление олова происходило в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ-оловом, образованием ансамблей НЧТФ+(Ni-Sn) и их удалением на границу раздела фаз Ме-керамика. При рассмотрении влияния концентрации НЧТФ в расплаве на степень удаления олова видно, что введение малых количеств НЧТФ является более эффективным.

На рис.2 представили опытные данные по гетерофазному взаимодействию НЧТФ с оловом в системе Fe-Sn после ввода в расплав компакта Fe+НЧТФ(2,5%), где изображена зависимость  $[Sn]=f(\tau, \text{доля НЧТФ})$  при плавке в ВИП при доле НЧТФ в расплаве = 0,12 мас. % (рис.2а), а на рис.2б – от доли НЧТФ в расплаве при  $\tau = 600 \text{ с.}$

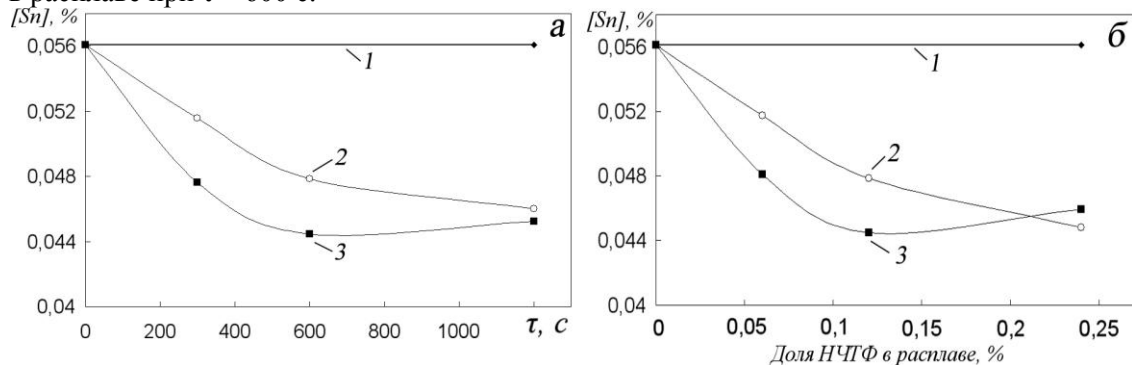


Рис.2. Зависимости содержания  $[Sn, \text{мас}\%]$  в системе Fe-Sn от времени выдержки (2а) и доли НЧТФ в расплаве (2б): 1 – Fe-Sn; 2 – Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – Fe-Sn-TiN.

Анализ результатов показал, что, как и в случае системы Ni-Sn, введение в расплав НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiN привело к снижению содержания олова на 7,7-20,7 %. Как и ранее, с учетом термодинамического

анализа и опыта без введения НЧТФ очевидно, что удаление олова происходило в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ-оловом, образованием ансамблей НЧТФ+(Fe-Sn) и их удалением на границу раздела фаз Ме-керамика. В изученных системах обнаружена общая закономерность влияния различных размерных факторов на процесс удаления олова по адсорбционному механизму, что свидетельствует о превалирующем влиянии размера НЧТФ и структуры ансамблей на рафинирование от ПАВ.

Таким образом, подтвердили возможность удаления олова, как примеси цветного металла, из металлических расплавов на основе никеля и железа по адсорбционному способу удаления ПАВ и показали, что на степень удаления олова влияют время выдержки в ВИП, природа НЧТФ и их концентрация в расплаве.

Автор благодарит своего научного руководителя Бурцева В.Т., а также Каргина Ю.Ф. и Синайского М.А. за помощь в работе.

Список литературы.

1. Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А. и др. Производство стали чистой от примесей цветных металлов. М.: МГВМИ, 2008. – 118 с.
2. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Гвоздков И.А. / *Металлы*. – 2012. – № 2. – С.11-19.
3. Минаев Ю.А., Алымов М.И. / *Журнал физической химии*. – 2012 – V. 86. - №7 – С. 1116-1120.
4. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Загуменников М.В., и др. / *Металлы*. – 2010. – № 1. – С.15-20.
5. Цветков Ю.В., Самохин А.В. / *Автоматическая сварка*. – 2008. - №11. – С. 171-175.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ БАДДЕЛЕИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКАНИЯ С КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ**

**Балякин К.В.**

*Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН, e-mail: cv51@mail.ru*

На Кольском полуострове расположено единственное промышленно освоенное в нашей стране месторождение циркониевого сырья – Ковдорское месторождение бадделеита  $ZrO_2$ . Бадделеитовый концентрат, выпускаемый ОАО «Ковдорский ГОК», применяется для производства огнеупоров, абразивов и некоторых других продуктов без глубокой химико-технологической переработки исходного сырья. Хотя потребность в высококачественных циркониевых огнеупорах на основе бадделеита велика, экономически выгодно получать из бадделеита диоксид циркония квалификации ОСЧ, который применяется в волоконной оптике, в производстве керамики, используемой в электронике, в твердооксидных топливных элементах и др. [1].

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработана комплексная технология переработки бадделеита с получением высокочистого диоксида циркония и попутных ценных компонентов, основанная на спекании концентрата с карбонатом (оксидом) кальция, в ходе которого образуется  $CaZrO_3$ , и кислотном разложении спека [2]. Недостатком этой технологии являются жесткие условия перевода бадделеита в цирконат кальция при спекании, которое протекает в течение 4 ч при  $1200^\circ C$ . Ранее на примере получения цирконата кальция из синтетических бадделеита и кальцита нами показана принципиальная возможность заметного снижения температуры спекания за счет предварительной механоактивации шихты. В данной работе проведено более детальное изучение синтеза цирконата кальция при спекании смеси карбоната кальция и диоксида циркония. При этом были поставлены следующие цели: 1) исследовать термодинамические и кинетические закономерности получения  $CaZrO_3$  без применения и с применением механоактивации; 2) сравнить протекание процесса для синтетического и природного бадделеита.

Проведено термодинамическое обоснование двухстадийного процесса синтеза цирконата кальция из диоксида циркония и  $CaCO_3$ , а также дана термодинамическая интерпретация результатов термического анализа взаимодействия указанных реагентов. Изучено влияние предварительной совместной и раздельной механоактивации смеси диоксида циркония с карбонатом кальция на синтез цирконата кальция при спекании. Получены экспериментальные данные по степени образования цирконата кальция в системе  $ZrO_2$ - $CaCO_3$  с мольным соотношением компонентов 1:1 при 800, 850 и  $900^\circ C$  с применением предварительной механоактивации смеси. Проведен кинетический анализ данных по степени образования  $CaZrO_3$  с применением моделей Яндера и Журавлева-Лесохина-

Темпельмана. Исследовано влияние продолжительности механоактивации на константы скорости и энергию активации реакции образования цирконата кальция.

В работе показано, что механоактивация существенно увеличивает скорость взаимодействия  $ZrO_2$  с  $CaCO_3$ . Сравнение бадделеитового концентрата с синтетическим бадделеитом показывает, что реакционная способность первого при спекании с карбонатом кальция заметно ниже при одинаковых условиях, что, по-видимому, связано с большей стабильностью кристаллической решетки природного минерала.

Дальнейшие исследования будут направлены на поиск условий повышения выхода  $CaZrO_3$  с применением предварительной механоактивации, в частности, за счет введения в шихту добавок галогенидов щелочноземельных металлов, которые позволяют интенсифицировать процесс спекания.

Выражение благодарности.

Выражаю благодарность за помощь в работе сотрудникам ИХТРЭМС д.х.н. Калинкину Александру Михайловичу и к.т.н. Калинкиной Елене Владимировне.

Литература

1. Prasanth C.S., Padma K. H., Pazhani R., Sam S., Thomas J.K. // J. Alloys and Comp. 464, 306–309 (2008).
2. Воскобойников Н.Б., Скиба Г.С. // Журн. прикл. химии. 69, 723-730 (1994).

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОСАЖДЕНИЯ Fe(III) ИЗ РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ.**

**Больших А. О.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, bolshih@hotmail.com*

При истощении запасов богатых медно-никелевых руд и принятой компанией ГМК «Норильский никель» стратегией, увеличения почти в два раза производства никеля, восполнение дефицита сырья предполагается покрыть за счёт вовлечения в переработку обогащённых железом бедных вкрапленных руд.

В настоящее время ИМЕТом РАН по заказу Компании разрабатывается технология их гидрометаллургической переработки включая первичное атмосферное сернокислотное выщелачивание с получением концентратов содержащих суммарно до 14 – 15% масс меди и никеля и отвальных железистых кеков.

При требуемых технических показателях технологии извлечения в концентраты до 96 - 97% меди и никеля, а платиновых металлов до 100% их достижение во многом определяется эффективностью проводимой операции очистки растворов от железа с выводом последнего в кеки с низким содержанием в них серы.[1,2,3]

Для решения поставленной физико-химической задачи флотационный концентрат обогащения вкрапленной руды подвергался сернокислотному выщелачиванию (100 г/л  $H_2SO_4$ , Т/Ж – 1/5, t – 90°C), получаемые растворы содержащие, г/л: 16,8 Fe; 0,6 Ni; 2,87 Cu; 25 мг/л Co; 11,4 Mg; 0,37 Al; 9,8  $H_2SO_4$  использовались в качестве объекта исследования для физико-химического обоснования режимов и параметров окислительного автоклавного гидролитического осаждения из них железа.

Для режимно-параметрического обоснования организации процесса осаждения на модельных растворах, содержащих в присутствии железа цветные металлы проводились предварительные исследования по установлению макрокинетических закономерностей его протекания при температурах 120, 160 – 200°C и давлении кислорода ( $P_{O_2}$ ) 2 - 10 бар. Этими исследованиями установлено: степень гидролиза железа при температуре 200°C составляет 90-95%, а содержание железа в осадке 60 – 63% и серы ~ 1 %; снижение температуры приводит к увеличению содержания серы в осадке и уменьшению содержания железа; изменение давления кислорода в диапазоне исследованных его величин при температуре 200°C не приводит к изменению технологического качества получаемых растворов и железосодержащих осадков; присутствующие в исходном растворе цветные металлы не влияют на степень гидролиза железа и фазовый состав осадков и их потери с последними составляют 1,5% меди, ~ 0,5% никеля и 0,3% кобальта.

На основании полученных данных в автоклаве фирмы «Buchi AG» при заданных условиях:  $P_{O_2}$  – 10 бар,  $t$  – 200°C, числе оборотов мешалки – 1500 и продолжительности один час, проводилось осаждение железа из растворов полученных в результате выщелачивания флотационного концентрата обогащения вкрапленных руд. В результате проведенного автоклавного осаждения получен осадок состава, %: 44,5 Fe<sub>общ</sub>; 0,01 Ni; 0,098 Cu; 0,0025 Co; 4 Si; 4 Al; 0,275 Ca; 6,75 Mg и 1,8 S<sub>сульфат</sub>. По данным рентгенофазового анализа осадка железо в нём находится в виде гематита  $\alpha$  – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Извлечение металлов в осадок составило, % от исх.: 99,6 Fe; 0,6 Ni; 1,3 Cu; 3,7 Co; 65,4 Si; 71,6 Al; 28,1 Ca; 22,3 Mg. Кеки по своему составу являются отвальными. Растворы, в которых концентрируются цветные металлы являются оборотными. По мере накопления в этих растворах цветных металлов они могут быть переработаны известными методами их доизвлечения.

Результаты проведенных исследований будут переданы Компании для их практического технологического использования.

Автор выражает благодарность д.т.н. В. А. Брюквину за полезные советы при обсуждении изложенных вопросов.

#### Литература

1. Набойченко С.С., Шнеерсон Л.М., Калашникова М.И. и др. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Т. 2 Екатеринбург ВПО УГТУ – УПИ. 2008г.
2. Шнеерсон Я.М., Шпаер В.М. Клещев Д.Г. и др. Автоклавный синтез красных железистых оксидных пигментов из ферросульфатных растворов. В сб. Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта. Теория и практика с. 38 – 49. Труды АО «Институт Гипроникель» 2000г. М. Изд. Дом «Руда и Металлы»
3. Ruiz M., Zapata J., Padilla R., Hydrometallurgy. 89 P. 32 (2007)

## МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ И КОКСА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ

Витькина Г.Ю.

*Россия, Институт металлургии УрО РАН, 20procents@mail.ru*

Одним из наиболее эффективных путей технического прогресса в доменном производстве является улучшение физико-химических свойств шихтовых материалов и кокса, что позволяет без строительства новых доменных печей и обогатительных фабрик увеличить выплавку чугуна и уменьшить удельный расход кокса. В доменной плавке расходы на кокс составляют около 40 % затрат на получение чугуна. Поэтому существенное сокращение расхода кокса при минимизации общих энергозатрат должны рассматриваться как важная проблема при совершенствовании технологии доменной плавки [1].

Для изучения влияния на эффективность доменной плавки нами выбраны следующие показатели качества – восстановимость и «холодная» прочность агломерата и окатышей, показатель реакционной способности кокса.

Восстановимость сырья – важнейшая характеристика качества, которую необходимо учитывать при оценке потребительских свойств подготовленного железорудного сырья [2]. Под восстановимостью понимается способность железорудного материала с большей или меньшей скоростью отдавать кислород от оксидов железа газу-восстановителю (ГОСТ 17212-84). Ее роль возрастает по мере совершенствования доменного процесса и сокращения удельного расхода кокса.

С помощью балансовой логико-статистической модели [3] проведены расчеты для доменной печи №9 ОАО ММК и за основу взят базовый вариант работы печи за 2009 г.: производительность печи, т чугуна/сут – 4488; расход кокса, кг/т чугуна – 437,61. Рассчитаны варианты влияния изменения восстановимости и прочности на технико-экономические показатели доменной плавки.

Существует альтернатива между этими двумя металлургическими характеристиками железорудного сырья: если ставится вопрос о достижении максимальной производительности доменной печи, то этого можно добиться путем повышения величины «холодной» прочности железорудной шихты и, напротив, если существует необходимость в снижении расхода кокса, то в качестве приоритета будет стоять задача увеличения восстановимости шихты (при прочих равных условиях). Для получения оптимальных значений производительности печи и расхода кокса

рекомендуется применять железорудные материалы с показателями восстановимости и «холодной» прочности выше 80 % (рис. 1).

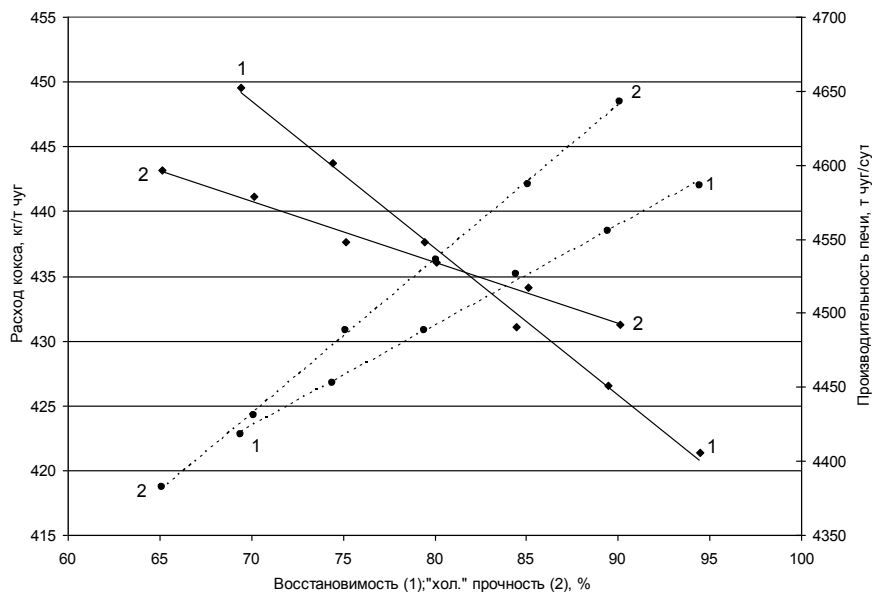


Рис. 1. Влияние восстановимости (1) и «холодной» прочности (2) на расход кокса (—), производительность печи (---)

Показатель реакционной способности кокса CRI (Coke Reactivity Index) характеризует интенсивность взаимодействия углерода кокса с диоксидом углерода в стандартных условиях испытания (ГОСТ Р 50921-2005). Окончательное значение реакционной способности формируется внутри печи при взаимодействии кокса с парами и пылью печной атмосферы шахты. Считается, что показатель реакционной способности кокса должен быть как можно ниже и обеспечивать минимальный расход углерода на газификацию по реакции Будуара [4].

Снижение реакционной способности способствует уменьшению степени развития реакций прямого восстановления железа, что, в свою очередь, позволяет снижать потребность в углероде кокса как теплоносителя и восстановителя. Главным аргументом против высокой реакционной способности кокса всегда был и остается приоритет прочностных свойств кокса, которые находятся в обратной зависимости от показателя CRI, поэтому этот показатель для эффективной работы доменных печей должен быть менее 30 %.

Для изучения и оптимизации доменного процесса по энергетическим и экономическим критериям необходимо использование математических моделей, в качестве исходной информации в которых берутся все важнейшие показатели качества железорудных материалов и кокса, в том числе ГОСТированные характеристики, сертификаты качества, а также определяемые экспериментальным путем кинетические характеристики загружаемых материалов.

Промышленные испытания новых видов сырья связаны с большими материальными и финансовыми затруднениями. Поэтому предлагается использовать следующую методику: лабораторные исследования на экспериментальных установках по определению качественных характеристик железорудного сырья (восстановимость, прочность) и кокса (реакционная способность); аналитическое исследование с помощью математических моделей (комплекс двумерных математических моделей, балансовая логико-статистическая модель, разработанные в Институте металлургии УрО РАН [3, 5–9]); опытно-промышленные и промышленные испытания.

Таким образом, с помощью балансовой логико-статистической модели доменного процесса показано влияние таких характеристик железорудного сырья, как восстановимость и «холодная» прочность, на эффективность доменного процесса. При расстановке приоритетов улучшения того или иного технико-экономического показателя доменного процесса следует учитывать, что наиболее оптимальные результаты производительности и расхода кокса можно достичь путем применения железорудного сырья с показателями восстановимости и «холодной» прочности выше 80 %.

За помощь и поддержку автор тезисов благодарит своего научного руководителя, д.т.н., проф. Дмитриева А.Н., и к.т.н. Чеснокова Ю.А.

#### Библиографический список

1. Качество железорудного сырья и кокса – резерв совершенствования технологии доменной плавки. Г.Ю. Аржадеева, А.Н. Дмитриев, З.Н. Пастухова, Ю.А. Чесноков / Сборник трудов Седьмой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 28–30 апреля 2009, Санкт-Петербург. С. 301–302.
2. Исследование влияния качественных характеристик железорудного сырья на показатели доменной плавки. Г.Ю. Аржадеева, А.Н. Дмитриев, Ю.А. Чесноков / Сборник трудов Девятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 22–23 апреля 2010, Санкт-Петербург. Т. 4. С. 175–176.
3. Ченцов А.В., Чесноков Ю.А., Шаврин С.В. Балансовая логико-статистическая модель доменного процесса. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 164 с.
4. Можаренко Н.М. и др. Опытнo-промышленные испытания кокса, полученного по новым технологиям / Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Сборник науч. трудов. № 16. – Украина, 2008. – С. 187–195.
5. Прогнозирование показателей плавки с помощью кинетико-математической модели доменного процесса / Ченцов А.В., Абрамов С.Д., Алексеев Л.Ф., Шаврин С.В. // Восстановление, теплообмен и гидродинамика в доменном процессе. Ч.2. Труды Института металлургии УНЦ АН СССР. Вып.26. Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР, 1972. С.4-24.
6. Дмитриев А.Н., Шумаков Н.С., Леонтьев Л.И., Онорин О.П. Основы теории и технологии доменной плавки. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 547 С.
7. Математические модели и их применение для решения практических задач доменной плавки. А.Н. Дмитриев, Ю.А. Чесноков, Г.Ю. Аржадеева // Сталь. 2010. № 4. С. 18.
8. Mathematical Model of Forecasting the Coke Quality Indicators. A.N. Dmitriev, Y.A. Chesnokov, G.Yu. Arzhadeeva / Trans Tech Publications, Switzerland // Defect and Diffusion Forum, Vols. 297-301 (2010), pp. 1290-1294.
9. Mathematical model of forecasting the iron ore materials quality indicators. A.N. Dmitriev, Yu.A. Chesnokov, G.Yu. Arzhadeeva / The 6th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids – DSL-2010, 5-7 July, Paris, France. PP. 52–53.

#### АЗОТНОКИСЛОТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕРПЕНТИНИТА

**Габдуллин А.Н.**

*Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
gan1105@mail.ru*

Серпентинит – отход асбестообогащительной промышленности, миллионы тонн которого ежегодно отправляются в отвалы и представляют экологическую опасность, загрязняя воздушную и водную среду, почву, занимая огромные площади. Состав серпентинита Баженовского месторождения представлен в таблице 1. Очевидно, что данный материал является перспективным сырьем для получения таких ценных продуктов как оксид магния, высокодисперсный кремнезем. Оксид магния находит широкое применение в металлургии магния и его сплавов, производстве трансформаторной стали, строительных материалов, полимеров, химреактивов, в фармакологии и т.д. На отечественном рынке существует дефицит чистого оксида магния, значительная часть которого приобретает у зарубежных производителей. Высокодисперсный кремнезем применяется в качестве наполнителей резины и полимеров, красок, в производстве строительных материалов и т.д. Кроме того можно получить железосодержащий продукт, пригодный для выплавки легированной стали.



Таблица 1 – Химический состав сырья

Определяемый оксид элемента	Содержание, % масс.
SiO <sub>2</sub>	42
MgO	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9
FeO	1,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28
NiO	0,23
MnO	0,25
CaO	1,95
прочие, в т.ч. п.п.п.	8,39

Рентгенофазовый анализ показал присутствие силикатов: минералов группы серпентина (лизардита, антигорита, хризотила) с одинаковой формулой Mg<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub>, нимита (Ni,Mg,Al)<sub>6</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>, анортита CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, флогопита K<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>(Si<sub>0,75</sub>Al<sub>0,25</sub>)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>1,8</sub>F<sub>2,2</sub>, форстерита Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, шабазита Ca<sub>1,85</sub>(Al<sub>3,7</sub>Si<sub>8,3</sub>O<sub>24</sub>), бемента Mn<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>6</sub>, диопсида (Ca<sub>0,959</sub>Ti<sub>0,041</sub>)(Mg<sub>0,987</sub>Al<sub>0,013</sub>)(Si<sub>1,905</sub>Al<sub>0,095</sub>O<sub>6</sub>), цеолита Ca<sub>5,6</sub>Al<sub>12,3</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>. Все обнаруженные силикаты (кроме диопсида) растворяются в кислотах с выделением кремнеземистого остатка [1]. Содержатся также магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, шпинели, содержащие хром и марганец.

Азотнокислотная технология переработки серпентинита предполагает следующие процессы:

- выщелачивание измельченного серпентинита 40%-м раствором азотной кислоты в течении 3 часов при температуре 100–110 °С с перемешиванием;
- разделение раствора нитратов магния и других металлов от кремнеземистого остатка фильтрованием;
- магнитная сепарация кремнезема с выделением железо-хром-марганцевой шпинели. При этом получается чистый кремнезем с высокой удельной поверхностью;
- нейтрализация кислого нитратного раствора водной суспензией оксида магния до pH 8 и осаждение гидроксидов тяжелых металлов и алюминия;
- отделение осадка от чистого раствора нитрата магния фильтрованием. Гидроксиды тяжелых металлов и алюминия смешиваются с магнитной фракцией и могут быть использованы для получения легированной стали;
- выпаривание раствора и кристаллизация гексагидрата нитрата магния;
- термический гидролиз при 450 °С нитрата магния в атмосфере перегретого водяного пара с получением высокочистого оксида магния и нитрозных газов (HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), конденсация которых позволяет регенерировать азотную кислоту и вернуть на стадию выщелачивания.

Предлагаемая азотнокислотная технология переработки магниисиликатного сырья имеет следующие преимущества над другими проектами:

- меньшая агрессивность азотной кислоты по отношению к стальному оборудованию по сравнению с соляной и серной;
- замкнутость технологического цикла по выщелачивающему реагенту – кислоте и нейтрализующему – оксиду магния;
- безотходность и комплексность переработки.
- переработке могут подлежать как окисленные руды с высоким содержанием магния, так и отходы асбестообогащительного производства, представляющие экологическую опасность. Применение данной технологии возможно и для переработки других (не содержащих магний) материалов. Это видно из работ [2, 3].

В ходе исследовательской работы был получен высокочистый оксид магния, кремнезем с высокой удельной поверхностью, удовлетворяющий по ряду показателей требованиям предъявляемым к "белой саже" в ГОСТ [4] и железохроммарганцевая шпинель. Состав данных материалов представлен в таблице 2.

Значимость работы подтверждается патентом [5].

Таблица 2 – Состав полученных продуктов

Компонент	Оксид магния	Кремнезем ( $S_{уд}=138-148 \text{ м}^2/\text{г}$ )	Магнитная фракция
MgO	99,461	0,51	2,08
SiO <sub>2</sub>	0,183	89,92	29,40
NiO	–	–	0,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,36	61,10
CaO	0,356	0,18	0,29
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	1,67
MnO	–	–	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,32	0,59
Прочее и п.п.п.	–	8,71	4,12

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Калиниченко Ивану Ивановичу.

#### Список литературы

1. Вертушков Г.Н., Авдонин В.Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам: Справочник. М.: Недра, 1992. 489 с.
2. Калиниченко И.И., Габдуллин А.Н., Молодых А.С., Вайтнер В.В. Комплексные способы азотнокислотной технологии переработки некондиционного магний-, никель- и глиноземсодержащего сырья // Наука и технологии. XXIX Российская школа: тез. докл. Миасс: МСНТ, 2009. С. 116.
3. Пат. 2202516 RU С 01 F 7/24. Способ получения оксида алюминия / Калиниченко И.И., Вайтнер В.В., Березюк В.Г., Ващенко С.Д., Антониади В.Г., Томилов С.А., Матвеев В.Ф.: №2002111603; заявл. 29.04.2002; опубл. 29.04.2003. 4 с.
4. ГОСТ 18307–78. Сажа белая. Технические условия. М., 1998. 18
5. Пат. 2292300 RU С 01 F 5/02. Способ переработки серпентинита / Калиниченко И.И. (RU), Габдуллин А.Н. (RU): №2005122242/15; заявл. 13.07.2005; опубл. 27.01.2007. Бюл. № 3. 10 с.

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (IV) С РАСТВОРАМИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИМИ ЩАВЕЛЕВУЮ КИСЛОТУ

Годунов Е.Б.

Россия, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), gen225@mail.ru

Вопрос разработки рациональных технологий переработки обедненных руд, техногенных образований и отработанных марганецсодержащих химических источников тока с целью извлечения соединений марганца.

Проведены исследования кинетических закономерностей растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты различных концентраций, содержащих добавку щавелевой кислоты. Навески исследуемых оксидов 0,001 моль вводили в термостатируемый реакционный сосуд, содержащий 1,000±0,005 л водного раствора серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с добавками щавелевой кислоты (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) при перемешивании в режиме «свободного витания частиц».

Суммарную концентрацию ионов Mn<sup>2+</sup> в пробе определяли фотоколориметрическим методом при помощи формальдоксима [1, 2].

Долю растворенного оксида марганца рассчитывали по формуле:  $\alpha = D_t/D_\infty$ , где  $D_t$  и  $D_\infty$  – оптическая плотность раствора фильтрата пробы в момент времени  $t$  и  $t_\infty$  (при полном растворении).

Кинетические закономерности определялись из кривых, представленных в координатах  $\alpha - t$ .

Расчет скорости в случае полного растворения проводили по уравнениям [3, 4] для оксидов марганца (MnO и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):

$$1 - (1 - \alpha)^d = \frac{Wt}{r_0}, \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = dW(1 - \alpha)^{d-1}, \quad (2)$$

где  $W$  – удельная скорость растворения,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $\alpha$  – доля растворенного вещества, дол. ед.;  $r_0$  – исходный радиус частиц, равный  $\approx 50$  мкм;  $d$  – фрактальная размерность растворяющегося пространства ( $d = 1$  – линия,  $2$  – плоскость,  $3$  – сфера);  $t$  – продолжительность процесса растворения оксида, мин.

Результаты кинетических исследований представлены на рис. 1 в координатах  $\lg(W)$  от  $\lg(C)$ .

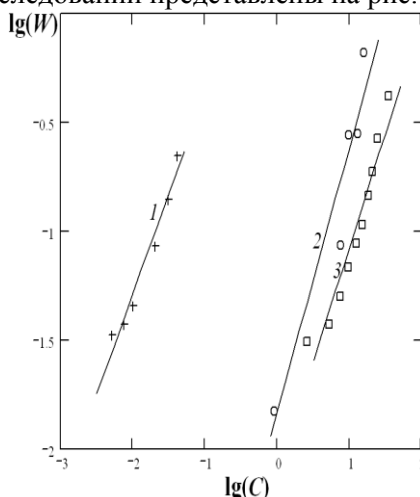
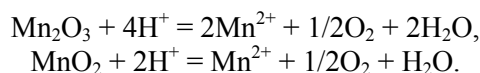


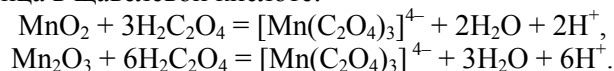
Рис. 1. Зависимость логарифма удельной скорости растворения оксида марганца ( $\lg(W)$ ) от логарифма концентрации серной кислоты ( $\lg(C)$ ) для различных оксидов марганца: с добавками щавелевой кислоты  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (1), без добавок щавелевой кислоты  $\text{MnO}$  (2),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (3).

Порядок по ионам водорода в растворах высоких концентраций составил  $+0,5$ ; а эффективные энергии активации  $E_a(\text{Mn}_2\text{O}_3) = 86 \pm 2$  кДж·моль $^{-1}$  и  $E_a(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 80 \pm 2$  кДж·моль $^{-1}$ .

При высоких концентрациях серной кислоты происходит полное растворение, которые описываются уравнениями:



В присутствии щавелевой кислоты порядок по оксалат-ионам  $\text{Ox}^{2-}$  составляет  $1,0$ , эффективная энергия активации  $E_a(\text{MnO}_2) = 120 \pm 2$  кДж·моль $^{-1}$ , скорость растворения от концентрации щавелевой кислоты проходит через максимум, который проходит через 2,3. Предложена схема механизма растворения оксидов марганца в щавелевой кислоте:



**Вывод.** Найдены оптимальные условия растворения оксидов марганца (IV) в кислых средах в присутствии оксалат-ионов. Использование щавелевой кислоты позволяет значительно уменьшить концентрацию серной кислоты, что упрощает процесс переработки руд, содержащих оксид марганца.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (контракты № 14.740.11.1095, № 16.740.11.0679) и аналитической ведомственной целевой программы (заявка № 352582011).

#### Литература

1. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 712 с.
2. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
3. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
4. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 264 с.

Автор выражает особую благодарность соавторам: научному руководителю проф., д.х.н. Горичеву И.Г. и научным консультантам: проф., д.т.н. Лайнеру Ю.А. и доц., к.х.н. Артамоновой И.В. за помощь в выполнении работы.

## **ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ТИТАНОМАГNETИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА И ТИТАНОВАНАДИЕВОГО ШЛАКА**

**Гончаров К.В.**

*Россия, ИМЕТ РАН, goncharov-imet@mail.ru*

На сегодняшний день титаномагнетиты являются основным сырьем для извлечения ванадия. При переработке такого сырья традиционными методами приходится сталкиваться с рядом сложностей. Переработка титаномагнетитов по коксодоменной схеме с последовательным получением ванадиевого чугуна и конвертерного ванадиевого шлака значительно затрудняется при использовании концентратов с повышенным содержанием  $TiO_2$  (более 4%) и отличается высокими потерями ванадия на каждой стадии производства. Применение метода электроплавки, даже несмотря на предварительную металлизацию титаномагнетитового концентрата, связано с высокими энергетическими затратами из-за большого выхода титансодержащего шлака.

В связи с этим, ИМЕТ РАН совместно с компанией «Петропавловск-черная металлургия» («Ариком») проводили исследования и разработку нового направления комплексной переработки титаномагнетитов [1,2,3]. Суть этого направления заключается в высокотемпературном обжиге рудно-угольных окатышей титаномагнетитового концентрата в современной печи с вращающимся подом для получения гранулированного железа (чугуна) и комплексного титанованадиевого шлака, содержащего до 4-8%  $V_2O_5$  и 30-50%  $TiO_2$ . По сравнению с доменным производством, помимо возможности использования титаномагнетитового концентрата с содержанием  $TiO_2$  более 4%, в предлагаемой технологии ниже требования к качеству угля - зольность до 15% и содержание серы менее 0,3%. Установлено, что в качестве восстановителя можно использовать не только кокс, но и уголь, полученный в результате полукоксования. Полученный металлический продукт можно перерабатывать в электропечах или кислородных конвертерах с получением качественной стали, а из титанового шлака после гидрометаллургической переработки получают товарный пентаоксид ванадия и синтетический рутил.

Исследования проводились на примере титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения (Амурская область). Определены основные параметры металлизации окатышей титаномагнетитового концентрата с твердым восстановителем и флюсовыми добавками  $CaCO_3$  с получением металлических гранул и ванадийсодержащего шлака. Установлены закономерности распределения ванадия между металлической и шлаковой фазами и параметры окислительного обжига шлака с извлечением ванадия.

В результате проведенной работы показана возможность концентрирования более 90-95% ванадия в шлаковой фазе при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата. Проведение окислительного обжига шлака в области температур 1050-1150°C и последующее выщелачивание продукта обжига в слабокислой среде при pH – 2,5-3,0 позволяют достигнуть степени извлечения ванадия 90% и выше. При этом сквозное извлечение ванадия из концентрата составляет 80-85%, т.е. в среднем в 1,5 раза больше в сравнении с существующими производствами.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Садыхову Г.Б., а также Гончаренко Т.В. и Олюнину Т.В. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

### Список литературы

1. Патент РФ № 2399680. Способ металлизации титаномагнетитовых концентратов с получением железных гранул и титанованадиевого шлака / Макаров Ю.В., Садыхов Г.Б., Самойлова Г.Г., Мизин В.Г. Оpubл.: 20.09.2010 г., Бюл. № 26.
2. Патент РФ № 2365649. Способ извлечения ванадия из титанованадиевых шлаков./ Макаров Ю.В., Садыхов Г.Б., Самойлова Г.Г., Мизин В.Г. Оpubл.: 30.04.2008 г., Бюл. № 24.
3. Резниченко В.А., Садыхов Г.Б., Карязин И.А. Титаномагнетиты – сырье для новой модели производства. //Металлы, 1997, № 6, с.3-7.

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОПЕЧНЫХ ШЛАМОВ**

**Грудинский П.И.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), GruPaul@yandex.ru*

Россия является одним из основных производителей цинка в мире. В качестве сырья для производства в нашей стране используются естественные полиметаллические сульфидные руды, содержание цинка в которых находится, как правило, в пределах 1-4%. Вместе с тем, металлургическая промышленность производит в значительных количествах цинксодержащие отходы, зачастую значительно превышающие указанные пределы.

Среди цинксодержащих техногенных металлургических отходов наибольшее количество цинка содержат шламы электропечей (8-20%). Опыт показывает, что в электросталеплавильном производстве таких шламов образуется 15-20 кг/т. стали. Таким образом, ежегодно в мире получают 5,4 млн. тонн пыли ЭДП. Присутствие цинка в пыли является препятствием для их утилизации традиционным способом через агломерацию и доменную плавку. Вовлечение в рециклинг этих отходов позволит увеличить ресурсную базу цинковой и металлургической промышленности. В России до последнего времени электропечные шламы не подвергались утилизации. Происходило накопление их на полигонах, что ухудшало экологическую обстановку в местах расположения предприятий.

Основным способом переработки цинксодержащих электросталеплавильных шламов является вельц-процесс. Для промышленной переработки пыли электросталеплавильного производства завода «Северсталь» была использована двухстадийная схема переработки. Первая стадия – вельцевание пыли ЭДП с получением железосодержащего клинкера и первичной вельц-окси. Вторая стадия - прокатка первичной вельц-окси в вельц-печи с образованием двух сырьевых продуктов для производства цинка (прокалённой вельц-окси) и свинца (вторичного возгона). Был изучен элементный и фазовый состав, удельные поверхности и средний размер частиц всех полученных продуктов. Используемая технология переработки цинксодержащей пыли электродуговой плавки позволила реализовать комплексный подход к проблеме утилизации отходов металлургического производства.

Выражаю благодарность зав. лаб. №3, к.т.н. Дюбанову В.Г. и к.ф.-м.н. Корнееву В.П. за помощь при выполнении данной работы.

## **К ВОПРОСУ АВТОКЛАВНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ**

**Заблоцкая Ю.В.**

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

Нефтеносные кремнисто-титановые песчаники Ярегского месторождения представляют собой весьма оригинальное рудное сырье. Лейкоксеновые концентраты, полученные при обогащении руд, отличаются повышенным содержанием кремнезема (до 40-45% SiO<sub>2</sub>). Содержание TiO<sub>2</sub> в концентрате колеблется в пределах 45–50%. В концентратах около половины кремнезема представлено тонкодисперсным кварцем, сросшимся с рутилом внутри зерен лейкоксена, а остальная часть - отдельными зернами кварца.

В ИМЕТ РАН проводятся исследования по разработке процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата с получением синтетического рутила и синтетического волластонита. Обескремнивание осуществляют в две стадии. На первой стадии концентрат подвергают магнетизирующему обжигу, затем электромагнитной сепарации с целью удаления свободных зерен кварца. Обогащенный концентрат содержит (%): 63,0-66,5 TiO<sub>2</sub>; 28-30 SiO<sub>2</sub>; 2,4-3,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,3-2,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. компоненты. Во второй стадии удаление остаточного кремнезема из полученного кремнисто-титанового концентрата (в зависимости от условий магнетизирующего обжига) осуществляют химическими методами: выщелачиванием концентрата проводят или растворами NaOH при атмосферном давлении, или известковым молоком при высоких температурах (200-220°C) в автоклаве в присутствии «катализатора».

В случае использования известкового молока кремнисто-титановый концентрат поступает на выщелачивание с крупностью -0,315 мм и более, без дополнительного измельчения, что обеспечивает более полное разделение продуктов реакции. Автоклавное выщелачивание концентрата протекает с

участием и получением твердых фаз. Продукты выщелачивания образуют густую пульпу. Выделение в результате связывания  $\text{SiO}_2$  с  $\text{CaO}$  метасиликата кальция происходит в основном на поверхности частиц концентрата. Совокупность этих факторов может отрицательно отражаться на кинетических параметрах процесса. В связи с этим, нами были изучены влияние крупности частиц концентрата на полноту обескремнивания его в условиях автоклавного выщелачивания известковым молоком.

Для исследований был использован кремнисто-титановый концентрат, содержащий 66,7%  $\text{TiO}_2$ , 27,7  $\text{SiO}_2$ ; 2,4  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1,3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Концентрат имел следующий гранулометрический состав (мм): -1,0+0,63 (1,5%) ; -0,63+0,315 (34,4%); -0,315+0,2 (41,2%); -0,2 (22,9%). Автоклавное выщелачивание концентрата известковым молоком проводили при температуре 220°C и продолжительности 2-3 часа. После окончания процесса очищенный от кремния титановый концентрат (рутильный продукт) освобождали от метасиликата кальция, сушили при 100°C и разделяли на фракции по крупности. По содержанию  $\text{SiO}_2$  в отдельных фракциях оценивали влияние крупности частиц на полноту обескремнивания концентрата.

При этом было показано, что при выщелачивании кремнисто-титанового концентрата в течение 2 часов высокая степень обескремнивания обеспечивается во фракции с крупностью -0,315 мм. Содержание  $\text{SiO}_2$  в указанной фракции находится в пределах 2,2-2,5%. Полнота обескремнивания фракции крупностью -0,63+0,315мм достигается при продолжительности выщелачивания 3 часа. В этом случае содержание  $\text{SiO}_2$  во фракции -1,0+0,63мм составляет около 4,0-4,5%. На основе полученных результатов необходимо отметить, что для достижения высоких показателей обескремнивания при подготовке рудного сырья целесообразно измельчать его до крупности -0,315 мм. Это позволит в условиях автоклавного выщелачивания кремнисто-титанового концентрата известковым молоком при умеренных параметрах процесса достичь высокой степени обескремнивания (до 97%) с получением богатого по титану продукта. При этом остаточное содержание  $\text{SiO}_2$  в конечном продукте составляет 2,2-2,5%, содержание  $\text{TiO}_2$  достигает 92-93%. Полученный продукт - синтетический рутил является качественным сырьем для производства металлического титана и пигментного  $\text{TiO}_2$  хлорным способом.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении данной работы своему научному руководителю Садыхову Г.Б.

## **ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ КРАСНОГО ШЛАМА ПОСЛЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА**

**Зиновеев Д.В.**

*Россия, Учреждение Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ZinoveevIMET@yandex.ru*

Содержание в красных шламах от 30 до 50 % железа позволяет рассматривать их как потенциальное сырье для черной металлургии. В настоящее время предложено множество способов их переработки, но ни один из них не получил широкого распространения.

Наиболее перспективной с практической точки зрения, является разработка технологии, позволяющей максимально комплексно утилизировать техногенные отходы. Наличие в составе красных шламов оксидов железа, алюминия и кремния позволяет получать путем жидкофазного восстановления чугуна и шлака. Полученный шлак (после корректировки состава) можно использовать в качестве добавки при производстве цемента.

Разрабатываемая нами технология предлагает на первом этапе предварительное восстановление красного шлама с последующим жидкофазным разделением. С целью изучения процессов восстановления при температурах 800-900 °С проводили обжиг образцов красного шлама с твердым восстановителем. Полученные после восстановительного обжига образцы исследовали мессбауровским и химическими методами. Анализ результатов эксперимента показал, что после восстановительного обжига возрастает количества гематита практически до 96%, происходит дальнейшее (по сравнению со спектром исходного шлама) уменьшение величины магнитного поля и уширение линий, что указывает на дальнейшее уменьшение размера частиц и, возможно, на начинающуюся при восстановительном обжиге перестройку структуры гематита в сторону магнетита и магнетита.

**Выводы** Полученные результаты позволяют уточнить механизм восстановления железосодержащих фаз красного шлама с целью разработки оптимальных режимов предварительного восстановления.

Выражаю благодарность зав. лаб. №3, к.т.н. Дюбанову В.Г. и к.ф.-м.н. Корнееву В.П. за помощь при выполнении данной работы.

## ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫЙ СИНТЕЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ РЕНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ СВОЙСТВ

Качалкина Л.И.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, lidia.kim@mail.ru*

Рениевая кислота является альтернативным прекурсором стандартному на основе  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . В развитии ранее проведенных исследований в ИМЕТ РАН [1] с использованием электродиализного процесса показана возможность получения достаточно концентрированных растворов  $\text{HReO}_4$ , содержащих до 65% (100 – 1200 г/л)  $\text{HReO}_4$ . Изучены физико-химические характеристики полученных водных растворов  $\text{HReO}_4$  с применением различных методов исследования (рефрактометрия, гравиметрия, криоскопия). Показано, что в данной системе не протекают процессы полимеризации или комплексообразования, а молекула  $\text{HReO}_4$  в водном растворе образует соответствующие ионные пары типа  $[\text{H}^+][\text{ReO}_4^-]$ .

**Введение.** Высокая, практически неограниченная растворимость  $\text{HReO}_4$  в воде делает ее перспективным прекурсором, альтернативным известному перренату аммония [1]. Данное обстоятельство позволяет не только повысить прямое извлечение Re в товарную продукцию, но и улучшить пропитку рениевых катализаторов, а также оптимизировать режимы синтеза различных соединений Re.

$\text{HReO}_4$  может быть получена растворением металлического Re в минеральных кислотах ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Другие методы синтеза  $\text{HReO}_4$  основаны на экстракционно-сорбционных, электрохимических и электродиализных процессах [2,3]. Наиболее эффективным из них является электродиализный процесс, позволяющий получать растворы  $\text{HReO}_4$  практически любой концентрации без дальнейшей упарки [1].

С учетом вышеизложенного, данная работа посвящена анализу полученных экспериментальных данных по синтезу  $\text{HReO}_4$  и исследованию ее некоторых свойств.

**Методика исследований.** Электродиализный синтез  $\text{HReO}_4$  проводился в 3-х камерном аппарате специальной конструкции, описанном в работе [1]. На начальном этапе электродиализного синтеза в катодную камеру заливали 10% раствор KOH, а в анодную – раствор  $\text{HReO}_4$ , с начальной концентрацией кислоты 100 г/л. В среднюю камеру с дистиллированной водой периодически загружали порошок перрената калия. По результатам эксперимента был определен оптимальный режим электродиализного синтеза концентрированных растворов  $\text{HReO}_4$ : сила тока 1,5-2 А, напряжение 30-50 В, температура в анодной камере < 25°C, температура в средней камере 40-50°C. С применением электродиализного синтеза впервые получены концентрированные растворы  $\text{HReO}_4$ , содержащие до 65% (1200 г/л)  $\text{HReO}_4$ . Плотность данного раствора составила 1,95 г/см<sup>3</sup>.

Физико-химические характеристики раствора  $\text{HReO}_4$  различной концентрации изучены рефрактометрией и гравиметрией. Полученные данные представлены графически на рис. 1 и 2.

Также были выполнены исследования с применением криоскопии. Данный метод позволяет по изменению температуры замерзания исследуемого раствора электролита оценить изотонический коэффициент Ван-Гоффа и степень диссоциации электролита (Рис.3).



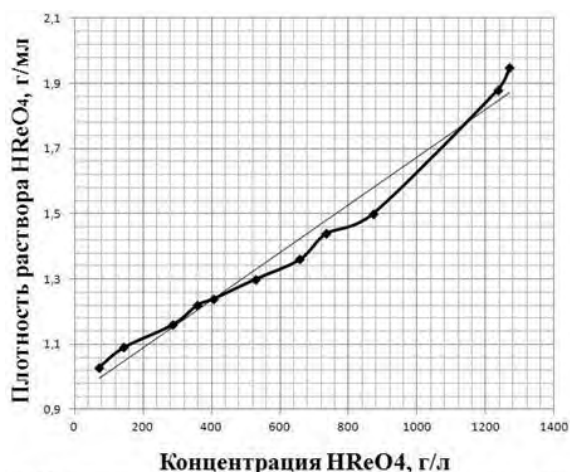


Рис.1. Зависимость плотности раствора ренийевой кислоты от концентрации ренийевой кислоты

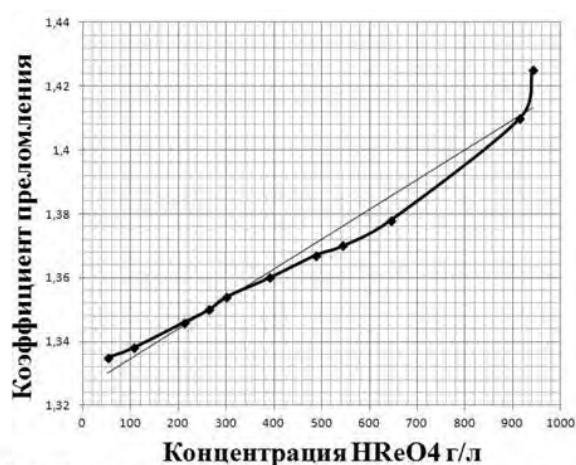


Рис.2. Зависимость коэффициента преломления раствора ренийевой кислоты от концентрации ренийевой кислоты

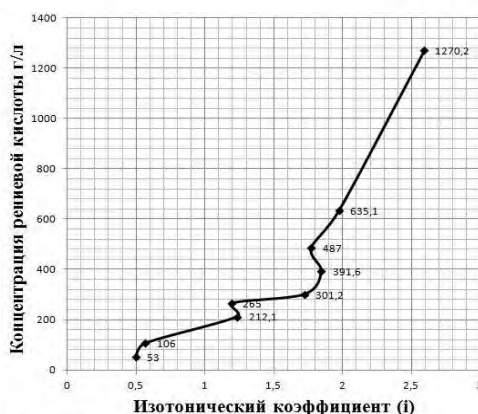


Рис.3. Влияние концентрации ренийевой кислоты на изотонический коэффициент.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Влияние концентрации  $\text{HReO}_4$  на физико-химические свойства растворов (коэффициент преломления, плотность) показаны на рис.1,2. Из этих графиков видно, что полученные зависимости носят, в основном, прямолинейный характер, что свидетельствует об отсутствии влияния на данную систему процессов комплексообразования или полимеризации. Проведенные криоскопические исследования (рис.3) позволили рассчитать изотонический коэффициент и степень диссоциации. Согласно имеющимся теоретическим положениям [4], если численные значения изотонического коэффициента  $i > 1$ , то это свидетельствует о доминировании в растворе процессов диссоциации или ионизации.

Проведенные криоскопические исследования показали, что изотонический коэффициент при концентрации более 100 г/л  $\text{HReO}_4$  имеет значения больше единицы (рис.3). Это свидетельствует об отсутствии каких-либо значимых эффектов полимеризации в растворах  $\text{HReO}_4$ , являющейся сильной минеральной кислотой [5,6]. При этом степень диссоциации  $\text{HReO}_4$  в растворе планомерно повышается с ростом ее концентрации в растворе, что согласуется с теоретическими представлениями о поведении сильных электролитов, разработанных Хюккелем [4]. Согласно этой теории, подвижность ионов или групп ионов в растворах сильных электролитов ограничивается образованием соответствующих сольватных оболочек. Для  $\text{HReO}_4$  данные ионные пары могут быть представлены в следующем виде:  $[\text{H}^+][\text{ReO}_4^-]$ .

#### Выводы

1. С применением электродиализного процесса синтезированы концентрированные растворы  $\text{HReO}_4$ , содержащие до 65%  $\text{HReO}_4$ . Синтез проводился в электродиализной ячейке специальной конструкции. В качестве прекурсора использовался  $\text{KReO}_4$ .

2. Определены оптимальные условия для проведения электродиализного синтеза концентрированных растворов  $\text{HReO}_4$ : сила тока 1,5-2 А, напряжение 30-50 В, температура в анодной камере  $< 25^\circ\text{C}$ , температура в средней камере  $40-50^\circ\text{C}$ .

3. С применением различных методов исследования (рефрактометрия, гравиметрия, криоскопия) изучены физико-химические характеристики водных растворов  $\text{HReO}_4$ , содержащих до 65% (100 – 1200 г/л)  $\text{HReO}_4$ .

4. Проведенные криоскопические исследования позволили рассчитать изотонический коэффициент и степень диссоциации. Установлено, что в данной системе отсутствуют процессы, связанные с полимеризацией и комплексообразованием. Предположено, что молекулы  $\text{HReO}_4$  в водном растворе образуют соответствующие ионные пары типа  $[\text{H}^+][\text{ReO}_4^-]$ .

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Паланту А.А.

Список литературы

1. Получение концентрированных растворов ренийевой кислоты электродиализом / Палант А.А., Брюквин В.А., Левин А.М. и др. // Цв. металлы, 2010, № 11, С.62-64.
2. Synthesis of perrenic acid using ion exchang method / Leszczynska-Sejda K., Benke G., Chmielarz A. at all // Hydrometallurgy, 2007, 89, p. 289-296.
3. Synthesis of perrenic acid using solvent extraction / Leszczynska-Sejda K., Benke G. Krompic S. at all. / Hydrometallurgy, 2009, 95, p. 325-332.
4. Основы физической химии / Еремин В.В., Каргов С.И., Успенский И.А. и др. // М.: изд-во Экзамен, 2005, 480 с.
5. Металлургия рения / Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарёв А.М. // М.: Наука, 2007, 298 с.
6. Электродиализ в технологии редких и радиоактивных элементов / Трошкина И.Д., Майборода А.Б., Чекмарёв А.М. // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010, 62 с.

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО УРОВНЯ РАЗВИТИЯ ТИКСОТЕХНОЛОГИЙ В СТРАНАХ ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЫ И РОССИИ**

**Койдан И.М.**

*Россия, ОАО АХК "ВНИИМЕТМАШ" им. А. И. Целикова, kim0886@mail.ru*

Основным отличием современных технологий обработки металла в твёрдожидком состоянии от традиционных методов горячей объёмной штамповки или литья под давлением является нехарактерное для классических технологий состояние материала заготовки перед деформированием. Деформируемый металл представляет собой твёрдожидкую суспензию, где глобулярные зёрна первично кристаллизирующейся альфа-фазы равномерно распределены в эвтектической матрице с более низкой температурой плавления. Такая заготовка при определённых условиях обладает свойствами тиксотропности - аномально резкое снижение вязкости металлической суспензии со значительным снижением сопротивлению сдвиговым деформациям под воздействие деформирующей силы. Заготовка, приобретая свойства жидкости, легко и быстро затекает в формообразующие полости штампа при незначительной силе деформирования. Характерным признаком тиксоформования является обеспечение в изделии высоких механических свойств за счет получения мелкозернистой глобулярной однородной микроструктуры. Особенно резко возрастает пластичность и вязкость, что в совокупности имеет решающее значение для деталей со сложной геометрией, испытывающих высокие нагрузки.

Интерес к технологиям твёрдожидкого формирования постоянно возрастает, появляются новые области её применения, расширяется номенклатура используемых материалов. С развитием возможности штамповки тугоплавких сплавов в твёрдожидком состоянии большой потенциал применения тиксотехнологий сосредоточился в медицинской технике, а именно в области протезирования и изготовления имплантов.

Особое внимание к тиксотехнологиям отводят в странах Западной Европы, где исследовательские работы сконцентрированы во многих высших учебных заведениях и научно-исследовательских институтах.

В России исследования технологии твёрдожидкого деформирования сосредоточены в МГТУ им. Н.Э.Баумана на кафедрах «Технологии обработки металлов давлением» факультета «Машиностроительные технологии» под руководством проф. Бочарова Ю.А., «Ракетно-космические композитные конструкции» факультета «Специальное машиностроение» под руководством проф. Семёнова Б.И, в ВНИИМЕТМАШ им. А. И. Целикова под руководством зав. отделом прессовых машин Белоусова И.Я. Основные результаты достигнуты в области теоретических исследований, исследования структуры и свойств тиксоштампованного металла, параметров технологического процесса и их влияния на свойства и качество готовой поковки. Отработана схема получения заготовок

с глобулярной структурой по средствам применения наклонного охлаждаемого жёлоба. На базе такой схемы в ВНИИМЕТМАШ им. А. И. Целикова создана экспериментальная установка.

В ВНИИМЕТМАШ им. А. И. Целикова совместно с МГТУ им. Н.Э.Баумана проведены научно-исследовательские работы, на основании которых предложены технологии изготовления ступиц тормозных дисков автомобиля и корпусов букс для вагонов метрополитена.

Однако следует отметить, что на данный момент все практические исследования ограничиваются применением алюминиевых литейных и деформируемых сплавов.

В странах Западной Европы в области тиксотехнологий достигнут глубокий уровень понимания физики процесса деформирования в твёрдожидком состоянии, влияния различных технологических параметров на ход процесса деформирования, итоговое качество поковки. Регулярно проводятся множество теоретических и экспериментальных исследований по изучению реологических свойств твёрдожидкого металла с глобулярной структурой, а также физических и механических свойств отштампованных деталей методами тиксоформирования. С успехом применяется широкая номенклатура сплавов, таких как алюминиевые (AlMgSi, AlSi7Mg), стальные (100Cr6 und X210CrW12), медные (CuZn40Al2) и титановые (TiAl6V4) сплавы. В Институте обработки давлением Штутгартского университета (Institut für Umformtechnik, Universität Stuttgart) совместно с компанией Becker & van Hüllen спроектирован и построен высокоскоростной гидравлический пресс для штамповки металла в твёрдожидком состоянии, отвечающий всем требованиям данной технологии. Достигнуты успехи в области высокоточного нагрева заготовки с глобулярной структурой, позволяющий деформировать сплав с температурным диапазоном штамповки  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Имеются разработки штамповой оснастки для тиксоштамповки деталей сложной геометрии, позволяющей обеспечивать неравномерное температурное поле по зеркалу штампа с возможностью последующего контролируемого охлаждения. С целью получения заготовок с глобулярной структурой широкое распространение получил метод гидродинамического перемешивания. Для решения задач моделирования течения твёрдожидких двухфазных сплавов применяется программный комплекс Flow-3D. Задаваемые в программе характеристики металла позволяют получать результаты моделирования, имеющие высокую степень соответствия с реальными экспериментами.

Выражение благодарности

к.т.н. Белоусову И.Я. зав. отделом прессовых машин ОАО АХК «ВНИИМЕТМАШ» им. А.И.Целикова;

д.т.н. Бочарову Ю.А. проф. кафедры «Технологии обработки металлов давлением» МГТУ им. Н.Э.Баумана.

## **ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЙ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ АМОРФИЗУЮЩИХСЯ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПОД ВЛИЯНИЕМ КИСЛОРОДА**

**Конашков В.В.**

*Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, vvk17@el.ru.*

Нанокристаллические материалы из сплавов на основе Fe, Co, Ni находят промышленное применение во все расширяющихся масштабах. Вследствие особой структуры эти материалы по ряду свойств и их сочетанию превосходят кристаллические образцы. Качественно их структура может быть описана как аморфная матрица с включениями кристаллов размером 10 - 100 нм.

Технология получения нанокристаллических материалов предполагает следующие этапы:

- выплавка сплава
- быстрая закалка из жидкого состояния
- отжиг полученного аморфного материала с целью получения кристаллов в аморфной матрице.

Известно, что при одинаковом химическом составе и аналогичной термообработке служебные характеристики практически любой металлопродукции могут существенно различаться. Температурно-временной режим плавки влияет на строение металлического расплава. Строение расплава влияет на характер кристаллизации и качество твердых образцов [1].

В случае рассматриваемых здесь нанокристаллических материалов, температурно-временная обработка расплава приобретает особое значение. Строение аморфной лены (полуфабриката предназначенного для последующего отжига) можно рассматривать как мгновенную «фотографию»

жидкости из которой эта лента получена. При этом структура ленты важна как сама по себе (будущая аморфная матрица), так и для успешного проведения отжига (необходимо обеспечить оптимальный размер кристаллов, распределение (разброс) их размеров, количество и равномерность их распределения по объему).

Объектом исследования были две серии образцов промышленного сплава марки ГМ-414. Это сплав на основе железа ( $\approx 95\text{мас.}\% \text{ Fe}$ ). Основными легирующими добавками являются бор и кремний. Кроме того, сплав содержит более 10 различных легирующих элементов формирующих его магнитные свойства.

Было отобрано две серии образцов:

- образцы плавки по стандартной технологии в вакуумной индукционной печи;
- образцы экспериментальной плавки в индукционной печи без использования вакуума на воздухе.

Температурно-временной режим плавки был одинаковым. В обоих случаях, на поверхности металла образовывалось небольшое количество шлака. Качество продукции из металла этих плавки оказалось сопоставимым, т.е. различия были сопоставимы с различиями в показателях качества разных плавки по стандартной технологии.

Основной метод исследования – крутильно-колебательный метод измерения кинематической вязкости. Использована уникальная методика регистрации крутильных колебаний, разработанная в нашем коллективе [2]. Погрешность измерений кинематической вязкости не превышает 3%, при этом в пределах одного эксперимента точность значительно выше. Эксперименты проводились в атмосфере гелия. Масса образцов составляла 25 г, диаметр 1,3 мм. Период колебаний подвесной системы вискозиметра  $\approx 4$  с. Точность поддержания температуры  $\pm 1$  °С.

Были экспериментально получены температурные зависимости вязкости для двух серий образцов. Абсолютные значения вязкости в обоих случаях оказались сопоставимы, однако у образцов выплавленных без использования вакуума они несколько выше. Политермы всех образцов имеют расхождение кривых нагрева и охлаждения, однако у образца выплавленного без вакуума раскрытие гистерезиса более значительное по сравнению с образцом выплавленным в вакууме.

Другая особенность политерм состоит в наличии на них аномальных участков. Имеют место существенные отклонения от теоретической экспоненциальной температурной зависимости. Эти отклонения проявляются в виде аномальных участков, между которыми зависимость вязкости хорошо описывается экспоненциальной убывающей кривой. Политермы нагрева образцов выплавленных без вакуума имеют два аномальных участка в диапазоне температур от 1200 до 1650 °С. Температуры аномалий 1330 и 1460 °С. У образцов выплавленных в вакууме имеется только одна аномалия при температуре 1370 °С.

Образцы, выплавленные по обычной и экспериментальной технологии, должны отличаться в первую очередь по содержанию газов, главным образом кислорода и азота. Это объясняет более высокие значения вязкости у образцов, выплавленных без вакуума, поскольку литературные данные свидетельствуют о повышении вязкости с увеличением содержания кислорода в чистом железе [3-4]. Аномалии на температурных зависимостях объяснимы в рамках квазихимической модели микронеоднородного строения металлических расплавов. Аномалии связаны с разрушением наиболее прочных атомных группировок образующих ближний порядок в расположении атомов. Существование таких микрогруппировок (кластеров) связано в первую очередь с неравноценностью взаимодействия разных атомов составляющих расплав. В нашем случае вероятнее всего центральными атомами образующими кластеры являются атомы основных легирующих элементов (В, Si), а у образцов выплавленных без вакуума, в дополнение к ним, появляется еще и кислород. Вероятнее всего именно с этим связано наличие двух аномалий на политермах образцов выплавленных без вакуума. Первая аномалия соответствует распаду кластеров на основе связей Fe-B и Fe-Si, тогда как вторая аномалия соответствует изменениям в упорядочении на основе связей Fe-O. Следует также отметить, что температура первой аномалии у образца выплавленного без вакуума ниже температуры единственной аномалии образца выплавленного по стандартной технологии. Объясняется это наличием двух конкурирующих типов упорядочения – на основе Fe-B, Fe-Si и на основе Fe-O. Наличие более сильного конкурирующего типа упорядочения Fe-O может облегчить распад микрогруппировок первого типа (Fe-B, Fe-Si), что и проявляется в снижении температуры аномалии.

Поскольку повышение вязкости способствует успешному проведению аморфизации расплавов, можно предположить, что отрицательное влияние кислорода оказалось скомпенсировано повышением вязкости и соответственно более полной аморфизации расплава.

#### Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Цепелеву Владимиру Степановичу за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых МК-95.2012.3.

#### Литература

1. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов. Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002, с. 214-228.
2. Автоматизированная установка для изучения кинематической вязкости высокотемпературных металлических расплавов / В.В. Конашков, В.С. Цепелев, В.В. Вьюхин, А.М. Поводатор // Приборы и техника эксперимента, 2011.-№2.- С. 149-150.
3. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В., Клименков Е.А., Базин Ю.А., Коваленко Л.В., Михайлов В.Б., Распопова Г.А. Жидкая сталь. М., «Металлургия», 1984.
4. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. М., «Металлургия», 1976.

### **НОВЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ТИТАНА И ПИГМЕНТНОГО $TiO_2$**

**Копьёв Д.Ю.**

*Россия, ИМЕТ РАН, [dimas1803@mail.ru](mailto:dimas1803@mail.ru)*

Россия располагает огромными запасами титанового сырья. Однако, в отличие от зарубежных источников титана, отечественные источники являются низкосортными, имеют сложный состав, в связи с чем их переработка затруднена. Около 40% утвержденных запасов титана сосредоточены в нефтеносных лейкоксеновых песчаниках Ярегского месторождения. Песчаники отличаются высоким содержанием титана (10-12%  $TiO_2$ ). Для обогащения песчаников разработан и предложен флотационный метод, применение которого позволяет получать лейкоксеновый концентрат, содержащий 45-50%  $TiO_2$  и 40%  $SiO_2$  в виде кварца. Около половины кварца в концентрате находится в виде свободных зерен, а другая половина в виде тонкого срастания с рутилом, что представляет наибольшие трудности для его дальнейшей переработки.

Начиная с 50-х годов XX века, проводились научно-исследовательские работы по переработке лейкоксенового концентрата в разных направлениях: сернокислотное разложение концентрата с получением пигментного  $TiO_2$ , получение богатых по титану продуктов путем спекания концентрата с содой или выщелачиванием его в автоклаве растворами едкого натра, непосредственное хлорирование концентрата и др.

Результатами этих исследований было показано, что при сернокислотном способе возникают серьезные трудности по подводу тепла в зону реакции. Щелочные способы, во-первых, требуют большого расхода дорогих реагентов и, во-вторых, не позволяют получить продукт необходимого качества. Использование хлорирования становится малоэффективным из-за высокого содержания в концентрате кварца. Из-за перечисленных существенных недостатков эти работы не вышли за рамки лабораторных исследований. Другие разработанные способы переработки лейкоксенового концентрата (разные способы карбидизации концентрата, электроплавка с получением титановых лигатур, фторирование концентрата) не направлены на решение проблемы освоения крупнейшего месторождения и могут быть использованы лишь в небольших масштабах.

В связи с актуальностью проблемы в последние годы в ИМЕТ РАН нами проводились исследования по разработке нового технологического процесса комплексной переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с получением искусственного рутила. В основе данной технологии лежат следующие операции: высокотемпературный магнетизирующий обжиг, электромагнитная сепарация, щелочное выщелачивание, регенерация щелочи с получением силиката кальция.

В процессе магнетизирующего обжига титансодержащие фазы приобретают ферромагнитные свойства и происходит активация кремнезема в зернах лейкоксена, благодаря фазовому переходу кварца в кристобалит. Для отделения титансодержащей фазы от зерен свободного кварца продукт обжига направляется на электромагнитную сепарацию. При этом содержание  $SiO_2$  в концентрате

снижается с 40-45 до 25-27%, а  $TiO_2$  увеличивается до 63-67%. Оставшаяся часть кремнезема представляет собой тонкие вкрапления в зернах лейкоксена и обладает высокой реакционной способностью. Это обстоятельство позволяет осуществить очистку концентрата от кремнезема щелочным выщелачиванием в более «мягких» условиях в сравнении с автоклавным выщелачиванием. Продукт выщелачивания после контрольной электромагнитной сепарации содержит 90-94%  $TiO_2$  и 2-3%  $SiO_2$ . Данный продукт, так называемый синтетический рутил, является высококачественным сырьем для получения металлического титана и пигментного  $TiO_2$  хлорным способом.

Раствор метасиликата натрия после выщелачивания подвергается обескремниванию известковым молоком с регенерацией щелочи и получением метасиликата кальция, из которого в дальнейшем получают синтетический волластонит. Волластонит является ценным многофункциональным материалом, применяется для изготовления бумаги, пигментов, керамики, пластмасс и отделочных материалов, а также как заменитель асбеста, талька, каолина, мела, двуокиси титана. В условиях разработанного процесса одновременное получение синтетического волластонита существенно снижает себестоимость синтетического рутила. Предложенная технологическая схема проста в аппаратурном оформлении и замкнута по основному реагенту – NaOH.

Автор выражает благодарность акад. Леонтьеву Л.И., д.т.н. Садыхову Г.Б. за руководство и помощь в проведении работы.

## **ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЕРРОСПЛАВОВ НА ПРОЦЕСС ИХ УСВОЕНИЯ ЖИДКИМ МЕТАЛЛОМ**

**Михеев А.М.**

*Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, catdog2004@yandex.ru.*

Эффективность раскисления расплава во многом зависит от физико-химических свойств ферросплава и его взаимодействия с жидким металлом. К основным физико-химическим характеристикам легирующего сплава относятся температура плавления, плотность, окисляемость, поверхностные свойства и теплофизические характеристики. Помимо хорошей раскислительной способности ферросплав должен обладать свойствами, способствующими его быстрому растворению в жидком металле и последующему с ним взаимодействию.

Оптимальная температура плавления ферросплава определяется температурой, которую имеет обрабатываемый металл, поскольку от этого зависит скорость плавления сплава [1]. Плотность ферросплавов оказывает влияние на их усвоение расплавом, а также на перенос растворённого вещества конвективными потоками. При отсутствии движения самого расплава за короткий промежуток времени кусок лёгкого ферросплава всплывает на поверхность и подвергается интенсивному окислению, а куски тяжёлых ферросплавов опускаются на дно ковша, что приводит к неравномерному их распределению в объёме расплава. Поэтому оптимальная плотность ферросплава должна быть близкой к плотности жидкого обрабатываемого металла.

На растворение ферросплавов в жидком металле важное влияние также оказывает тепловой эффект их взаимодействия друг с другом. Эффект этот должен приводить к минимальному охлаждению жидкой стали, а время плавления и растворения ферросплавов в обрабатываемом металле должно быть минимальным. Начальные размеры куска ферросплава имеют существенное значение: с увеличением начального радиуса куска общее время плавления возрастает приблизительно по линейной зависимости [2].

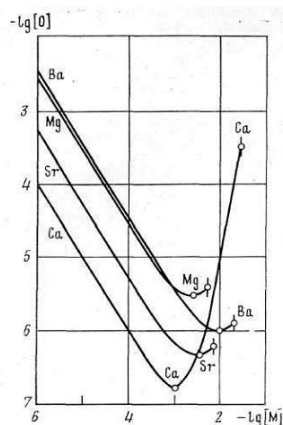


Рис. 1. Раскислительная способность ЩЗМ и их растворимость в железе при 1600°C

С точки зрения современного понимания влияния неметаллических включений на усталостные характеристики стали чрезвычайно важно свойство этих включений инициировать трещины. На усталостную долговечность стали существенно влияют деформируемость, критический размер, плотность и распределение включений [3]. При одинаковом размере значительное влияние на процессы зарождения и развития микротрещин оказывает форма неметаллических включений: наибольшее развитие эти процессы получают в случае включений, имеющих форму пластин и плен, а наименьшее – в случае глобулярных включений [4].

Одним из перспективных путей дальнейшего совершенствования технологии рафинирования стали является использование кальцийбариевых лигатур. Барий- и кальцийсодержащие ферросплавы относятся к категории легкоплавких. Минимальные концентрации кислорода в железе при раскислении магнием, стронцием и барием достигаются при их содержаниях близких к пределу растворимости, тогда как в случае кальция при содержании его на пределе растворимости концентрация кислорода выше минимально достижимой на три порядка (рис. 1) [5]. Из указанных элементов наиболее перспективным в качестве раскислителя является барий [6].

Помимо раскисления кальций и барий оказывают модифицирующее воздействие на расплав. Образующиеся при раскислении комплексные соединения системы Ca-Ba-Al-Si-O в широком диапазоне концентраций элементов обладают высокой термодинамической прочностью и находятся в расплаве в жидком состоянии, что благоприятствует их коалесценции. При обработке раскисленного алюмином расплава кальцийсодержащей порошковой проволокой скорость удаления включений возрастает, что подтверждается значительным снижением концентрации кислорода в расплаве [7]. Это обусловлено трансформацией включений в жидкие алюминаты кальция. При этом большая граничная поверхностная энергия способствует их обособлению, а глобулярная форма уменьшает отношение поверхности включений к их объёму, что, согласно уравнению Стокса, приводит к возрастанию скорости всплывания. Результатом модифицирующего эффекта кальция и бария является также измельчение дендритной структуры и повышение однородности состава [8].

К недостаткам кальцийсодержащих ферросплавов относится ограниченная растворимость кальция в железе и высокая упругость пара кальция. В этом отношении весьма эффективны добавки бария. Кальций и барий в жидком состоянии полностью растворяются друг в друге, при этом упругость пара сплава, содержащего равные части кальция и бария, ниже упругости паров каждого элемента в отдельности. Сплавы кальция с кремнием и алюминием, содержащие барий, существенно превосходят обычный силикокальций по влиянию на процесс изменения состава и морфологии неметаллических включений в стали, раскисленной алюмином [5]. Введение бария в сталь, раскисленную кальцием, способствует более равномерному распределению оксидных неметаллических включений в объёме стального слитка, уменьшению общего количества включений, а также снижению анизотропии пластических и вязких свойств стали, приводит к повышению её усталостных характеристик [9].

При использовании легирующих сплавов важно, чтобы они были максимально возможной чистоты. Очевидно, что такие примеси в ферросплавах, как газы и неметаллические включения, существенно ухудшают качество стали, в которую они переходят. Также в современных стандартах на ферросплавы нормируется содержание цветных металлов, так как по ходу плавки стали они практически не удаляются. На загрязнённость влияет средний размер куска ферросплава: чем он меньше, тем больше удельная поверхность и выше газонасыщенность. В этом отношении гранулирование ферросплавов позволяет отказаться от дробления и измельчения слитков и получать гранулы одного размера. При гранулировании, в отличие от дробления, образуется меньше пыли,



которая является пожароопасной [11]. В работе [12] описана технология получения микрокристаллических модификаторов, характеризующихся равномерным распределением фаз. Эффективность данных модификаторов подтверждена снижением удельного расхода модификаторов.

Стремление повысить эффективность использования ферросплавов стимулирует развитие технологий раскисления, легирования и модифицирования жидкой стали. Влияние физико-химических свойств вводимых в жидкий металл сплавов на степень усвоения последних хорошо изучено; разрабатываются новые способы их ввода в расплав. Тем не менее, влияние некоторых параметров на процесс растворения ферросплавов в жидком металле недостаточно освещено в литературе. Ведь на этот процесс влияют не только физические и химические свойства ферросплавов, но и условия их ввода в обрабатываемый металл, например, скорость подачи ферросплава в ковш, форма куска ферросплава, равномерность его распределения в объёме расплава. Исследование влияния данных параметров может дополнить существующие представления о растворении легирующих сплавов в жидком металле.

Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Дашевскому В.Я. за его помощь и поддержку.

Список литературы.

1. Жучков В.И., Ватолин Н.А., Завьялов А.Л. О температурах плавления ферросплавов // *Металлы*. 1982. №4. С. 45-46.
2. Жучков В.И., Носков А.С., Завьялов А.Л. Растворение ферросплавов в жидком металле. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 134 с.
3. Нархов А.В., Клыпин Б.А., Рей А. и др. Влияние неметаллических включений на механические свойства сталей. Обзор. информ. Сер. «Металловедение и термическая обработка». М.: Черметинформация. 1992. Вып.1. 22 с.
4. Волчок И.П., Шульте Ю.А., Паскаль Ю.И. и др. Взаимодействие дислокаций с неметаллическими включениями в литой стали// *Металлы*. 1975. №2. С. 106-111.
5. Куликов И.С. Раскисление железа щелочноземельными металлами// *Металлы*. 1985. №6. С. 9-15.
6. Жучков В.И., Лукин С.В. Технология ферросплавов со щелочноземельными металлами// Москва: «Металлургия». 1990. 102 с.
7. Дюдкин Д.А. Особенности комплексного воздействия кальция на свойства жидкой и твёрдой стали// *Сталь*. 1999. №1. С. 20-25.
8. Кисунько В.С., Кучкин В.И., Кисунько В.З., Григораш А.В. Модифицирование стали кальцием и барием// *Сталь*. 1985. №1. С. 19-23.
9. Григорович К.В., Дёмин К.Ю., Арсенкин А.М., Гарбер А.К. Перспективы применения барийсодержащих лигатур для раскисления и модифицирования транспортного металла// *Металлы*. 2011. №5. С. 146-156.
10. Гасик М.И., Игнатъев В.С., Каблуковский А.Ф., Хитрик С.И. Газы и примеси в ферросплавах// Москва: «Металлургия», 1970. 336 с.
11. Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов// *Сталь*. 2007. №6. С. 18-22.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ БОКСИТОВЫХ ПУЛЬП ФЛОКУЛЯНТАМИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

**Нефедьева М.В.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук; masha-name@yandex.ru.*

Целью данной работы являлось исследование процессов сгущения различных алюминиевых пульп с помощью катионных и анионных флокулянтов в сильнощелочных средах. В работе исследовали закономерности осаждения и эффективность различных высокомолекулярных и сильногидролизованых флокулянтов, которые успешно применяются в России предприятиях объединённой компании «РУСАЛ-СУАЛ».

Объектами исследования являлись щелочные пульпы, полученные от выщелачивания гётитогематитовых и гвинейских бокситов при атмосферных условиях ( $T = 105^{\circ}\text{C}$ ) в течение 1-6 часов. В качестве модельной системы использовали сильнощелочные растворы красного шлама на

подшламовой воде после одно- и двухстадийного выщелачивания при двух различных температурах процесса ( $T = 145^{\circ}\text{C}$  и  $T = 205^{\circ}\text{C}$ ), которые имеют аналогичную мелкодисперсную систему при достаточно стабильной структуре, традиционно медленно сгущаются во времени и плохо фильтруются после отстаивания. Проблему сгущения вышеперечисленных пульп мы предлагаем решить с помощью применения различных марок флокулянтов на основе полиакриламида (ПАА), выпускаемых в разной товарной форме (эмульсии, порошки) с различным зарядом, его разной плотностью и молекулярной массой. На кинетику и полноту флокуляции, а также структуру и свойства флокулов влияют, с одной стороны, молекулярная масса, степень гидролиза (величина условного заряда), конформация макромолекул флокулянта, с другой - знак и плотность поверхностных зарядов, размер и форма коллоидных частиц, химический состав их поверхности. Избыток флокулянта может не только ухудшить флокуляцию, но вызвать обратный процесс - дефлокуляцию, или пептизацию, что также было показано в нашей работе.

В процессе флокуляции выделяют две стадии: перикинетическую и ортокинетическую. Первая стадия происходит за счёт интенсивного кратковременного перемешивания реагента с исходной суспензией. На данном этапе происходит взаимодействие частиц твёрдой фазы с реагентом. Далее механизм действия флокулянта следующий: *адсорбции* молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц; *ретикуляции* (образование сетчатой структуры) молекул флокулянта; *слипанию* коллоидных частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса. При действии флокулянтов между коллоидными частицами образуются трехмерные структуры, способные к более быстрому и полному отделению жидкой фазы. Причиной возникновения таких структур является адсорбция макромолекул флокулянта на нескольких частицах с образованием между ними полимерных мостиков. Процесс адсорбции протекает в две ступени: сначала каждая макромолекула прикрепляется несколькими сегментами к одной частице (первичная адсорбция), затем свободные сегменты закрепляются на поверхности других частиц, связывая их полимерными мостиками (вторичная адсорбция). Адсорбция реагента на поверхности раздела фаз твёрдое - жидкость является решающим элементарным процессом для первой стадии (лимитирующей стадией процесса). *Анионные* флокулянты способны закрепляться на поверхности частиц не только с помощью водородных связей, но и благодаря химическому взаимодействию (хемосорбции) анионов с катионами, находящимися на поверхности частиц.

В процессе исследования нами были испытаны следующие марки анионных и катионных органических флокулянтов: Cyteck HX-400, Cyteck HX-600, Nalco 9768, FLOPAM AN 905 SH, FO 4115 SSH, AN 923 SH, AL P 40 VHM, AL P 60 VHM, AL P 80 VHM, AL P 90 SH, AL P 90 VHM, AL P 95 SH и AL P 99 VHM (марка AL P разработана специально для работы в жёстких условиях температуры и  $\text{pH} = 13-14$  в процессе осаждения красного шлама). Наиболее эффективными себя показывают флокулянты с очень высокой степенью гидролиза (близкой к 100%) и сверхвысокими значениями молекулярной массы – AL P 99 VHM на щелочных пульпах гвинейских бокситов и Nalco 9678 и Cyteck HX-600 – для щелочных пульп гётито-гематитовых бокситов. Для обоих флокулянтов были определены оптимальные дозировки применения на данных бокситовых пульпах, обеспечивающих максимальную скорость сгущения: 75-100 г/т для AL P 99 VHM и Cyteck HX-400 на гвинейских бокситах и 350-400 г/т для Nalco 9678 и Cyteck HX-600 на гётито-гематитовом бокситах. Таким образом, данные флокулянты марки FLOPAM AL P 99 VHM, Cyteck-400, Cyteck-600 и Nalco 9678, которые обладают очень высокой степенью гидролиза, способны образовывать большое число «химических» связей, а также сверхвысокой молекулярной массой, что способствует образованию большого количества полимерных мостиков и образованию более крупных флокулов и приводит к максимальной скорости осаждения алюминийсодержащих бокситовых пульп различных месторождений.

Таким образом, получены скорости осаждения при различных марках флокулянтов, выявлены наиболее эффективные продукты для двух разных пульп, определены ориентировочные оптимальные дозировки флокулянтов и показаны закономерности в зависимости от степени гидролиза, заряда и молекулярной массы полимера. На всех предприятиях, применяющих флокулянты выбранных марок, выявлено снижение удельного расхода флокулянта по сравнению с продуктами других фирм-производителей, что часто является определяющим для многих предприятий с экономической точки зрения, а также увеличение скорости сгущения гётито-гематитовой бокситовой пульпы и обогащения цинково-свинцово-медного концентрата. Результаты наших исследований внедрены на таких предприятиях, как ОАО «Ачинский Глинозёмный комбинат», ОАО «Николаевский Глинозёмный Завод», ОАО «Бокситогорский Глинозёмный Завод».

**Выражение благодарности:** за помощь в проведении данной работы выражаю глубокую благодарность научному руководителю - д.т.н., проф., зав. Лаб. № 21 ИМЕТ РАН Лайнеру Ю.А., инженеру 1-ой категории ФГУУ ВИМС Лосеву Ю.Н., аспиранту лаб. № 21 ИМЕТ РАН Бурцеву А.В.

## **АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ АСПЕКТОВ ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ С ДОБАВКАМИ ОЛОВА**

**Никитин М.С.**

*Россия, ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ», zvehir@yandex.ru*

Анализ вопроса повышения производительности процесса резания за счет совершенствования применяемых конструкционных материалов приводит к выводу о потребности в наличии сталей с высокими и стабильными показателями механической обрабатываемости. В этом отношении важнейшую роль играют так называемые автоматные стали, в которых улучшение данных характеристик достигается путем ввода регламентированного количества специальных добавок: серы, фосфора, свинца и ряда других элементов. Они являются основой организации обработки металла на токарных станках-автоматах, станках с программным числовым управлением и обеспечивают возможность комплексной автоматизации производства. Наряду с этим широко известны недостатки этого класса сталей обуславливают продолжение поиска новых способов улучшения условий процесса резания металлических материалов, в том числе и за счет альтернативных легирующих элементов, в качестве которого может рассматриваться олово [1].

В качестве объектов изучения были выбраны конструкционные стали марок 30ХМ и 40Х с базовым составом согласно ГОСТ 4543–71, механическая обработка которых характеризуется наличием широко известных затруднений. Выплавка стали производилась в лабораторной индукционной печи. Для легирования использовали металлическое олово квалификации «чда» в соответствии с ТУ 6-09-2704-88, которое вводилось при загрузке печи вместе с основной массой шихтовых материалов. Полученные слитки подвергали горячей пластической деформации посредством свободнойковки. Режим термической обработки для каждой стали был выбран сообразно требованиям указанного стандарта.

После завершения всех технологических операций с помощью атомно-адсорбционного анализа был определен номинальный химический состав металла, данные которого впоследствии были подтверждены посредством спектрального исследования металла, выполненного на технической базе Южно-Уральского государственного университета, с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JEM7001F с термополевым эмиссией и энергодисперсионным анализатором элементного состава Oxford INCA X-Max80. Для проведения исследования по определению равномерности распределения олова в стали, из каждой заготовки были отобраны три пробы, соответствующие различным по высоте участкам: головной, центральной и донной частям слитка. Оценка основывалась на анализе фактического содержания элемента в различных участках объема выплавленных образцов и определении абсолютного отклонения данной величины от расчетного значения.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что степень усвоения олова в условиях индукционной плавки при вводе в шихту в чистом виде достигает 99%. Это выгодно отличает его от традиционных «автоматных» добавок, потери которых окислением и испарением без принятия специальных мер в зависимости от элемента могут составлять от 20 до 90 % [2]. При этом результаты экспериментов в значительной мере обусловлены физико-химическими свойствами самого легирующего компонента.

С одной стороны, это частично связано с тем, что химическое сродство олова к кислороду меньше, чем у железа, и вследствие этого оно не окисляется в процессе плавки, практически полностью оставаясь в стали в растворенном состоянии. С другой стороны, данный элемент обладает низкой упругостью пара, что в совокупности с высокой температурой кипения, которая значительно превышает рабочие температуры сталеплавильных процессов, препятствует его свободному испарению с поверхности зеркала ванны жидкого металла [3].

Кроме того, олово достаточно равномерно распределяется по сечению металла. Величина абсолютного отклонения в его содержании минимальна, но все же существует, так как в теле слитка всегда имеет место незначительная ликвация легирующих элементов и нежелательных примесей на микроскопическом уровне. В свою очередь, наблюдаемая однородность стали по содержанию олова объясняется оптимальным соотношением величин их плотностей при высоких температурах. В частности, согласно данным, опубликованным в работе [4], плотность жидкой стали для

рассматриваемых конструкционных марок, определенная методом проникающего гамма-излучения, в диапазоне температур ликвидуса 1490–1520 °С, то есть на момент полного расплавления всех присутствующих в системе твердых фаз, имеет значение, равное в среднем 6,95 г/см<sup>3</sup>, которое в дальнейшем продолжает уменьшаться по мере повышения степени перегрева ванны и около 1600 °С на выпуске металла из печи составляет примерно 6,90 г/см<sup>3</sup>.

Вместе с тем в настоящее время в технической литературе нет унифицированных сведений о плотности олова при рабочих температурах сталеплавильного производства, а имеющиеся экспериментальные данные немногочисленны и расходятся друг с другом даже для стандартных условий. Однако необходимо отметить, что во многих случаях для отдельных веществ в действительности нет необходимости проводить широкий спектр исследований, поскольку на практике с каждым из них реализуются лишь один или два частных термодинамических процесса. Вследствие этого эмпирическим путем часто определяют только величины так называемых термических коэффициентов, содержащих значения соответствующих производных, одним из которых является коэффициент объемного расширения [5]:

$$\beta = \frac{1}{V_0} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1)$$

где  $\beta$  – температурный коэффициент объемного расширения;  $V_0$  – объем вещества при начальных условиях;  $(\partial V/\partial T)_p$  – производная от объема по температуре при постоянном давлении.

Полученные результаты эксперимента свидетельствуют о том, что олово обладает весьма высокой степенью усвоения. В этом случае можно условно принять, что его масса в расплаве практически неизменна, и оценить плотность через изменение объема при изобарном нагревании, проинтегрировав выражение (1) для  $\beta$ :

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \beta \cdot (T - T_0), \quad (2)$$

где  $V$  – объем вещества при конечных условиях;  $T_0$  и  $T$  – начальная и заданная температура системы.

Таким образом, с учетом известной взаимосвязи плотности вещества с массой и объемом, а также принимая во внимание, что массовая доля олова в жидком металле условно постоянна, относительное изменение его объема, можно представить в виде:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{\frac{m}{\rho_T} - \frac{m}{\rho_0}}{\frac{m}{\rho_0}} = \frac{\rho_0 - \rho_T}{\rho_T} = \frac{\rho_0}{\rho_T} - 1, \quad (3)$$

где  $\rho_0$  – исходная плотность;  $\rho_T$  – плотность при заданной температуре.

Приравняв соответствующие части выражений (2) и (3) и выполнив ряд преобразований, в конечном итоге получим:

$$\rho_T = \frac{\rho_0}{\beta \cdot (T - T_0) + 1}. \quad (4)$$

Физическая плотность олова при стандартных условиях  $\rho = 7,3$  г/см<sup>3</sup>, а среднее значение коэффициента объемного расширения в интервале температур 505–1873 К принимается равным  $1,0 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup> [6]. Следовательно, вблизи краевых температур ликвидуса конструкционных сталей – 1490 °С и 1520 °С – плотность олова в соответствии с уравнением (4) приблизительно составляет 6,36 и 6,35 г/см<sup>3</sup> соответственно, а при температуре металла на выпуске из печи – 6,30 г/см<sup>3</sup>.

Рекомендуемая плотность промышленных легирующих материалов, предназначенных для обработки стали, равна 5,0–7,0 г/см<sup>3</sup>. При этом в зависимости от технологии выплавки и разливки это значение конкретизируется, и зачастую диапазон сужается до 6,0–7,0 г/см<sup>3</sup>, а в некоторых случаях – до 6,3–7,0 г/см<sup>3</sup> [6]. Олово относится к группе легкоплавких элементов, вследствие чего его полное расплавление происходит за достаточно короткий промежуток времени практически одномоментно с введением в металл. Следовательно, решающее влияние на равномерность распределения в объеме кристаллизующегося слитка оказывает плотность, прежде всего, жидкого олова, которая согласно вышеуказанным требованиям находится в оптимальных пределах.

Таким образом, физико-химические свойства олова обуславливают его высокое усвоение металлом и достаточно равномерное распределение, что закладывает основы для разработки автоматных сталей как группы, являющейся техническим компромиссом, ориентированным главным

образом на наилучшую обрабатываемость резанием, но в то же время основанной на широко применяемых конструкционных материалах.

#### Выражение благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н., доц. Рябову А.В. за помощь в организации и проведении экспериментов, а также ценные замечания при подготовке данной статьи.

#### Литература

1. Liansheng L., Rong Z., Hanjie G., et al. Development of Non-leaded Free-Cutting Steel by Adding Tin // Journal of University of Science and Technology Beijing. 2003. V. 25. № 4. P. 312–314.
2. Голубцов, В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи / В.А. Голубцов. – Челябинск: [б. и.], 2006. – 423 с.
3. Кудрин, В.А. Металлургия стали: учеб. для вузов / В.А. Кудрин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1989. – 560 с.
4. Теплофизические свойства стали / О.И. Островский, В.А. Григорян, В.Н. Станюкович и др. // Сталь. – 1988. – №3. – С. 37–40.
5. Теплотехника: учеб. для вузов / В.Н. Луканин, М.Г. Шатров, Г.М. Камфер и др.; под ред. В.Н. Луканина. – 2-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 2000. – 671 с.
6. Жучков, В.И. Разработка рациональных составов ферросплавов для обработки стали и чугуна / В.И. Жучков, М.И. Гасик, О.Ю. Шешуков // Литейный консилиум №2 «Теория и практика металлургических процессов при производстве отливок из чёрных сплавов»: сб. докладов. – Челябинск: Челябинский Дом печати, 2007. – С. 88.

### **ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ КИСЛОТНЫМИ СПОСОБАМИ Перехода С.П.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, perekhoda@yahoo.com*

При переработке алюминийсодержащего сырья альтернативой щелочным способам Байера и спекания [1] являются кислотные способы, особенно применительно к высококремнистому сырью: каолиновым глинам, нефелинам, силлиманитам, вскрышным породам угольных бассейнов. Кислотные способы позволяют в самом начале вывести оксид кремния из технологического процесса и существенно сократить материальные потоки, не требуют применения дефицитной каустической или карбонатной щелочей и обеспечивают комплексность использования сырья (получение чистых оксидов железа и кремния, извлечение редких и редкоземельных элементов).

В настоящей работе проведены исследования физико-химических основ и предложена технология комплексной переработки вскрышной породы подмосковного угольного бассейна серной и соляной кислотами.

Исследования проводились с вскрышной породой и отходами углеобогащения подмосковного угольного бассейна, имеющими средний химический состав, % масс.: 25-26  $Al_2O_3$ ; 50-52  $SiO_2$ ; 7-8  $Fe_2O_3$ ; 1,1-1,6 FeS; 1,4-1,8 CaO; 12-14 C. Основным алюминийсодержащим минералом этих отходов является каолинит, который при относительно низкой температуре (500-600°C) можно перевести в метакаолинит, хорошо вскрываемый кислотами. Количество углерода в породе достаточно для проведения такой термической обработки без введения тепла извне, что существенно удешевляет технологический процесс в целом. Для переработки отходов, содержащих значительные количества оксида кремния (48-50%  $SiO_2$ ), выбрана технология с применением кислот, что позволяет уже в начале технологического процесса относительно просто осуществить разделение соединений алюминия и кремния, сократить материальные потоки, отказаться от использования дефицитных щелочей. Применение серной и соляной кислот позволяет непосредственно из минеральной части углей получать коагулянты – сульфат и гидроксохлорид алюминия.

Определены оптимальные условия обжига вскрышной породы: температура 500-600 °С, продолжительность 2 часа, крупность обжигаемых кусков 8-10 мм, коэффициент расхода воздуха на обжиг 1,25, при этом в конденсированной фазе достигается максимальное содержание целевого продукта – метакаолинита и минимальное содержание углерода.

Проведены исследования по разложению обожженной вскрышной породы серной и соляной кислотами.

Оптимальными условиями выщелачивания серной кислотой являются температура 100 °С, продолжительность 150 мин, средний размер частиц -0,37 мм, концентрация кислоты 350 г/л, количество кислоты 110 % от стехиометрии. При выщелачивании соляной кислотой необходимо поддерживать температуру 100-105 °С, продолжительность процесса 120 мин, концентрация кислоты 20 %, количество кислоты 110 % от стехиометрии. При таких условиях извлечение оксида алюминия в раствор составляет 80-82 %. Пульпы от выщелачивания серной и соляной кислотами хорошо фильтруются: скорость фильтрации для сернокислой составляет 300-350 кг/м<sup>2</sup> и для солянокислой 150-200 кг/м<sup>2</sup>.

Глубокое обезжелезивание сульфатных растворов от разложения вскрышной породы возможно путем предварительного восстановления Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> алюминиевой стружкой или сорбцией на катионите КБ-2×8 и окисленном угле БАУ с последующим выделением из раствора высокотемпературным гидролизом водородного алунита, после термического разложения которого получен глинозем, отвечающий необходимым требованиям для получения металлического алюминия.

Обезжелезивание хлоридных растворов лучше всего осуществлять экстракцией трибутилфосфатом с последующим выделением после упарки хлоридных растворов гексагидрата хлорида алюминия [2]. Получение глинозема из него целесообразно осуществлять в две стадии: при низкой температуре (160-190 °С), когда происходит его разложение с улавливанием соляной кислоты; и высокой температуре (до 1200 °С), при которой образуется глинозем, пригодный для электролиза в криолито-глиноземных расплавах.

Получены коагулянты – сульфат и гидроксохлориды алюминия из растворов от разложения вскрышной породы серной и соляной кислотами. Гидроксохлорид алюминия из хлоридных растворов алюминия был синтезирован путем растворения в них металлического алюминия или активированного гидроксида алюминия [3].

На основании экспериментальных данных предложены принципиальные технологические схемы переработки породы серной (Рис. 1) и соляной кислотами. Преимуществами этих способов является возможность привлечения к переработке дешевого низкосортного сырья и не требующего транспортировки, а также его комплексное использование – наряду с глиноземом в качестве товарной продукции предполагается получать смешанный и железистый коагулянты для очистки питьевых и сточных вод, компоненты строительных материалов.

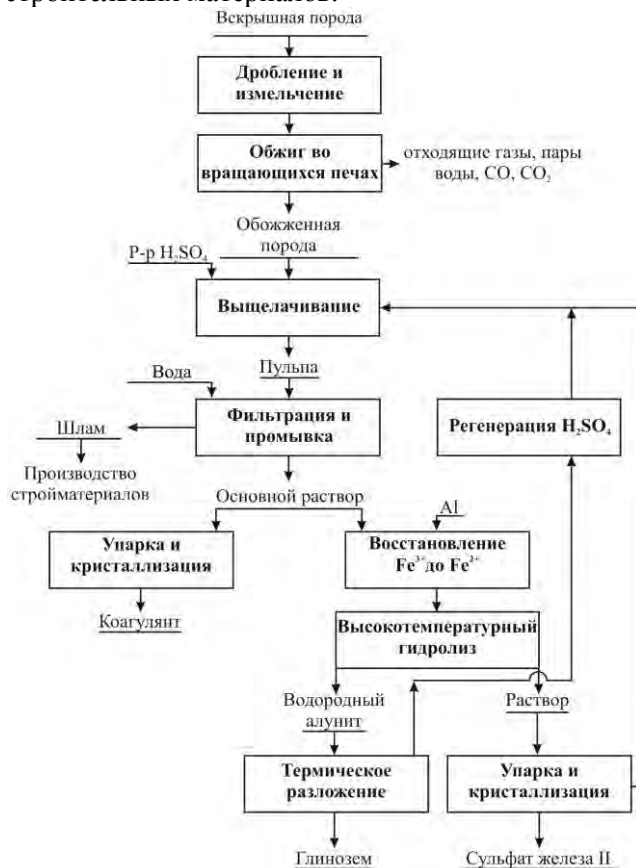


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки вскрышной породы Подмосковского угольного бассейна сернокислотным способом

**Выводы.** Исследованы физико-химические основы и разработаны технологии комплексной переработки вскрышной породы Подмосковского угольного бассейна кислотными способами с получением глинозема, коагулянтов, сульфата железа и компонентов строительных материалов.

Список литературы.

1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. Производство глинозема. – М.: Металлургия, 1978.
2. Лайнер А.И., Сандлер Е.М., Лайнер Ю.А., Известия вузов. Цветная металлургия, 1971, № 6, с. 54-56.
3. Комплексная переработка алюминийсодержащих отходов с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов. Лайнер Ю.А., Тужилин А.С., Перехода С.П., Самойлов Е.Н., Ветчинкина Т.Н. // Известия ВУЗов Цветная металлургия. –М.:, 2004, –№ 3., –С. 40-50.

Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Лайнеру Ю.А. и к.т.н. Милькову Г.А.

### ИСПЫТАНИЯ ДИБОРИДА ТИТАНА В КАЧЕСТВЕ КАТОДА В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ С ЖИДКИМ АЛЮМИНИЕМ И НИЗКОПЛАВКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Першин А.С.

*Россия, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, pershin\_as@mail.ru*

В настоящее время, одним из приемов для снижения проникновения криолита и натрия в материал углеродного блока, а также снижения эрозии является нанесение покрытий. Считается, что одним из самых перспективных материалов покрытий является диборид титана.

Цель данной работы – изучение коррозионной стойкости и работоспособности монолитного образца диборида титана с жидким алюминием и криолит – глиноземным расплавом, содержащим фторид калия.

Многочисленные попытки найти долговечные материалы для замены угольных катодных блоков были сделаны еще в конце прошлого века и, продолжают, по сей день. Предпочтение исследователи отдают непористым материалам с высокой электронной проводимостью, химической стойкостью и хорошей смачиваемостью жидким алюминием. Такие свойства у покрытий на основе диборида титана, как мелкопористого материала, в результате чего, он не является идеальным, а скорее оптимальным [1 – 4].

Способом испытания образцов является определение контактного угла при соприкосновении твердых материалов с жидкими фазами, имеющимися в электролизерах. Выяснено, что диборид титана, малорастворимый в расплавах алюминия и криолита, и незначительно взаимодействует с ними, он обладает твердостью и прочностью, поэтому стоек к эрозионному разрушению под действием потоков электролита, которые содержат глинозем, проявляющий абразивные свойства.

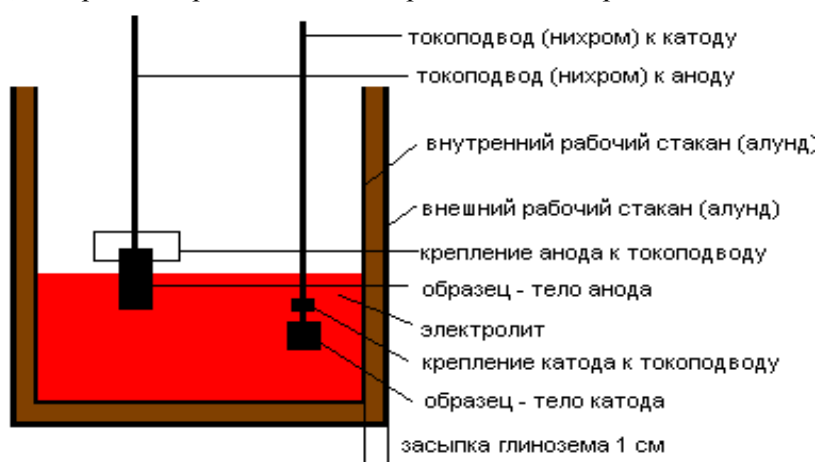


Рис. Схема экспериментальной ячейки



### Состав поверхности исследуемого образца

элемент	Ti	O	Al	Na	Si	Fe	Ca	V
массовые %	78.58	15.67	2.02	0.75	1.49	0.61	0.61	0.26
атомные %	58.34	34.83	2.66	1.16	1.89	0.39	0.54	0.10

Применение неуглеродного материала катода обеспечивает большой срок службы и экономии эл.энергии за счет уменьшения межполюсного расстояния и напряжения на катоде. Испытания, показали, что диборид титана увеличивает срок службы катода тем больше, чем больше его содержание в композите.

По итогам испытаний катодного материала  $TiB_2$  электролизом глинозема проводили РФ, МРС и хим. анализы состава образцов – катодов. Эксперименты по коррозии материала  $TiB_2$  показали, что влияние на него оказывает повышенная катодная плотность тока. Снижение ее до 0.5 – 0.6 А/см<sup>2</sup> отразилось положительно на его стойкости. Образец  $TiB_2$  выдержанный в расплавленном алюминии, исследовался далее в процессе электролиза, после чего, работоспособность его увеличивалась, и испытания были благоприятны. Выяснено, что стойкость  $TiB_2$  в КГР в случае предварительного смачивания образцов алюминием повышалась. Образцы  $TiB_2$  проявили себя электрохимически коррозионно – стойким материалом, способным выдерживать высокие температурные нагрузки и фторидную, агрессивную среду.

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю Зайкову Юрию Павловичу, соавторам Шурову Н.И., Кулик Н.П., Молчановой Н.Г., Плаксину С.В. и Малкову В.Б.

1. Ивановский А.Л., Швейкин Г.П. Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения. – Екатеринбург: 1997.

2. Швейкин Г.П., Ивановский А.Л. Химическая связь и электронные свойства боридов металлов. Успехи химии, 1994, т. 63, № 9, с. 751 – 775.

3. Венераки И.Э., Панасюк А.Д., Дешко В.И. Изучение смачивания тугоплавких материалов криолитом. Украинский химический журнал, 1976, т. 42, № 3, с. 291 – 292.

4. Наумчик Н.Г., Самсонов Г.В., Наумчик А.Н., Лапин А.А. Исследование стойкости некоторых тугоплавких материалов в криолито – глиноземных расплавах. Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1966, №6, с.57 – 62.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАФИНИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА ПЛАЗМОЙ СЛОЖНОГО СОСТАВА С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ ИННОВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ КАЧЕСТВЕННЫХ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ**

**Румянцев Б.А.**

*Россия, ИМЕТ РАН, rumin\_@mail.ru*

При производстве нержавеющей сталей одной из основных проблем является удаление из расплава углерода при сохранении хрома.

В настоящее время концепция окисления углерода до окисления хрома достигается путем повышения температуры и снижения парциального давления СО в агрегатах типа АОД

Однако, в свете современных тенденций развития металлургической технологии широкие перспективы имеет плазменная плавка. Для многих машиностроительных заводов, выплавляющих высококачественные малыми партиями в печах постоянного тока небольшой емкости, сооружения агрегата типа АОД экономически нецелесообразно. С этой точки зрения плазменная печь представляет собой идеальный плавильный агрегат, поскольку является чрезвычайно гибкой по объему выплавляемого металла, а обработка в ней относительно небольших масс металла наиболее эффективна вследствие малой площади взаимодействия в активном пятне дуги.

Проведенные термодинамические расчеты показали, что кислородосодержащая плазма может обеспечить низкие концентрации углерода и серы в расплаве.

Для определения кинетики процессов была проведена серия экспериментов в оригинальной плазменной печи при плавлении металла на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе. Также был разработан алгоритм расчета кинетики

Исследование кинетики глубокого обезуглероживания высокохромистых сплавов железа кислородосодержащей плазмой с низким окислительным потенциалом показало, что при интенсивном удалении углерода процесс лимитируется процессами внешнего или внутреннего массопереноса. На стадии замедленного обезуглероживания режим из диффузионного переходит в область смешанного контроля.

Научный руководитель работы – чл.-корр. Григорович К.В.

## ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ ЧЕРЕЗ КЛАДКУ СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ Садыков Е.Б.

*Российская Федерация. Уральский Федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина;  
e-mail: EgorSadykov@yandex.ru*

Математическое моделирование тепловой работы как пламенной, так и газозлектрической стекловаренной печи предполагает корректную постановку граничных условий теплопередачи через ограждающие конструкции. При расчете внешнего теплообмена резольвентным зональным методом потери теплоты через кладку варочного бассейна входят в выражение для определения источникового слагаемого  $Q_{св}$  [1]:

$$Q_{св} = Q_{1.1} + Q_{1.2} + Q_{кл.в} - Q_3$$

где:  $Q_{1.1}, Q_{1.2}$  – затраты теплоты на стеклообразование и нагрев стекломассы соответственно, кВт;

$Q_{кл.в}$  – потери теплоты через кладку варочного бассейна, кВт;

$Q_3$  – мощность дополнительного электроподогрева, кВт.

Для расчета потерь теплоты через кладку используется смешанная постановка граничных условий I и III рода: для поверхностных зон кладки рабочего пространства задается коэффициент теплопередачи  $K$ , Вт/(м<sup>2</sup> · К), устанавливающий однозначную зависимость между величиной плотности результирующего теплового потока  $q$ , Вт/м<sup>2</sup> и внутренней температурой  $t_{вн}$ , С; на наружной поверхности кладки граничные условия III рода заданы суммарным коэффициентом теплопередачи  $\alpha_{нар}$ , Вт/( м<sup>2</sup> · К) и температурой окружающей среды.

Исходя из постановки граничных условий, уравнение теплопередачи через многослойную стенку имеет вид:

$$q = K(t_{вн} - t_{окр}),$$

где:

$$K = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{S_i}{\lambda_i(t)} + \frac{1}{\alpha_{нар}}}$$

где:  $S_i$  – толщина  $i$  – го слоя кладки, м;

$\lambda_i(t)$  – температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $i$  – го слоя кладки, Вт/( м<sup>2</sup> · К).

$n$  – число слоев кладки.

Для условий естественной конвекции на наружной поверхности кладки коэффициент суммарной теплоотдачи рассчитывается по уравнению:

где:  $k_{пов}$  – коэффициент, учитывающий положение поверхности и направление теплоотдачи в пространстве;

$\epsilon_{пов}$  – степень черноты наружной поверхности кладки;

$t_{нар}, t_{окр}$  – наружная температура и температура окружающего воздуха соответственно, С;

$\sigma_0$  – постоянная Стефана-Больцмана:  $\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/( м<sup>2</sup> · К).

Коэффициент теплоотдачи окружки боковых стен, подвергающихся принудительному охлаждению, определяется выражением:

$$\alpha_{нар} = (9,5 + 0,07t_{нар})(1 + 0,2t_{нар}w),$$

где:  $w$  – скорость охлаждающего воздуха, м/с.

Учитывая температурную зависимость коэффициента теплопроводности и суммарного коэффициента теплоотдачи, задача определения теплового потока в окружающую среду решается

методом последовательных приближений. Расчет теплопередачи через многослойную стенку предполагает обоснованное задание температуры внутренней поверхности кладки.

В высокопроизводительной газозлектрической стекловаренной печи для снижения тепловых потерь в окружающую среду предполагается использовать энергоэффективные теплоизолированные печные ограждения бассейна и рабочего пространства, разработанные В.Я. Дзюзером [2]. Рассчитаем общие параметры теплопередачи через данные теплоизолированные ограждающие конструкции.

Для определения усредненной температуры различных конструктивных элементов *рабочего пространства печи* воспользуемся результатами численного моделирования внешнего теплообмена при оптимальной длине факела печи с подковообразным направлением пламени. В результате усреднения получаем следующие значения средних температур: свода  $t_{св} = 1477,9$  °С; отапливаемой стены  $t_{пр,л} = 1526,7$  °С; неотапливаемой стены  $t_{пр,л} = 1526,7$  °С; торцевой стены  $t_{т,пр} = 1355,2$  °С [2]. Результаты расчета коэффициента теплопередачи, и тепловых потерь через кладку при соответствующих температурах приведены в таблице 1.1

Таблица 1.1 Параметры теплопередачи через ограждающие конструкции рабочего пространства печи

Элемент конструкции	средняя температура, °С	коэффициент теплопередачи Вт/м <sup>2</sup> К	тепловые потери, Вт/м <sup>2</sup>
свод	1477,9	0,49	705,4
отапливаемая стена	1526,7	0,65	968,7
неотапливаемая стена	1434	0,64	892,5
проточная стена	1525,9	0,65	968
влетовая стена	1355,2	0,63	829,7

Для варочного бассейна печи также воспользуемся двумерными уравнениями, описывающими распределение температуры на поверхности стекломассы, средние значения температуры для зон варки и освещения  $t_{ср} = 1369,1$  °С и  $t_{ср} = 1415,3$  °С [2]. Расчет параметров теплопередачи для элементов конструкции варочного бассейна приведен в Таблице 1.2.

Таблица 1.2. Расчет параметров теплопередачи через конструктивные элементы варочного бассейна

Элемент конструкции		средняя температура, С	коэффициент теплопередачи Вт/м <sup>2</sup> К	тепловые потери, Вт/м <sup>2</sup>
зона варки	боковая стена	1316,6	0,63	808
	торцевая стена	1347,5	0,64	836
	охлаждаемый участок	1369,1	14,68	19512,3
	дно	1369,1	0,51	679,5
зона освещения	боковая стена	1311,9	0,63	804,1
	торцевая стена	1368,4	0,64	854
	охлаждаемый участок	1415,3	14,72	20235,1
	дно	1415,3	0,66	914,1

Из данных таблицы 1.2 следует, что, несмотря на эффективность тепловой изоляции стен, тепловые потери через охлаждаемый участок оказывают доминирующее влияние на средний коэффициент теплопередачи и тепловой поток в окружающую среду. Поскольку интенсивность охлаждения продиктована технологическими аспектами службы огнеупоров [3], то и тепловые потери через окружку ванны можно признать оправданными. Отметим, что значения среднего коэффициента теплопередачи  $K = 2,91$  и  $2,56$  Вт/ (м<sup>2</sup> · К) (зона варки и освещения соответственно) отражают реальные условия теплопередачи через боковые стены варочного бассейна.

В заключении отметим, что приведенные значения средних коэффициентов теплопередачи можно рассматривать как предварительные исходные данные для математического моделирования тепловой работы высокопроизводительных стекловаренных печей. Результаты расчета тепловых

потерь через кладку рабочего пространства и варочного бассейна могут быть использованы для составления теплового баланса стекловаренных печей с современной энергосберегающей структурой печных ограждений.

#### Литература

1. Дзюзер В.Я, Швыдкий В.С, Садыков Е.Б. Численная модель внешнего теплообмена в газоэлектрической стекловаренной печи// Стекло и керамика. 2012. №2 С. 3 – 8.
2. Дзюзер В.Я., Швыдкий В.С. Проектирование энергоэффективных стекловаренных печей: монография. – М.: Теплотехник, 2009. – 340 с.
3. Дзюзер В.Я. Конструирование огнеупорной кладки варочного бассейна высокопроизводительных стекловаренных печей// Огнеупоры и техническая керамика. 2007. №8. С. 14 – 22.

### **СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ХОЛОДНОЙ ПРОЧНОСТИ ОКАТЫШЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ**

**Смагина А.В.**

*Россия, НИТУ «МИСис», smagina.albina@gmail.com*

Одним из требований, предъявляемым к железорудным окатышам, является их высокая холодная прочность. Это обусловлено тем, что при многочисленных перегрузках и транспортировке на дальние расстояния окатыши должны сохранять свою целостность и прочность вплоть до загрузки в доменную печь для ее нормальной работы. Кроме того, образование мелочи, в основном во время перегрузок и складирования, отрицательно влияют и на экологическую обстановку, загрязняя территории пылевыми отходами. На сегодняшний день не все комбинаты выпускают продукцию надлежащего качества. Значительный разброс показателей прочности окатышей может объясняться, составом силикатной связки, концентрата, влажностью сырых окатышей и их диаметром, непостоянством температуры обжига, скоростью движения ленты обжиговой машины, а также положением окатышей в паллете. Поэтому вопросы, связанные с оценкой влияния различных факторов на повышение прочности окатышей, остаются актуальными.

Одним из возможных способов повышения холодной прочности на сжатие является применение магнитоимпульсной обработки (МИО) низкой частоты обожженных железорудных окатышей. Проведенные ранее исследования по повышению прочностных свойств с применением МИО на таких материалах, как металлы, сплавы и интерметаллические соединения, дали положительный эффект. В результате испытаний был найден диапазон параметров МИО, позволяющий повысить прочность за счет «залечивания» точечных дефектов и дислокаций. Оптимальный диапазон параметров МИО находился в следующих пределах: длительность импульса 0,1 – 0,6 с., длительность интервала 0,3 – 2 с. при числе импульсов 20-30. Это позволило сделать вывод о возможности получения подобного эффекта на железорудных материалах, в частности, на окатышах.

В результате проведенных исследований влияния магнитоимпульсной обработки был получен эффект повышения значений как прочности окатышей на сжатие, так и прочности на истирание (испытания в барабане). Упрочнение наблюдалось на примере как офлюсованных, так и на неофлюсованных окатышей Костомукшского ГОКа.

Согласно [1], очаг разрушения возникает там, где структура обладает минимальной прочностью при максимальной концентрации напряжений, а также присутствием микродефектов. Дополнительным источником напряжений является наличие неоднородной структуры (зональности), состоящей из ядра и оболочки. В недоокисленном зональном окатыше магнетит содержится, главным образом, в центральной области. Результаты оптической микроскопии и мессбауэровской спектроскопии показали, что ядро практически полностью состоит из магнетита, а оболочка - из гематита, и это справедливо как для офлюсованных, так и для неофлюсованных окатышей. Появляющиеся напряжения при динамических и статических нагрузках реализуются в виде трещин и других нарушений структуры, что снижает прочностные свойства окатышей. Причем, магнетитовое ядро менее устойчиво к разрушению, чем гематитовая оболочка, однако разрушение окатыша идет от периферии к центру.

В результате МИО для выборки из двадцати неофлюсованных окатышей Карельского ГОКа было получено повышение прочности на сжатие на 30 % от исходных. Для офлюсованных окатышей при аналогичных параметрах обработки произошло упрочнение на 26 %. Причем, основная масса окатышей имела зональную структуру.

Изучение общей пористости окатышей показало, что более прочные окатыши имеют, как правило, более низкую пористость и, следовательно, меньшую удельную поверхность, по сравнению с менее прочными. Установлено, что магнитоимпульсная обработка приводит к уменьшению удельной поверхности образца. Так для зонального окатыша значение удельной поверхности ядра снизилось с 1,83 до 1,61 м<sup>2</sup>/г, а оболочки – с 1,26 до 0,83 м<sup>2</sup>/г.

Определение микротвердости исходных и обработанных офлюсованных и неофлюсованных окатышей также показали положительный эффект. Увеличение микротвердости магнетитового ядра составило от 12 до 40 %, а для гематитовой оболочки – от 10 до 50 %. Поскольку истираемость зависит от твердости, то можно сделать вывод об уменьшении истираемости окатышей после МИО.

Полученные результаты упрочнения свидетельствует о высокой эффективности предложенной методики упрочнения, являющейся Ноу-Хау. Можно предположить, что процессы упрочнения при магнитоимпульсной обработке происходят на электронном уровне и связаны с уменьшением точечных дефектов и дислокаций. Предполагается, что данная методика может эффективно использоваться для повышения холодной прочности окатышей при их производстве.

Автор выражает благодарность научному руководителю работы профессору НИТУ «МИСиС» доктору геолого-минералогических наук Коровушкину В.В. и консультанту проректору Ивановского филиала РГТЭУ доктору технических наук Шипко М.Н.

- 1 Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф., Антоненко Л.К. Интенсивность производства и улучшение качества окатышей. М.: Metallurgy, 1994. Стр.10-14.

## **ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦЕОЛИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХОНГУРУУ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)**

**Спиридонов А.М.**

*Российская Федерация, Институт проблем нефти и газа СО РАН, spiral\_05@mail.ru*

В связи с быстрыми темпами развития промышленности в Республике Саха (Якутия) резко возрастает экологическая нагрузка на различные компоненты окружающей среды. Несмотря на постоянное совершенствование существующих технологий в соответствии с экологическими требованиями актуальность разработки новых технологий ликвидации загрязнений не снижается. В качестве потенциального материала для разработки сорбентов для очистки природных почв и вод от тяжелых металлов, нефти, нефтепродуктов и прочих органических веществ рассматривается минерал хонгурин (от названия горного хребта, в отгорах которого найдено месторождение), представляющий собой высококремнеземистый цеолит гейландит-клиноптилолитового ряда. В Республике Саха (Якутия) месторождение цеолита хонгурина было открыто в 1978 году К.Е. Колодезниковым, и только с 1989 года начались его серьезные научные исследования. В частности, описан химический состав, содержание цеолита в породе – с помощью портативной цеолитной лаборатории (ПЦЛ), адсорбционные свойства – эксикаторным методом.

Состав, параметры кристаллической решетки, а, следовательно, и адсорбционные свойства цеолита конкретного месторождения уникальны, что создает необходимость в изучении свойств минерала конкретного генезиса для определения эффективности использования в качестве сорбента и получения на его основе синтетического цеолита с еще более высокими адсорбционными свойствами.

Для увеличения удельной поверхности (активации сорбционной и ионообменной емкости) цеолитов является необходимым проведение дегидратации для удаления воды, заполняющей поры кристаллов. Частичная дегидратация при нагревании без разрушения первоначальной структуры характерна для большинства цеолитов.

Целью работы являлось изучение процессов, протекающих при нагревании хонгурина. В рамках данной работы были изучены структурные превращения хонгурина до 600 °С. Оценка процессов и сопутствующих тепловых эффектов производилась с использованием методов:

- термогравиметрии (ТГ)
- дифференциальной сканирующей калориметрии на колориметре DSC 204 Phoenix фирмы Netzsch;
- ИК-спектроскопии (ИК) на ИК-Фурье спектрометре FTS 7000.

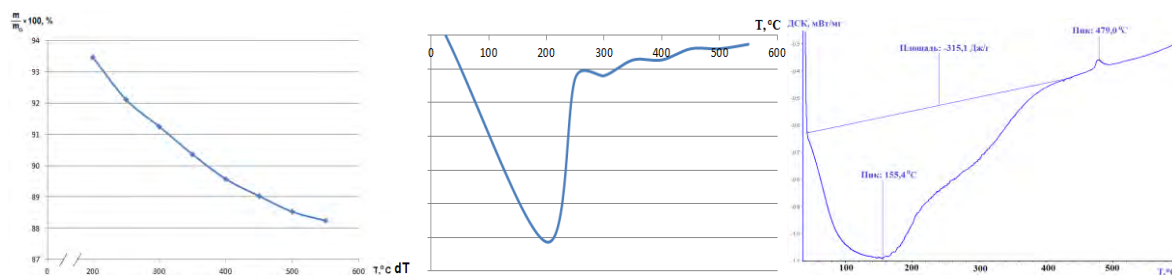


Рисунок 1. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК хонгурина

Измерение степени потери массы хонгурином проводилось в интервале температур 150 – 600 °С с шагом 50 °. В контрольных точках температур (150, 200, 250 °С и т. д.) перед каждым измерением массы образцы термостатировались в течение двух часов (по результатам предварительных испытаний равновесие наступало после 1-1,5 часов термостатирования). Полученные кривые ДТГ, ТГ, ДСК для хонгурина приведены на рисунке 1.

При нагревании хонгурина слабосвязанная вода в первую очередь удаляется из макро- и мезопор, что отражается на кривой ДСК в виде широкого эндотермического пика до 400 °С, представляющего собой, по-видимому, два сросшихся пика с минимумом при 155 °С, соответствующих дегидратации и дегидроксилированию. В соответствии с кривой ДТГ нагревание сопровождается максимальным изменением массы ориентировочно при 200 °С (потеря составляет до 8 % от исходной массы). Дальнейшее нагревание приводит к выявлению небольшого экзотермического пика при 479 °С, который может быть отнесен к разрушению катионного аквакомплекса.

ИК-спектроскопический анализ позволяет выявить в структуре цеолита молекул воды с различной прочностью связи структурных гидроксильных групп, а также об изменениях, произошедших в термически обработанных цеолитах. Исходный образец хонгурина, а также образцы, предварительно выдержанные при температурах 350, 450, 500, 550, 600 °С и хранившиеся непосредственно до анализа в эксикаторе были проанализированы на ИК-Фурье спектрометре, результаты чего представлены на рисунке 2.

Полоса 770 – 800 см<sup>-1</sup> характера для кварца. Полоса 1020 – 1040 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям внутри тетраэдров SiO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub>. Полоса 1620 – 1640 см<sup>-1</sup> отвечает деформационным колебаниям молекулярно сорбированной воды. Полоса 1635 см<sup>-1</sup> отвечает деформационным колебаниям H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Полоса в максимуме 3590 см<sup>-1</sup> отвечает гидроксильным группам внутри микропор.

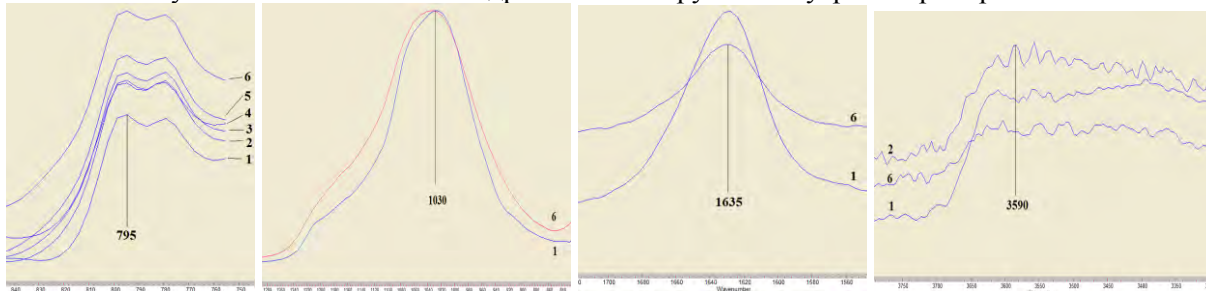


Рисунок 2. ИК-спектры хонгурина: 1 – исходного; 2 – прокаленного при 350 °С; 3 – прокаленного при 450 °С; 4 – прокаленного при 500 °С; 5 – прокаленного при 550 °С; 6 – прокаленного при 600 °С.

При увеличении температурной обработки хонгурина увеличивается доля кварца, что заметно по увеличению интенсивности сдвоенного пика при 770 – 800 см<sup>-1</sup>. Однако, интенсивность пиков при 1020 – 1040 см<sup>-1</sup> всех пяти образцов практически совпадает, что, по-видимому, объясняется сохранением большей части алюмосиликатов. Количество молекулярно сорбированной воды заметно уменьшается; это видно по уменьшению интенсивности пика при 1620 – 1640 см<sup>-1</sup>. Также, при нагревании уменьшается интенсивность широкого пика с максимумом 3590 см<sup>-1</sup>. У всех образцов полосы в этом интервале размыты, что, по-видимому, связано с большим количеством водородных связей у адсорбированных молекул воды.

Вырисовывается следующая картина термического разложения хонгурина: начиная уже с 60 °С протекает дегидратация, а параллельно или чуть позже – дегидроксилирование. Интенсивность потери веса за счет ухода адсорбированной воды заметно ослабляется после 400 °С. Разрушение исходной цеолитной структуры начинается после 480 °С, когда происходит разрушение аквакомплекса. По-

видимому, полной аморфизации образца можно ожидать только после 600 °С (по некоторым источникам, после 750 °С), что наталкивает на продолжение исследований в области более высоких температур.

Таким образом, приведенные данные показывают, что метод инфракрасной спектроскопии совместно с методом ДСК является чувствительным методом исследования структуры цеолитов и дает ценную информацию о влиянии термообработки на структуру цеолита.

В дальнейшем работа будет продолжена в направлении исследования получения обменных форм хонгурина и структурных изменений при их нагревании.

Автор выражает благодарность н. с. ИПНГ СО РАН, к.х.н. И.С. Томскому за руководство работой.

## **ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОРЦИОННОЙ ЭКСТРАКЦИИ СУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА ФЕРРОСИЛИЦИЕМ**

**Толокнов Д.А.**

*Россия, ФБГУН Институт металлургии Уральского отделения РАН*

Руды месторождения Шануч (Западная Камчатка) относятся к категории сульфидных и по сути представляют природный концентрат по никелю (5 - 7 %), однако существенным недостатком является медь, количество которой составляет 1 – 1.2 % . Предварительные расчеты по традиционной технологической схеме «обжиг – плавка – конвертирование» показали, что содержание меди в файнштейне составит 4 – 5 %, что может вызвать затруднения при дальнейшей его переработке и требует обязательного введения дополнительных операций по обезмеживанию. Файнштейн с содержанием меди более 3.5 % не может быть переработан традиционными способами. Поэтому предлагается провести разделение меди и никеля непосредственно из штейна, вводя в сульфидный расплав, кремнийсодержащие добавки [1-3]. При этом предполагается формирование двухфазной системы металл – сульфид, концентрирующие никель и медь, соответственно.

Термодинамическая оценка взаимодействий в рабочем  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ni}_3\text{S}_2 - \text{FeS} - \text{Fe}_3\text{Si}$  теле показала возможность выделение никеля в металлизированную фазу, степень перехода в металл составляет около 80 %, а коэффициент распределения на уровне 13.5-14 %, при доле ферросилиция - 15 % и температуре 1300°С[4]. Термоэкстракционное извлечение никеля и МПГ было опробовано на никель – пирротновом концентрате. Сущность процесса заключалась в растворении никеля и металлов группы МПГ в фазе коллекторе, которая загружалась на поверхность шлака после расплавления исходного материала, при этом формировалась трёхфазная система «шлак – штейн – металл». Переход никеля в металл составлял 40 - 50 % при расходе коллектора в 20 % .

Существенно повысить извлечение никеля и МПГ позволяет реализация процесса в несколько стадий, для этого экстрагент загружается порционно. Таким образом сквозное извлечение никеля при трехкратной экстракции (суммарный расход экстрагента – 20 %) находится на уровне 75 - 80 %, а драгоценные металлы переходят в коллектор более, чем на 95 %.

Используя методы рентгенографического анализа и оптической микроскопии была изучена микроструктура и фазовый состав кристаллизованных продуктов расслаивания сульфидно – металлического расплава. Показано что никель концентрируется в металлической фазе в виде твердого раствора на основе  $\text{Fe}_2\text{Si}$  и  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , а медь в виде  $\text{Cu}_2\text{S}$  в штейне.

### **Литература**

1. Baloglazov I.N., Solovov N.I., Artemiev S.A. The smelting process for separation of sulphide concentrates containing non-ferrous metals by using silicon and / or aluminium alloys // CIM Bull, 1989, № 926, P. 82.
2. Артемьев С.А., Белоглазов И.И., Пискунов И., Тарашук И.Г., Королёв А.В., Соловов Н.И. Влияние кремнийсодержащих материалов на поведение цветных металлов в процессе разделительной плавки сульфидных медно – никелевых концентратов // Цветная металлургия, Изв. Вузов, 1984. № 3, с. 40 – 47.
3. Толокнов Д.А., Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Корепанова Е.С., Блинков Д.В. Термоэкстракционное извлечение цветных металлов из сульфидных расплавов / Сб. тр. 9 междунар. научно - прак. конф. “Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности”, С.–Петербург: СПГПУ, 2010, с. 337-339.



4. D.A. Toloknov, E.N. Selivanov, L.Y. Udoeva. Thermodynamic simulation of the interphase distribution of metals in the system FeS – Cu<sub>2</sub>S – Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> – [Fe - Si] / DSL 2011 International Conference, Abstract books, P. 127, Vol. 241, Algarve, Portugal, 26 – 30 June 2011.

Благодарности. Исследования и материал к публикации выполнены совместно с научным руководителем д.т.н. Селивановым Е.Н.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Травицков А.В.

Россия Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет).

TRA2006@yandex.ru

Стабильно высокое потребление и рост требований к качеству передельного алюминия делают востребованным использование в производстве современных специализированных огнеупорных материалов. В связи с этим актуальными представляются исследования, направленные на изучение и формирование фазового состава композиции на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в которой присутствует фаза β-SiAlON, устойчивая к действию расплавов цветных металлов и разработка технологии образования специализированных защитных материалов.

Спроектирован состав и разработана методика получения плотных спеченных композиционных материалов без применения горячего прессования из композиций Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре, не превышающей - 1600 °С. Построены диаграммы плавкости в системе «SiAlON – оксидная добавка», которые применены при выборе состава и количества добавок для жидкофазного спекания материалов.

Фазовый состав синтезированных композиционных материалов близок к мономинеральному составу и представлен преобладающей фазой Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (β – SiAlON, z = 3).

Разработанный композиционный материал по физико-техническим свойствам близок и сопоставим горячепрессованным изделиям, заявленным зарубежными производителями: открытая пористость 0 - 4 %, кажущаяся плотность до 3,1 г/см<sup>3</sup>, твердость (по Виккерсу) 1300 – 1500 кг/мм<sup>2</sup>, трещиностойкость не менее 6 – 9 МПа\*м<sup>1/2</sup>, теплопроводность 25 - 15 Вт/м·К. Прочность при сжатии до 824 МПа. Краевой угол смачивания расплавом алюминия 145° - 150° (при 1100 °С), расплавом меди не менее 145° - 150° (при 1200 °С), расплавом никеля не менее 125° (при 1500 °С) [1].

Известно, что кроме плотных спеченных формованных огнеупорных изделий, нашли широкое применение неформованные композиционные составы, в качестве защитных покрытий [2, 3].

Разработаны композиции защитного SiAlON-содержащего покрытия формируемые на поверхности чугуновых, стальных и шамотных изделиях. Установлено влияние параметров подготовки поверхности чугуна, стали, технологических параметров приготовления суспензии, формирование и свойства защитных технологических покрытий

Физико-технические значения показателей свойств – термостойкость не менее 25 теплосмен по режиму 20 °С→950°С→20 °С, адгезионная прочность на отрыв 13 МПа, устойчивость к действию расплавов алюминия SiAlON-содержащих покрытий обеспечивают защиту тиглей, изложниц, кокилей, систем транспортировки и раздачи от воздействия расплавов алюминия и сплавов на его основе.

Проведены испытания материала покрытия на производственном участке ОАО «Балтийский завод» г. Санкт-Петербург. Разработанный композиционный материал “SiAlON-80” обладающий высокими значениями показателей термических свойств и проявивший при производственных испытаниях алюмофобность рекомендован для практического применения. Защитное покрытие, выполненное из композиционного материала “SiAlON-80” на элементах плавильного и литейного оборудования позволит предотвратить насыщение расплава железом и повысить качество передельного алюминия.

**Выражение благодарности:** Выражаю благодарность научному руководителю доктору технических наук, профессору Суворову Станиславу Алексеевичу.

### Литература

1. Суворов С.А., Травицков А.В. Влияние оксидных добавок на свойства спеченного SiAlON // Огнеупоры и техническая керамика - 2011, № 6. - с. 3 - 8.
2. Суворов С.А. Долгушев Н.В., Травицков А.В. Сиалоновые покрытия // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. - № 11. - с. 31 – 34

3. Суворов С.А. Долгушев Н.В., Травицков А.В. Адгезионная прочность силикатного покрытия с силикатным переходным слоем на сером чугуна // Огнеупоры и техническая керамика – 2007. - № 7. - с. 12-15.

## ПЕРЕРАБОТКА СЕВЕРООНЕЖСКИХ БОКСИТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОАГУЛЯНТА СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

Усманов Р.С.

*Россия, Федеральное государственное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Renat\_Usm@mail.ru*

В настоящее время в России и мире наблюдается дефицит качественной и доступной руды для алюминиевой промышленности. В связи с этим ведутся интенсивные исследования по поиску и расширению сырьевой базы с использованием низкокачественных природных ресурсов, использование которых затруднительно в связи с необходимостью применять новые технологии извлечения полезного компонента. Разведанные в России значительные запасы бокситов, учтенные государственным балансом полезных ископаемых, в количественном отношении могли бы обеспечить потребность крупной отечественной алюминиевой промышленности на длительную перспективу. Однако преобладающая часть их характеризуется низким качеством, труднодоступным географическим размещением и сложными горно-геологическими условиями залегания на больших глубинах. Поэтому разработка эффективных способов переработки низкокачественных алюминиевых руд является актуальной задачей.

В качестве сырья для производства солей алюминия предлагается использовать бокситы Североонежского месторождения Архангельской области. Североонежские бокситы отличаются низким кремниевым модулем (3,7) и не пригодны для передела наиболее простым и широко используемым способом Байера. В качестве альтернативы для переработки таких бокситов предлагается применять кислотный способ с использованием соляной, серной или азотной кислот. Кислотная переработка бокситов предполагает получение готового продукта – алюминия в виде солей соответствующих кислот. Одним из основных потребителей серноокислых и хлоридных соединений алюминия является производство коагулянтов, используемых для очистки питьевых и сточных вод. В настоящее время для их производства в России используются дорогостоящие и дефицитные ресурсы - гидроксид алюминия. Поэтому более целесообразно получать коагулянты из природного вида сырья, например североонежских бокситов.

Исследованы химический и минералогический состав боксита Североонежского месторождения Архангельской области. Основными минералами являются бемит (39,81%), каолинит (37,49%), гематит (10,12%), гиббсит (8,95%), кварц (3,63%). По своему химическому составу североонежский боксит содержит, %: 52,98  $Al_2O_3$ ; 9,42  $Fe_2O_3$ ; 17,99  $SiO_2$ ; 1,76  $CaO$ ; 2,03  $TiO_2$ ; 0,34  $MgO$  и 15,48 П.П.П.

Минералы бемит и каолинит инертны по отношению к кислотам без предварительного термического разложения. Поэтому исходный боксит подвергают термической обработке. При этом в процессе нагревания бемита образуется химически активная разновидность оксида алюминия ( $\gamma-Al_2O_3$ ), а каолинит теряя воду переходит в химически активную фазу, метакаолинит ( $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ).

В наших исследованиях образцы боксита подвергали термической обработке в открытых корундовых тиглях в муфельной электрической печи, а затем прокаленные образцы разлагали серной или соляной кислотами с целью определения степени извлечения  $Al_2O_3$  в раствор. Оптимальными условиями прокаливания при разложении серной кислотой следует считать температуру 550-600°C, продолжительность – 3 часа. Степень извлечения в растворы серной кислоты  $Al_2O_3$  в этих условиях составляет 71%. Наряду с полезным компонентом в раствор сульфата алюминия перешли нежелательные примеси, такие как оксид хрома. Были проведены исследования по уменьшению количества оксида хрома в коагулянте, используя полиградиентный магнитный сепаратор СЭ-208. Образец боксита при этом предварительно измельчили до 0,1 мм. В магнитную фракцию, выход которой 36,1%, извлекается 56,48%  $Cr_2O_3$  при содержании 0,85%. Немагнитная фракция содержит 56,3%  $Al_2O_3$  и 0,37%  $Cr_2O_3$ . Положительного результата по извлечению алюминия в раствор при солянокислотном способе разложения североонежского боксита достичь, пока не удалось.

Для повышения извлечения глинозема в раствор также были проведены опыты по вскрытию боксита методом сульфатизации с последующим водным выщелачиванием. Методика проведения опытов предусматривала смешивание навески боксита с концентрированной серной кислотой (93%) и нагрев (варку) при температуре 130-140 °С на электроплитке до образования густой массы. Затем

сульфатную массу помещали в муфельную печь, где при заданной температуре ее обжигали. После прокалики сульфатную массу выщелачивали водой, перемешивая при температуре 80-90 °С. Выщелачивание сульфатной массы водой должно осуществляться при отношении Т:Ж не менее 1:6 из-за угрозы кристаллизации солей во время фильтрации пульпы. Полученный алюминийсодержащий раствор, с концентрацией серной кислоты (20-25 г/л) перед упариванием желательнее нейтрализовать гидроксидом алюминия. Выпаривание следует проводить в каскаде емкостных кристаллизаторов с перетоком маточного раствора. Промывку кристаллов сульфата алюминия от остатков маточного раствора предлагается осуществлять насыщенным раствором сульфата натрия. При этом важно, что из процесса получения коагулянта будет постоянно при промывках методом сорбции удаляться хром, что позволит использовать в обороте не только промывной раствор, но и маточный раствор, направляя его в голову процесса на упаривание, что позволит добиться значительного уменьшения потерь алюминия.

После сульфатизации боксита извлечение оксида алюминия достигло 88-96%. Содержание хрома в конечном продукте составило 0,034% (ПДК для питьевой воды 0,05%). Указанный технологический режим переработки североонежских бокситов сернокислотным способом позволит получить товарный продукт солей сульфата алюминия, пригодных к использованию в виде коагулянтов, отвечающих нормативным требованиям, предъявляемым потребителями данной продукции.

Автор выражает благодарность зав. лаб. №21 проф., д.т.н. Лайнеру Ю.А. и в.н.с., к.т.н. Милькову Г.А. за научное руководство и оказанную консультативную помощь при выполнении данной работы.

Список литературы:

1. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Ленинград, Химия, 1987, с. 204.
2. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. Москва, 1982, с. 208.
3. Лайнер Ю.А., Тужилин А.С., Усманов Р.С., Мильков Г.А., Киприянов Н.А. Получение коагулянтов из каолиновых глин Суворовского месторождения // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии. Тезисы докладов. Москва, 2010, с.40-41.
4. Усманов Р.С. Получение коагулянтов из бедного алюминийсодержащего сырья //VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Сборник материалов. Москва, 2010, с.437-439.

## **СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

**Хабарова И.А.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук (ИПКОН РАН), xabosi@mail.ru*

В развитие представлений о механизмах формирования микро- и наночастиц на поверхности сульфидов при импульсных энергетических воздействиях [1-9] в данной работе представлены новые экспериментальные данные о влиянии мощных наносекундных импульсов (МЭМИ:  $E \sim 10^7$  В/м;  $\tau_{\text{имп}} \sim 10$  нс) на структуру и состав поверхности, электрохимические, сорбционные и флотационные свойства халькопирита и сфалерита.

Методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ-РСМА) на халькопирите обнаружены три морфологических типа новообразований, отвечающих процессам структурно-химических преобразований поверхности минерала в результате воздействия МЭМИ (рис.1а,б): 1 – трещиновато-пористые, плотные «покровы» размером до 100 мкм с локальными утолщениями натечной неправильной формы (рис.1а); 2 – сфероидальные образования размером от 3 мкм и менее (рис.1б), расположенные в областях выходов каналов пробоя; 3 – тончайшие пленки третьей фазы ( $z \leq 100$  нм), предположительно, безводных сульфатов меди, диагностируемые методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ – АСМ, рис.1б), равномерно покрывающие поверхность сульфидов преимущественно в областях локализации кратеров и эрозионных лунок каналов пробоя и микротрещин.

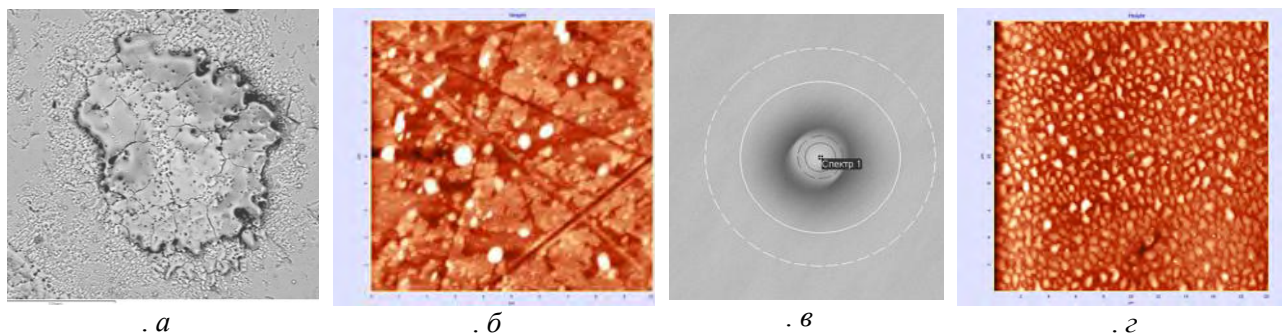


Рис. 1. Микро- и нанообразования на поверхности халькопирита (а,б) и сфалерита (в-г) в результате воздействия МЭМИ; РЭМ – РСМА (а,в); АСМ (б,г)

В отличие от халькопирита существенное изменение морфологии поверхности сфалерита (рис.1в,г) было отмечено лишь для образцов, подвергнутых продолжительной электроимпульсной обработке ( $\geq 5 \cdot 10^3$  импульсов). На поверхности минерала наблюдались выходы микроканалов пробоя и сфероидальные образования размером от 3 мкм и менее (рис.1в); энергодисперсионные спектры от этих автономных фаз содержали хорошо различимый пик кислорода. С увеличением продолжительности электроимпульсного воздействия до  $\sim 2 \cdot 10^4$  импульсов на поверхности сфалерита наблюдалось образование плотного слоя новой структурированной оксидной фазы (рис.1г).

Получены новые экспериментальные данные об изменении электрохимических свойств халькопирита и сфалерита вследствие предварительной электроимпульсной обработки минералов – увеличении положительного значения электродного потенциала минералов, что способствует увеличению адсорбции ксантогената (рис.2а) и флотуемости минералов (рис. 2б).

Исследовано влияние МЭМИ на флотационные свойства халькопирита и сфалерита в присутствии реагента-депрессора сфалерита (рис. 2в). Установлено, что предварительная электромагнитная импульсная обработка халькопирита и сфалерита и введение при флотации цинкового купороса (сульфата цинка  $ZnSO_4$ ) приводит к повышению селективности разделения данных минералов ( $\Delta\epsilon = 30\%$  без обработки МЭМИ,  $\Delta\epsilon = 63\%$  при обработке  $10^3$  имп).

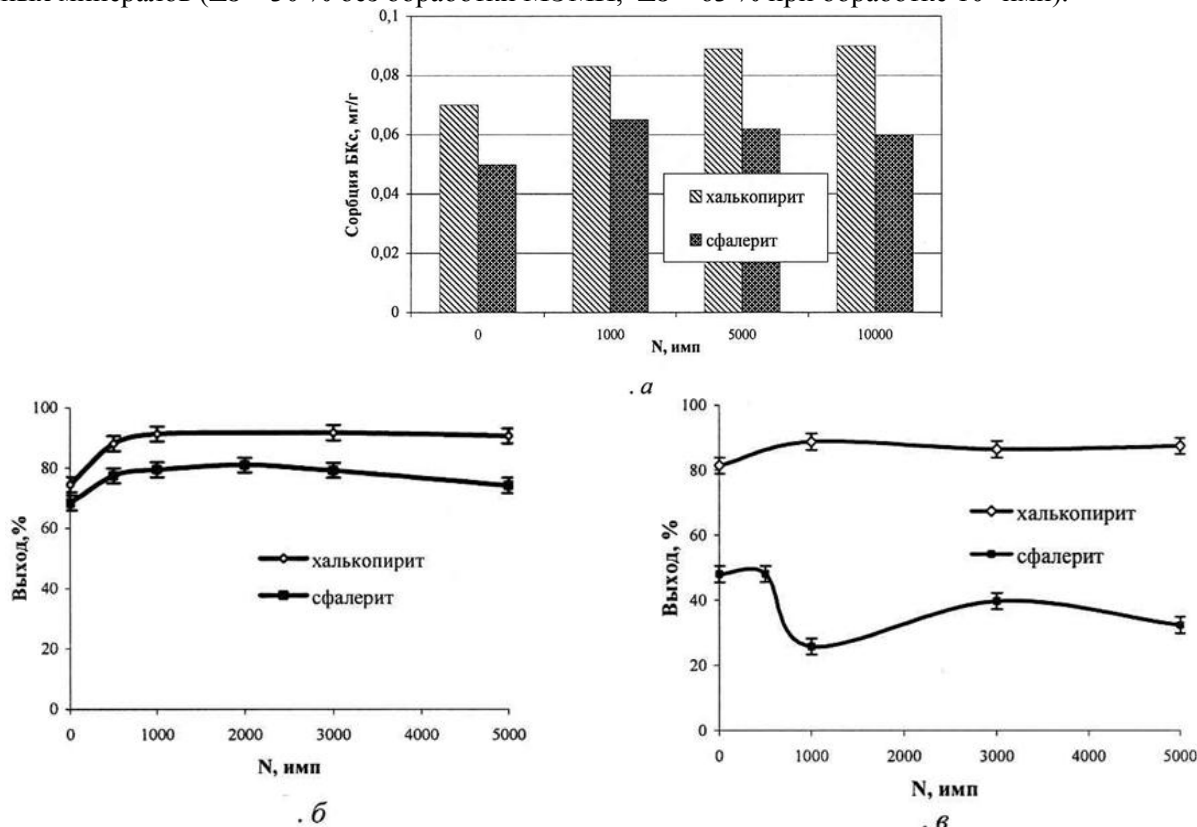


Рис. 2. Влияние электромагнитной импульсной обработки на сорбционную активность поверхности халькопирита и сфалерита (рН 9.5; УФ-спектроскопия) (а) и флотационные свойства халькопирита и сфалерита при рН 9.5 в присутствии БКс (б),  $ZnSO_4$  и БКс (в)

Также была установлена возможность улучшения показателей флотационного обогащения богатых медно-никелевых руд Норильского региона после воздействия МЭМИ. В результате импульсной обработки материала повышается извлечение ценных компонентов (меди и никеля) при флотации на 3 % при одновременном улучшении качественных показателей, что связано с физико-химическими изменениями поверхности сульфидов.

Автор выражает благодарность академику РАН В.А. Чантурия и докт. техн. наук И.Ж. Бунину за консультации и поддержку при проведении работы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых (МК-1968.2012.5), гранта Президента РФ «Научная школа академика В.А. Чантурия» НШ-3184.2010.5.

#### Список литературы

1. В.А.Чантурия, К.Н.Трубецкой, С.Д.Викторов, И.Ж.Бунин Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. – М.: ИПКОН РАН, 2006.
2. В.А.Чантурия, Т.А.Иванова, И.А.Хабарова, М.В. Рязанцева // ФТПРПИ. 2007. № 1. С.91.
3. Т.А.Иванова, И.Ж.Бунин, И.А.Хабарова // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т.72. № 10. С. 1403.
4. И.А.Хабарова // Перспективные материалы. 2008. Спец. вып. (ноябрь). С. 613.
5. М.В.Рязанцева Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: УРАН ИПКОН РАН, 2009.
6. В.А.Чантурия, И.Ж.Бунин, М.В.Рязанцева и др. // ФТПРПИ. 2011. № 4. С 108.
7. V.A.Chanturiya, I.Zh.Bunin, M.V.Ryazantseva and L.O.Filippov // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2011. Vol. 32. № 2. P 105.
8. И.А.Хабарова Автореф. дис. канд. техн. наук. М.: УРАН ИПКОН РАН, 2011.
9. Р.Ш.Шафеев, В.А.Чантурия, В.П.Якушкин Влияние ионизирующих излучений на процесс флотации. – М.: Наука, 1973.

### **ПОИСК СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО НОВОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

**Харин Е.И.**

*ИМЕТ УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург, harin-ei@mail.ru*

Существующая в настоящее время технологическая схема переработки молибденовых концентратов, включающая на начальной стадии процесс окислительного обжига, неблагоприятна как в экономическом, так и в экологическом отношении. Обжиг сопровождается выделением в газовую фазу сернистого газа, более половины рения в виде  $Re_2O_7$  и частично молибдена в виде  $MoO_3$  [1-3]. Это создает экологические проблемы и приводит к безвозвратным потерям металлов. Кроме того последующая гидрометаллургическая переработка обожженного продукта приводит к появлению сточных вод и чрезвычайно технически усложнена. В результате в товарные продукты извлекается в лучшем случае не более 50 – 60% Re и 90% Mo [3-5].

При ограниченной возможности импорта рения необходимо развитие собственной минерально-сырьевой базы, но не по традиционным схемам, а по новым технологиям, отвечающим условиям как в экологическом, так и в экономическом плане.

В ИМЕТ УрО РАН выполнены исследования окислительного обжига сульфидного молибденового концентрата нового месторождения. Концентрат получен при обогащении руды, добытой из разведочного карьера [6]. Молибденовый концентрат обжигали с оксидом кальция (стехиометрически необходимого для связывания серы, молибдена и рения) в соотношении 1:2,5 при температуре 550-600°C и продолжительностью 60-90 мин. В результате сернистый газ преобразуется в сульфат кальция и в газовую фазу не выделяется. В огарке полностью остаются молибден и рений в виде молибдата и перрената кальция.

Содержание  $SO_2$  в отходящих газах определяли газоанализатором модели «МГЛ-19.3А». Нами установлено, что содержание  $SO_2$  в отходящих газах или отсутствует, или не превышает  $2,5 \text{ мг/м}^3$  (ПДК по  $SO_2$   $10 \text{ мг/ м}^3$ ). Отходящие газы пропускали через щелочной раствор для улавливания рения. Содержание рения в растворе определяли качественно калориметрическим методом, основанным на образовании коричнево – желтого соединения рения с роданитом. Это соединение образуется при обработке щелочного раствора смесью  $SnCl_2$  и  $KCN$  (1) [9]. Рений в щелочном растворе не обнаружен.



Были проведены эксперименты по селективному выщелачиванию перрената кальция из обожженного молибденового концентрата, с целью изыскания оптимальных условий: температуры, продолжительности и отношения твердой и жидкой фаз.

Далее при поиске извлечения рения из раствора опробованы пять сорбентов: АН-31, АВ-17, АМП, Purolite А-170 (далее А-170), Purolite А-172 (далее А-172). Для сорбентов А-170 и А-172 использовали синтетический раствор, содержащий Re - 1,5 г/дм<sup>3</sup>, Мо - 2 г/дм<sup>3</sup>, рН=5-6, а для АН-31, АВ-17, АМП раствор, содержащий Re - 0,25 г/дм<sup>3</sup>, Мо - 0,5 г/дм<sup>3</sup>, рН=5-6. Эксперименты проводили в динамических условиях. Навеску ионита объемом 10 мл загружали в стеклянную колонку. Через колонку пропускали раствор, содержащий ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> и МоО<sub>4</sub><sup>2-</sup> до полного проскока рения. Скорость пропускания растворов при сорбции и десорбции – 1 уд. об./ч. Контроль за работой ионита осуществляли систематическим отбором и анализом проб фильтрата на содержание рения и молибдена.

Выходные кривые сорбции исследуемых анионитов, представлены на рисунках 1 и 2, емкостные характеристики анионитов по рению представлены в таблице 1. Установлено, что сорбенты А-170 и А-172 по сравнению с другими обладают повышенной емкостью по рению. Однако А-170 одновременно с рением сорбирует больше молибдена, чем А-172 (Рис. 3). После насыщения рением иониты были отмыты водой (3-4 удельных объема) от исходного раствора. Десорбцию рения осуществляли 12%-ным водным раствором аммиака нагретым до 50°С. Степень десорбции анионитов А-170 и А-172 после пропускания 3-4 удельных объемов элюирующего раствора составила не менее 96 % (концентрация рения в первых двух десорбатах соответственно 20 и 25 г/дм<sup>3</sup>), а степень десорбции из анионитов АН-31, АВ-17, АМП не более 20% (концентрация рения в десорбатах 0,5-1 г/л). Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой эффективности сорбционного способа, в частности, при использовании анионитов А-170 и А-172. Из всех опробованных образцов только анионит А-172 отвечает требованию высокой селективности к рению в присутствии молибдена.

Таблица 1-Емкостные характеристики анионитов по рению при сорбции в динамических условиях

Сорбент	Динамическая объемная емкость, г/дм <sup>3</sup>	Полная динамическая объемная емкость, г/дм <sup>3</sup>
АН-31	57,8	63,8
АМП	68,2	74,2
АВ-17	72,4	79,1
А-170	75,0	82,5
А-172	88,1	95,8

Кеки после выщелачивания рения обрабатывали водным раствором соды при концентрации 150-200 г/дм<sup>3</sup>, температуре 90°С, отношении твердой и жидкой фазы 1:4 (Рис. 4). Извлечение молибдена в раствор составляет до 99% [10].

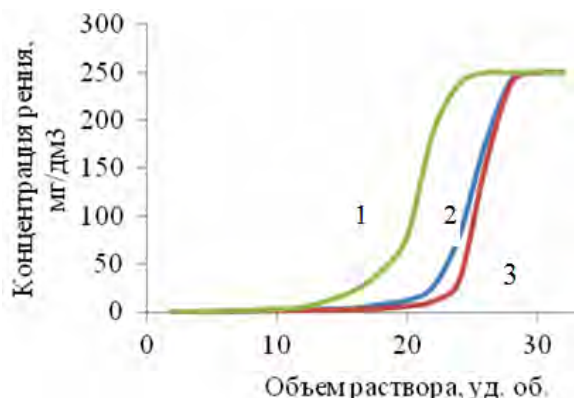


Рис. 1 Выходные кривые сорбции рения анионитами АН-31(1), АМП(2), АВ-17(3)

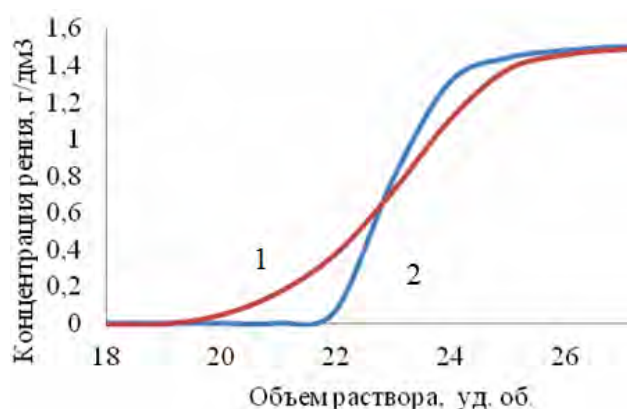


Рис. 2 Выходные кривые сорбции рения анионитами А-170(1), А-172(2)



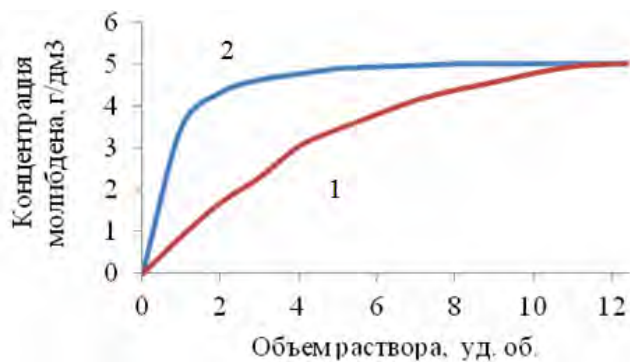


Рис. 3 Выходные кривые сорбции молибдена анионитами А-170(1), А-172(2)

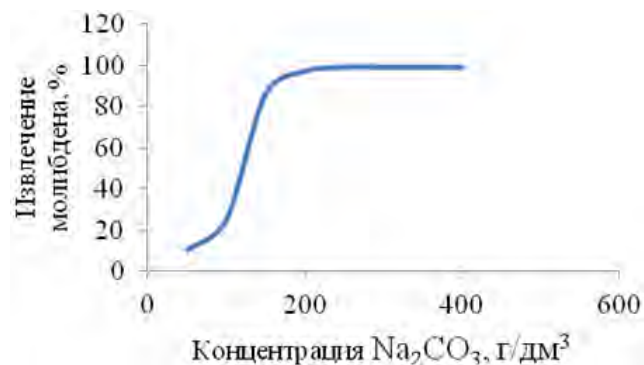


Рис. 4 Зависимость извлечения молибдена в раствор из огарка от концентрации соды

### Выводы

1. В лабораторных масштабах установлены условия окислительного обжига молибденового концентрата с добавкой CaO без выделения в газовую фазу сернистого газа и потери летучих соединений молибдена и рения.

2. Из полученного огарка разработаны способы селективного выщелачивания вначале рения, а затем молибдена. Селективное выщелачивание этих металлов является предпосылкой для получения высокочистых молибденовых и рениевых продуктов.

3. Для извлечения рения из раствора выщелачивания опробованы пять сорбентов, из всех опробованных образцов можно выделить Purolite А-172, в связи с его высокой емкостью, а также высокой селективностью к рению в присутствии молибдена.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-03-12039 офи-м-2011).

Соавторы: Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Зеленин Е.А., Евдокимова О.В.

### Список литературы

1. Коровин С.С., Букин В.И., Федеров П.И. и др. Редкие и рассеянные элементы // - М.: МИСиС, 2003. Т. 3. - 404 с.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Metallургия редких металлов // М.: Metallургия, 1973. 608 с.
3. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Metallургия рения // - М.: Наука, 2007. - 298 с.
4. Зеликман А.Н. Молибден // - М.: Metallургия, 1970. - 440 с.
5. Лебедев К.Б. Рений // - М.: Metallургиздат, 1963. - 207 с.
6. Левин В.Я., Антонова Л.Г., Самсонов А.В. и др. Геология и особенности рудогенеза Южно – Шамейского месторождения молибдена на среднем урале // Геология рудных месторождений. 1995. Т.37. № 6. С. 530-539.
7. Гиллербранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу // - М.: Госхимиздат, 1960. - 345 с.
8. Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Лобанов В.Г., Зеленин Е.А. Патент РФ №2393253, Бюл. №18, 27.06.2010

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЫЛИ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

Хилько А.А.

Российская Федерация, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
aakhilko01@mail.ru

Ежегодно в металлургии, в частности в электросталеплавильном производстве, образуется огромное количество отходов, которые для устойчивого развития отрасли и улучшения экологической обстановки в металлургических регионах необходимо перерабатывать и утилизировать. В дуговых сталеплавильных печах (ДСП) образование пыли может достигать до 26 кг на 1 т стали. В уловленной



пыли содержится большое количество ценных компонентов, таких как железо, цветные металлы (Zn, Pb) и др.

Перспективным направлением является использование плазменного нагрева для извлечения из пыли легко испаряющихся компонентов. Для изучения процесса испарения цинка и свинца из пыли использовали лабораторную плазменно-дуговую установку с графитовым катодом. Опыты проводили в атмосфере аргона при силе тока разряда 130-200 А, напряжении 30 В, общем давлении в камере печи 0,8 МПа.

Исследован процесс плазменной переработки пыли электросталеплавильного производства с содержанием (% масс.): Fe – 24,85, Zn – 12, Pb – 2,1. В качестве тиглей использовали графитовые трубки с внутренним диаметром 12 мм, толщиной стенки 4 мм и высотой 20-40 мм. В пыль добавляли графит для восстановления оксидов. Графитовый тигель с образцом пыли устанавливали на медную водоохлаждаемую подложку (анод). Обработку плазменной дугой проводили в течение 0,5-5 мин. После выключения разряда собирали пыль со стенок камеры. В тигле оставался спек с мелкими вкраплениями металла, который легко рассыпался. Режимы плавки и состав вторичной пыли приведены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы плавки и состав вторичной пыли.

№ образца	Время обработки, мин	Масса образца, г	Соотношение пыль : графит	Высота графитового тигля, мм	Расстояние от катода до образца, мм	Сила тока, А	Напряжение, В	Содержание, % масс.				
								Анализатор Магний 1			Анализ на ЛМА-10	
								Fe	Zn	Pb	Zn	Pb
10	0,5	9	5:1	21	8	117	30	59	36	-	25	5
1.1	2	10	4:1	40	7	160	40	9	67	13	-	-
9	2	9	5:1	21	8	117	30	9	83	-	55	19
11	3	9	5:1	21	8	133	30	14	83	-	56	19
1	4	11	4:1	28	10	133	30	10	87	-	60	24
5	4	7	4:1	30	7	220	30	-	-	-	56	18
12	4	9	5:1	21	8	133	30	12	84	-	57	20
1.2	5	10	4:1	40	7	160	40	7	69	12	-	-

Приведенные в табл. 1 результаты свидетельствуют о том, что вторичная пыль обогащается цинком и свинцом начиная со 2-й минуты обработки плазмой. Однако использованный в этих экспериментах метод анализа позволил нам оценить только относительное изменение содержания цинка и свинца в исходном образце и вторичной пыли. Параллельно проводился атомно-эмиссионный анализ, для возможности определения содержания железа, цинка, свинца и других компонентов пыли.

С помощью программы Тетга было выполнено термодинамического моделирования плазмохимических процессов (рис. 1).

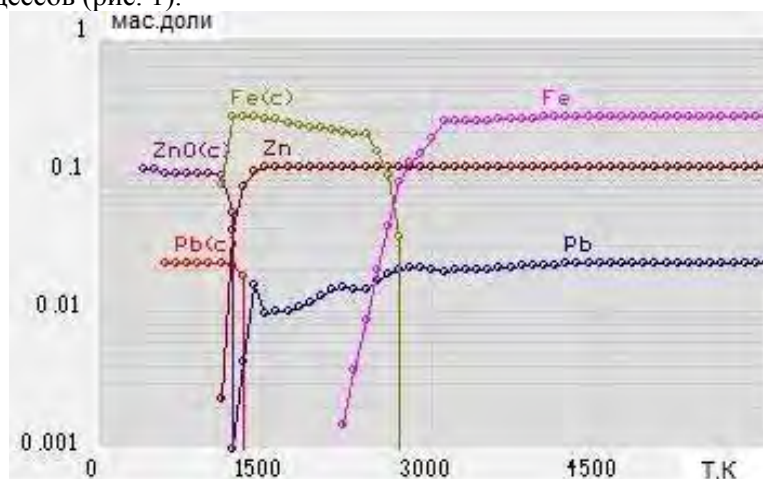


Рисунок 1 - Зависимость содержания компонентов пыли в газовой фазе от температуры

На рисунке 1 видно, что оксид цинка ZnO(c) существует примерно до температуры 1300 К. При температуре выше 1300 К ZnO(c) разлагается, образуя пары цинка Zn. Свинец полностью переходит в газовую фазу в виде Pb и PbO (менее 0,001 % масс.). Железо остается в конденсированной фазе Fe(c).

На основе полученных результатов рассчитан материальный баланс процесса извлечения цинка и свинца из пыли. Степень удаления цинка  $\beta$  определяется с учетом массовых расходов компонентов и содержания в них цинка:

$$\beta = \left( 1 - \frac{m_{\text{ост}} \cdot (Zn_{\text{ост}})}{m_{\text{исх}} \cdot (Zn_{\text{исх}})} \right) \cdot 100$$

где  $m_{\text{ост}}$  - масса остатка в тигле, г;

$(Zn_{\text{ост}})$  - содержание цинка в остатке в тигле, %;

$m_{\text{исх}}$  - масса исходной пыли в ходе эксперимента, г;

$(Zn_{\text{исх}})$  - содержание цинка в исходной пыли, %.

Извлечение цинка и свинца составляет 98 и 96 % соответственно.

Приведенные результаты экспериментов в плазменно-дуговой установке согласуются с расчетами по программе «Тетра». В процессе переработки пыли в плазменно-дуговой печи цинк и свинец практически полностью удаляются в газовую фазу, формируя вторичную пыль.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Симонян Л.М.

## ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПИРРОТИНОВ ИЗ ПИРИТА

Чепуштанова Т.А.

*Казахстан, Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, tanya2305@list.ru*

Проблема переработки пиритного сырья стоит на втором месте в проблеме минимизации отходов после утилизации вскрышных пород. Поэтому серьезным резервом в повышении производства металлов является переработка труднообогатимых пиритных полиметаллических руд.

С пиритным сырьем связан целый комплекс технологий и связанных с этим проблем:

1) извлечение золота из упорного сырья – пиритного и арсенопиритного, которое составляет 30 % всех мировых запасов золота. Существуют 2 основные причины недоизвлечения золота: наличие в рудах тонковкрапленного золота, при этом пирит и арсенопирит являются основными «физическими депрессорами» золота; явление торможения, а в ряде случаев и полное прекращение процесса растворения золота в результате связывания цианида и кислорода в растворах с химически активными соединениями серного железа (пирротинами), меди, сурьмы, мышьяка и некоторыми другими минеральными примесями.

2) Технология переработки пиритного сырья с получением серной кислоты, что является весьма актуальным для уранового производства;

3) Технологии, направленные на переработку пиритных промпродуктов, содержащих цветные металлы.

4) Одним из самых современных направлений – это использование пирит-пирротинового сырья в качестве дешевого железосодержащего сырья для получения нанодисперсных порошков оксидов железа.

Совершенствование технологий переработки пиритсодержащего сырья, включающих предварительную термическую активацию, требует глубокого изучения структуры и свойств пирротиннов, образующихся при обжиге пирита. Детальное изучение структур и свойств высших пиритсодержащих сульфидов и пирротиннов позволит прогнозировать поведение пирротиннов в процессе их пиро- и гидрометаллургической переработки, повысить извлечение ценных металлов, улучшить показатели технологических процессов.

В работе изложены результаты технологических исследований по синтезу пирротиннов из пирита, изучению структурных и технологических свойств нестехиометрических, гексагональных пирротиннов, полученных путем термического разложения природного пирита в условиях с ограниченным количеством кислорода. Исходный природный пирит – 99 % пирита, синтетические пирротины, полученные из пирита состава  $Fe_{0,85}S$  до  $Fe_{0,9}S$ .

Как следует из литературных данных, способы получения пирротинов многообразны. Сложность в получении пирротинов заключается в нестабильном, переменном составе получаемых пирротинов, т.к. они обладают ограниченной химической стабильностью.

В связи с вышесказанным предложена следующая методика получения пирротинов: навеска мономинерального пирита разлагается в атмосфере с ограниченным количеством кислорода с получением огарка, содержащего различное количество серы, далее проводится отжиг-гомогенизация продуктов разложения пирита, с получением пирротинов переменного состава.

Методика позволяет достичь стабильные, «равновесные структуры» пирротинов (рисунок). Совпадение конечных составов фаз в параллельных опытах служит критерием достижения равновесия. Изучение пирротинов, полученных в атмосфере с ограниченным содержанием кислорода позволяет уточнить структуру и технологические свойства образцов, полученных в условиях более приближенных к практическим.

Дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) установлены магнитные фазовые переходы в пирротинах, а более развитый фазовый переход в точке Нееля 320 °С отмечается у пирротина состава  $Fe_{0,855}S$ .

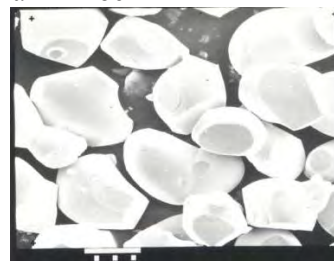
На основании результатов рентгенографического изучения, установлено, что пирротины обладают гексагональной структурой с типами решеток 3С и 2А7С. Мессбауэровскими исследованиями установлено, что для пирротинов состава  $Fe_{0,855}S$ - $Fe_{0,888}S$  характерно послойное упорядочение распределение катионных вакансий; а в пирротинах  $Fe_{0,89}S$ ,  $Fe_{0,90}S$  - наблюдается хаотическое распределение катионных вакансий, обусловленное их малой концентрацией ( $x$  в  $Fe_{1-x}S=0,11,0,10$ ).

Установлено непрерывное (в интервале температур от -23 до -185 °С) изменение ориентации моментов ионов А-подрешетки пирротина  $Fe_{0,88}S$ , т.е. той подрешетки, которая не подвержена действию вакансий. Установлено, что в пирротине  $Fe_{0,88}S$  происходит переориентация спинов в подрешетке А, в то время как две другие подрешетки сохраняют неизменными свои параметры сверхтонкой структуры.

Высокотемпературной рентгенографией установлено, что магнитный фазовый переход в точке Нееля в пирротине  $Fe_{0,85}S$  при температуре 320 °С способствует образованию микрофаз, увеличению дефектности и изменению упорядоченности катионных вакансий, такие структурные изменения вызваны переходом из антиферромагнитного состояния в парамагнитное



а) -  $Fe_{0,85}S$ ,



б)  $Fe_{0,90}S$

Рисунок - Микрофотографии гексагональных пирротинов

Методом Фарадея установлено, что до 240 °С в пирротинах  $Fe_{0,855}S$ ,  $Fe_{0,888}S$ ,  $Fe_{0,90}S$  проявляется температурный гистерезис магнитных свойств. Причиной гистерезиса, является перераспределение вакансий, возникающих в решетке пирротина.

Резкое падение магнитной восприимчивости пирротинов  $Fe_{0,855}S$ ,  $Fe_{0,888}S$ ,  $Fe_{0,90}S$  при 570 °С вызвано исчезновением упорядоченной структуры вакансий. При температурах 700-800 °С пирротины обладают максимальной магнитной восприимчивостью:  $Fe_{0,855}S=3,75$ ;  $Fe_{0,888}S=5,43$ ;  $Fe_{0,909}S= 2,18$  ед. СИ;

Для изучения поведения пирротинов при гидрометаллургических способах изучен  $\xi$ -потенциал.  $\xi$ -потенциал в пирротинах  $Fe_{0,855}S$  -  $Fe_{0,89}S$  увеличивается при повышении рН от 5 до 13. В зависимости от состава пирротинов, с уменьшением содержания серы,  $\xi$ -потенциал уменьшается с - 52,1 мВ у пирротина  $Fe_{0,85}S$  до - 40,8 мВ у пирротина  $Fe_{0,89}S$ , т.е. флотуемость пирротинов при уменьшении содержания серы в его составе снижается.

Впервые экспериментально определена теплоемкость пирротинов  $Fe_{0,855}S$  -  $Fe_{0,90}S$ . Установлено, что при температуре Нееля величина теплоемкости синтезированных пирротинов в зависимости от содержания серы (от 53,05 до 53,27 ат.%) уменьшается от 73,42 до 73,30 Дж/моль·°С. Теплоемкость пирротинов  $Fe_{0,855}S$  -  $Fe_{0,888}S$  при температурах 550– 615 °С практически одинаковая, а при более

высоких температурах уменьшается. С увеличением температуры теплоемкость пирротинов составов от  $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$  –  $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$  уменьшается.

Таким образом, использован комплекс физико-химических методов исследования для изучения структурных и технологических свойств пирротинов. Результаты рекомендуются в качестве теоретической и практической базы для усовершенствования и оптимизации существующих и разработки новых технологий обжига пиритного сырья – получение пирротинизированных огарков пригодных для магнитного и флотационного обогащения.

#### **Выражение благодарности**

Благодарю за поддержку и развитие Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, Горную Школу Колорадо (США, Голден) и лично доктора технических наук, профессора Луганова Владимира Алексеевича.

**СЕКЦИЯ 7 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ  
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И  
НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ  
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»**

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Алексеева Т.А.

Россия, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», [tat-alekseeva@mail.ru](mailto:tat-alekseeva@mail.ru)

Отличительной особенностью полупроводниковых пленок халькогенидов металлов, полученных гидрохимическим осаждением, является их высокий уровень фоточувствительности к ИК-излучению, что, несомненно, важно при их использовании в оптоэлектронике. Варьированием условий осаждения тонких пленок можно регулировать процесс зародышеобразования и последующего их роста, изменяя тем самым их функциональные и полупроводниковые свойства.

В настоящем исследовании изучалось влияние различных солей кадмия на процесс осаждения и структуру пленочного сульфида свинца. Соли кадмия  $CdCl_2$ ,  $CdBr_2$ ,  $CdI_2$ ,  $Cd(CH_3COO)_2$ ,  $CdSO_4$  вводились в реакционную смесь в концентрациях более  $10^{-2}$  моль/л с целью формирования твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , обладающих высоким уровнем пересыщения по замещающему компоненту.

При содержании в реакционной смеси любой из исследованных солей до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л период кристаллической решетки остается практически постоянным и составляет  $0.5935 \pm 0.0001$  нм, что фактически соответствует справочному значению для монокристаллического образца  $PbS$  со структурой  $B1$ . При дальнейшем увеличении концентрации солей кадмия в реакторе значение постоянной решетки начинает снижаться, свидетельствуя об образовании твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  путем изоморфного замещения ионов свинца в решетке  $PbS$  на кадмий. Исходя из найденных значений постоянной решетки при одинаковой концентрации солей, можно констатировать, что состав твердого раствора в определенных пределах зависит от вида анионной компоненты. Так при концентрации соли  $0.03$  моль/л наибольшее содержание  $CdS$  в твердом растворе наблюдается в случае использования ацетата, а наименьшее йодида кадмия. Таким образом, концентрация кадмия около  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л является пороговой для образования фазы твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$ .

Характер легирующего действия кадмия на сульфид свинца в значительной мере сказывается и на его фотоэлектрических свойствах. Пленки, осажденные из реакционной смеси с содержанием соли кадмия  $(2-8) \cdot 10^{-3}$  моль/л, по своим спектральным характеристикам соответствуют индивидуальному  $PbS$ , проявляя фоточувствительность в диапазоне  $0.4-3.0$  мкм. Однако при этом обнаружены ряд кардинальных особенностей:

- возрастание темнового сопротивления слоев;
- сенсibilизация слоев, в процессе которой величина фотоответа возрастает в сотни раз по сравнению с сульфидом свинца, осажденном в отсутствие соли кадмия, при постоянной времени  $13-17$  мкс;
- снижение собственных шумов пленок с охлаждением, способствующее резкому возрастанию отношения сигнал – шум при снижении рабочей температуры.

Обнаруженные эффекты легирующего действия кадмия на пленки сульфида свинца находятся в довольно узком концентрационном интервале по вводимому в реакционную смесь металлу. Допирование реакционной смеси солями кадмия до момента образования твердого раствора замещения приводит к модификации полупроводниковых и фотоэлектрических свойств пленок сульфида свинца, обеспечивая получение обладающего высоким уровнем фоточувствительности материала, что позволит создать на его основе ИК-детекторы с уникальным комплексом фотоэлектрических характеристик.

Автор выражает благодарность научному руководителю Маркову В.Ф.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЁКОЛ СИСТЕМЫ $SiO_2-GeO_2-P_2O_5-Vi$ И СВЕТОВОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПО МСVD ТЕХНОЛОГИИ.

Афанасьев Ф. В.

Россия, ИХВВ РАН, [kamerton-fis@mail.ru](mailto:kamerton-fis@mail.ru)

Стёкла, легированные висмутом, привлекают к себе огромное внимание как возможная основа для широкополосных оптических усилителей в системах волоконной связи. Среди всех возможных вариантов составов стёкол, легированных висмутом, фосфоргерманосилкатные стёкла обладают рядом

преимуществ, а именно: более низкими оптическими потерями в диапазоне 1-1.3 мкм, наличием широкополосной люминесценции с центром на 1.3 мкм, а также широкополосным усилением по сравнению с другими стёклами.

Цель данной работы заключается в изучении оптических свойств фосфоргерманосиликатных стёкол, легированных висмутом, и определении оптимальной концентрации оксида фосфора в сердцевине материала, обладающего высокой интенсивностью люминесценции (с центром на 1.3 мкм при накачке от LD на 800 нм) и низкими потерями.

Образцы высокочистых стёкол системы  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , легированных висмутом, были получены по стандартной MCVD технологии (Рис.1). В качестве изменяемого параметра при получении заготовок была выбрана относительная концентрация  $\text{POCl}_3$  (ОСЧ) в исходной парогазовой смеси. Подача висмута в сердцевину контролировалась потоком инертного газа (гелия или аргона, ОСЧ) через термостатируемую ампулу, содержащую трибромид висмута, и оставалась постоянной для всех образцов. Из полученных заготовок были вытянуты многомодовые световоды.

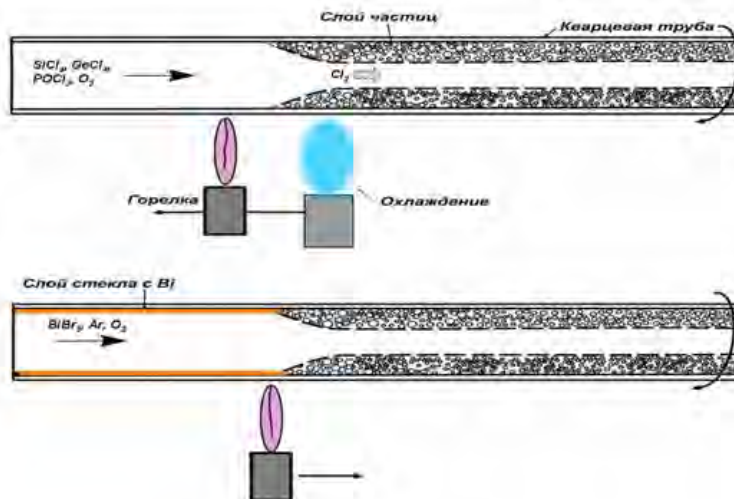


Рисунок 1. Схема процесса получения стёкол системы  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , легированных висмутом.

Концентрация каждого из компонентов стёкол определялась методом масс-спектрокопии. Результаты анализа представлены в таблице 1.

масс. %	e	i
,8	,6	,33
,3	,5	,25
,3	,9	,11
,3	,7	,02

Таблица 1. Результаты масс-спектрометрического анализа образцов стёкол.

Измерение распределения легирующей добавки по длине заготовок осуществлялось на специальном приборе с накачкой от лазерного диода на 800 нм (Рис.2).



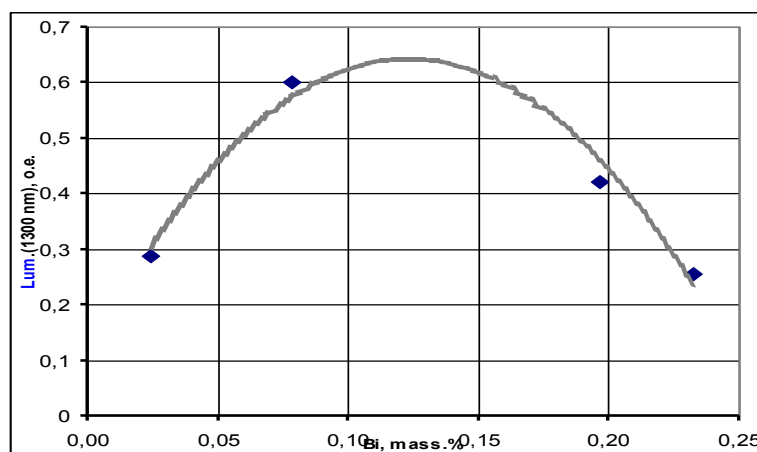


Рисунок 2. Зависимость интенсивности люминесценции на 1300 нм (при накачке от LD на 800 нм) от концентрации висмута в сердцевине световодов.

Спектры поглощения световодов ( $L=50\text{м}$ ), вытянутых из заготовок, были измерены в диапазоне длин волн 800-1700 нм (Рис. 3).

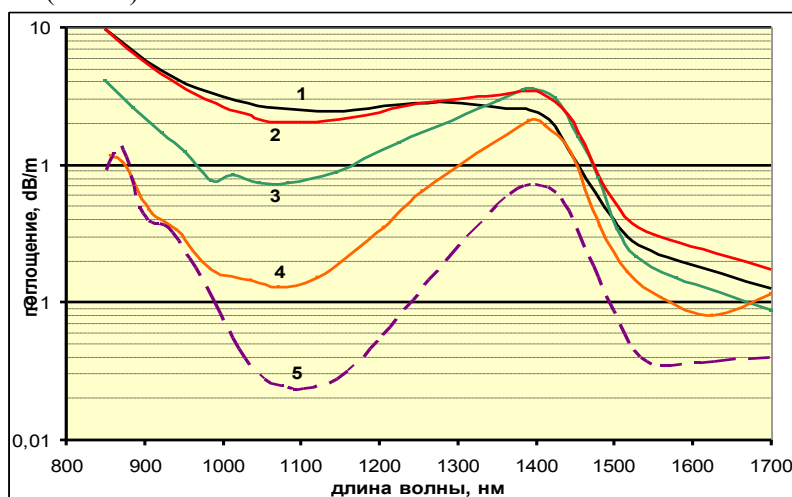


Рисунок 3. Спектры поглощения световодов (цифры над кривыми указывают номер образца).

На основании проведённых исследований было показано, что увеличение концентрации оксида фосфора приводит к увеличению концентрации осаждаемого висмута в сердцевинах световодов, которое в свою очередь ведёт к росту интенсивности люминесценции (1300 нм) при накачке от LD на 800 нм, достигая максимума при пороговой концентрации висмута 0,13 масс.% (для данной матрицы), а также к более быстрому росту оптических потерь (механизм которых на данный момент не удалось установить) в диапазоне 800-1600 нм. Таким образом, для получения высококчистых стёкол и световодов системы  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}$  с низкими оптическими потерями и активными ИК-центрами необходимо определение оптимального соотношения оксидов фосфора и висмута в стекле.

#### Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Хопину В. Ф., а также сотрудникам ЛТВС Гурьянову А. Н., Абрамову А. Н. и Вечканову Н. Н. за ценные консультации и помощь в проведении эксперимента.

## ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ

Бажин П.М.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, г. Черноголовка, [olimp@ism.ac.ru](mailto:olimp@ism.ac.ru)

При использовании разработанных нами СВС-электродов [1,2] и процесса нанесения защитных покрытий (электроискровое легирование) приводит к образованию наноразмерных структурных составляющих в самом защитном покрытии (рис.1), что влечет увеличение в разы эксплуатационных характеристик обрабатываемых деталей и инструмента. Размеры структурных износостойких составляющих TiC (TiB<sub>2</sub>) на поверхности покрытия составляют порядка 50-300 нм. По мере приближения к подложке размер зерен уменьшается и достигает порядка 20-100 нм. Это объясняется различными скоростями теплоотвода. Подложка охлаждается интенсивнее, следовательно, интенсивнее охлаждаются структурные составляющие покрытия. В результате чего зерна не успевают вырасти до крупных размеров. На поверхности под действием постоянных разрядов теплоотвод снижается, в результате температура расплава выше и зерна вырастают до более крупных размеров (до 300 нм). При этом зерна карбида (диборида) титана расположены в матрице железной подложки и имеют округлую форму. Твердосплавные зерна равномерно расположены в металлической матрице по всему объему переходной зоны «покрытие- подложка», что обуславливает увеличение адгезии материала электрода с основой.

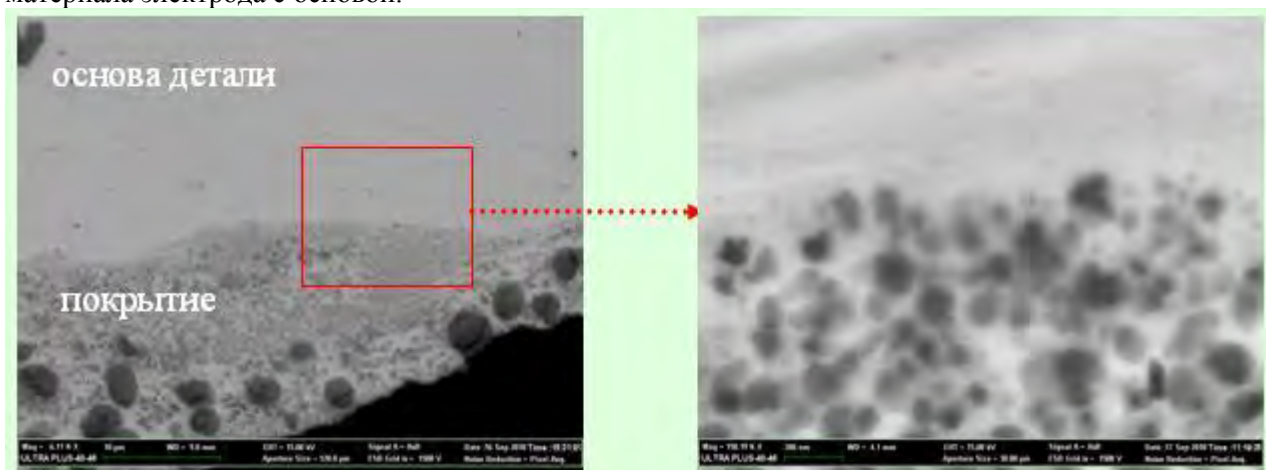


Рис.1. Микроструктура покрытия из СВС-электрода.

Защитное покрытие из полученных керамических СВС-материалов с наноразмерной структурой сформировано по принципу пилообразования затачивающихся лезвий, согласно которым зубцы на лезвии формируются автоматически при изнашивании зернистого твердосплавного материала режущего слоя (рис.2). При работе инструмента с таким покрытием будет происходить постоянное возобновление режущей способности за счет износа металлической матрицы и выпадения тугоплавких зерен, что постоянно поддерживает на режущей кромке пилообразную поверхность. Это позволит снизить наростообразование, а следовательно и энергосиловые затраты при резании [3].

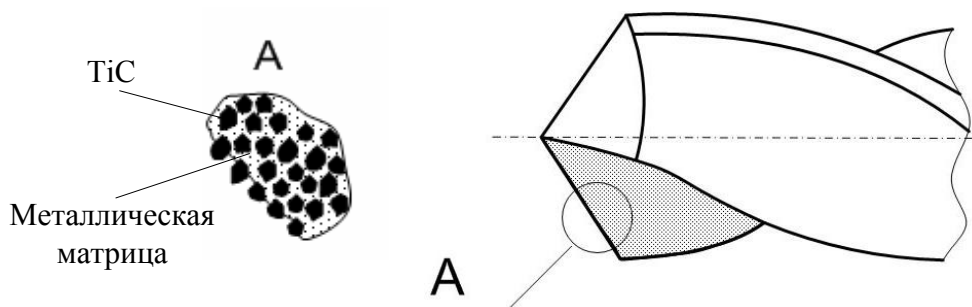


Рис.2. Схематическое представление работы сверла с защитным покрытием из СВС-электродов.

Список литературы:

1. Бажин П.М., Столин А.М. Получение методом СВС-экструзии электродов для электроискрового легирования. Свойства и перспективы применения. // Труды ГОСНИТИ, 2010, Т.106, С. 125-127.

2. Бажин П.М., Столин А.М., Щербаков В.А., Замяткина Е.В. Композитная нанокерамика, полученная методом СВС-экструзии.// ДАН, Химическая технология. 2010.- Т. 430.- № 5.- С. 650-653.

3. Ф.И.Пантелеенко, А.М.Столин, Л.В.Маркова, В.В.Саранцев, П.М.Бажин, Е.Л.Азаренко. Нанесение карбидных покрытий на режущий инструмент с использованием СВС и ЭИЛ// Упрочняющие технологии и покрытия. – №2 (86) – 2012. – С.24-28.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК №14.740.11.0821 и ГК № 02.740.11.0618 и проекта ведущей научной школы ФГБОУ ВПО "ТГТУ" НШ-3550.2012.3.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Столину Александру Моисеевичу.

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

**Бармин А. Е.**

*Украина, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
axel.com.ua@gmail.com*

Рост научного интереса к PVD технологии, обусловлен специфичностью физико-механических свойств получаемых пленочных материалов, связанных со структурными особенностями и размерными эффектами, что позволяет использовать их в различных областях производства [1], таких как сенсорные устройства, полупроводниковая техника, магнитные носители информации, защитные покрытия, износостойкие покрытия и др.

В тоже время накопленная на сегодняшний день информация по изучению структуры и физико-механических свойств толстых конденсатов на основе железа, относится в основном к объектам систем железо-химическое соединение ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $NbC$ ) [2-4] с размером зерна значительно больше 100 нм. Что касается соответствующей информации о композиционных материалах типа железо-металл вакуумного происхождения, то она практически отсутствует.

В связи с этим целью данной работы являлось изучение влияния различных легирующих компонентов вводимых в паровую фазу на структуру и механические свойства вакуумных конденсатов на основе железа.

Объектами исследования служили фольги Fe-W толщиной 10 - 30 мкм, полученные электроннолучевым испарением в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па и осаждением на неориентируемые ситалловые подложки в интервале температур 250 – 550°C. Количество легирующего элемента (W) в конденсате изменялось от 0,1 до 0,8 ат. %, путем варьирования скорости осаждения компонентов [5].

Элементный состав конденсатов изучали методами рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Структурные исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ-100 и JEM – 2100 и рентгеновской дифрактометрии на ДРОН-3. Электронно-микроскопические исследования проводились на образцах, утоненных струйной электролитической полировкой. Оценка механических свойств производилась измерением микротвердости на приборе ПМТ-3 и испытанием на активное растяжение на установке TIRATEST-2300.

На рис.1 представлены концентрационные зависимости размера зерна для различных систем на основе железа. Видно, что все кривые имеют схожий характер - наиболее сильная зависимость наблюдается при малых концентрациях легирующего компонента, так для систем Fe- $Al_2O_3$ , Fe- $ZrO_2$ , Fe- $ZrB_2$ , Fe- $NbC$  это  $\sim 1-1,5$  об. %, для Fe-W – 0,3-1 об. %. При увеличении содержания легирующего компонента зависимости постепенно выходят на насыщение. Данный ход зависимостей указывает, что характер и размерность зеренной структуры определяется на ранней стадии формирования конденсата при оттеснении легирующего компонента на границы зародышей. Необходимо отметить, что вольфрам оказывает более эффективное модифицирующее воздействие на структуру конденсатов по сравнению с химическими соединениями, это по-видимому, обусловлено его более высокой диффузионной подвижностью. Так легирование парового потока вольфрамом до 1,1 об. % обеспечивает получение

субмикро- и нанокристаллической структуры, вследствие чего значительно повышаются и прочностные свойства материала. Как отмечалось и ранее [5, 6], во всем

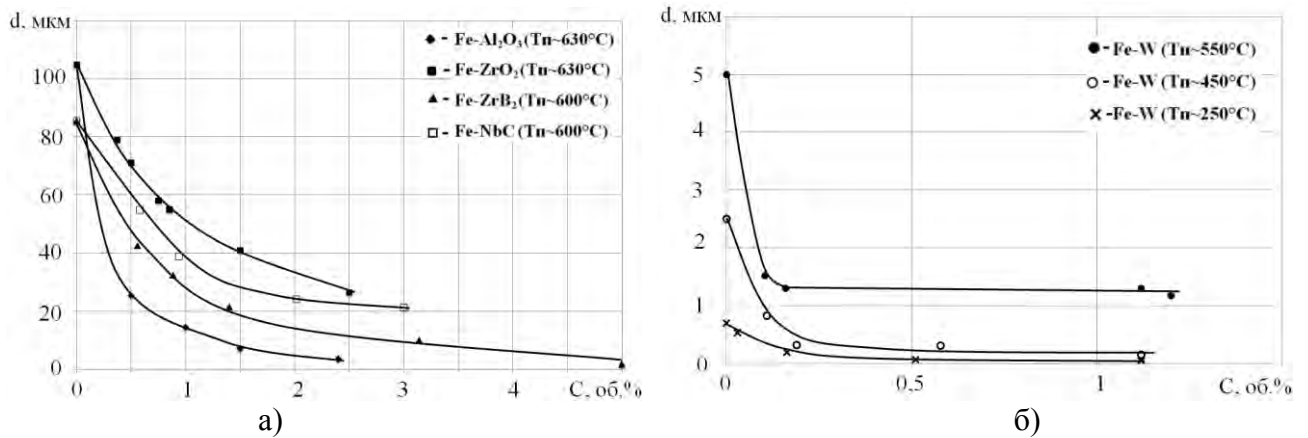


Рис.1 Концентрационная зависимость размера зерна для вакуумных конденсатов: а) Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, NbC [2,3]; б) Fe-W.

исследованном концентрационном и температурном интервалах конденсаты системы Fe-W, в отличие от Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-ZrO<sub>2</sub>, Fe-ZrB<sub>2</sub>, Fe-NbC, являются однофазными. Таким образом, основной вклад в повышение механических свойств конденсатов Fe-W вносит зернограничное упрочнение.

Из представленных на рис.2 концентрационных зависимостей механических свойств видно, что легирование конденсатов железа, как химическими соединениями, так и вольфрамом приводит к увеличению микротвердости и условного предела текучести. Причем максимальные показатели во всем диапазоне концентраций наблюдается для системы железо – вольфрам, что, по-видимому, обусловлено более дисперсной структурой. Так, например, при содержании легирующих компонентов ~ 1 об. % разница между прочностными характеристиками составляет 30-60% для микротвердости и 25-55% для условного предела текучести. Необходимо отметить, что пластичность, при малом содержании легирующих компонентов до 1 об. %, для конденсатов Fe-W значительно ниже по сравнению с системами железо-химическое соединение, но уже при концентрации 1 об. % пластичность сопоставима с конденсатами Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и деформация до разрушения составляет ~ 2%.

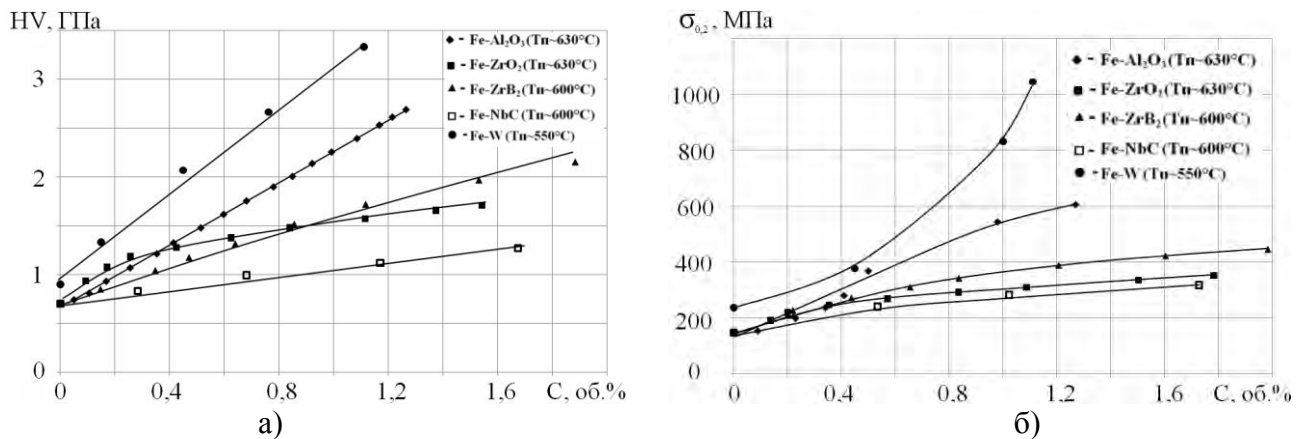


Рис.2 Концентрационная зависимость микротвердости (а) и условного предела текучести (б) для вакуумных конденсатов: Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, NbC [2,3]; W.

Таким образом, сравнительный анализ полученных экспериментальных результатов с литературными данными показывает, что легирование вольфрамом конденсатов железа не только более эффективно диспергирует зерненную структуру, но и интенсивнее повышает прочностные характеристики материала.

Автор выражает благодарность за оказанное содействие и ценные советы д. ф.-м. н., проф. Ильинскому А. И. и к. ф.-м. н. доц. Зубкову А.И.

Список литературы:

1. Гречанюк Н.И., Мухачев А.П. Современные электронно-лучевые технологии как эффективные высокотемпературные методы обработки металлов с получением слитков, защитных покрытий и композитов // Высокоэнергетическая обработка материалов: Сб. научн. тр. Редколл.: Соболев В. В. (отв. ред), Шиман Л.Н. и др. - Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2009. с 27-38.
2. Мовчан Б.Н., Малащенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. – Киев: Наук. думка, 1983. – 232 с.
3. Мовчан Б.А., Демчишин А.В., Кулак Л.Д. Зависимость структуры и механических свойств толстых конденсатов железо тугоплавкое соединение от содержания дисперсных частиц // ФММ. - 1977. - Т. 44. - Вып. 4. - С. 849 -857.
4. Xiu LIN, Yue SUN, Guang-Ping SONG, Xiao-Dong HE. Microstructure of Fe-based ODS High-temperature Alloy Sheet Prepared by EBPVD // Key Engineering Materials Vols. 353-358 (2007) pp. 1637-1640.
5. Бармин А. Е., Ильинский А. И., Зубков А. И. Субмикро- и нанокристаллические вакуумные конденсаты (фольги) на основе железа // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. - 2010, т. 8, № 3, с. 547—551.
6. Barmin A.E., Zubkov A.I., Il'inskii A.I. Structural features of iron vacuum condensates alloyed with tungsten // Functional Materials. – 2012, Vol.19, № 2 (в печати).

## УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НЕТЕПЛОСТОЙКИХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ ЗА СЧЕТ МОДИФИЦИРОВАННЫХ И ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ

**Васильев И.И.**

*Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ilham.v@yandex.ru*

Электрофизические методы получения защитных слоев не позволяют осаждать покрытие на нетеплостойкие стали из-за высокой температуры при ионной очистке поверхности, которая приводит к отпуску изделий из таких сталей. Для улучшения свойств защитных покрытий перед нанесением на инструментальные стали проводят очистку, финишную подготовку поверхности ВЧ плазмой пониженного давления.

При очистке поверхности необходимо обеспечить минимальную адсорбцию плазмообразующего газа. Для этого нужно использовать низкие энергии ионов. Кроме удаления загрязнений, которые обычными способами обработки не убираются, обработка в ВЧ емкостной плазме пониженного давления приводит к улучшению межфазной адгезии, физсорбции, смачиваемости, электростатическим воздействиям, взаимной диффузии.

В качестве образцов использовали образцы из У7А и ножи из стали У8 разбивочной машины кожевенно-мехового производства. Перед нанесением покрытия поверхность подложек подвергалась очистке в ВЧ емкостной плазме пониженного давления при следующих режимах: 20 минут в плазмообразующем газ – Ar, ток 0,7А, напряжение 6кВ, расход газа 0,08 г/с, далее обработка в плазмообразующем газе Ar + N<sub>2</sub> (70% + 30%) 40 минут, давление в камере варьировалось от 20 до 100 Па. Покрытия из наноструктурированного покрытия наносились в вакуумно-дуговой установке.

Для изучения структуры и микроструктуры поверхностного модифицированного слоя использовался металлографический анализ. Микротвердость слоя и зерен стали определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3. Параметр шероховатости определяли на металлографическом микроскопе Olympus OL S4000. Как показали исследования, обработка в ВЧЕ плазме существенно влияет только на параметр шероховатости, твердость и структура образцов из стали У8 и У7А не изменились, это говорит об умеренном температурном воздействии. Поверхность после плазменного воздействия становится более однородной, уменьшается высота микронеровностей, с поверхности удаляются примесные дефекты, таким образом, параметр шероховатости уменьшается на 20-25%.

После обработки в ВЧЕ плазме при разных давлениях на разбивочные ножи наносили наноструктурированное покрытие из нитридов переходных металлов. Упрочненные ножи испытывали в производственных условиях на ОАО «Мелита», г. Казань (рисунок 1).

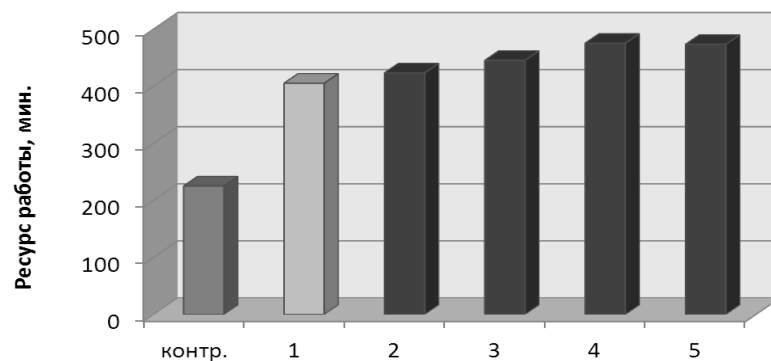


Рисунок 1 – Ресурс работы разбивочных ножей. 1)-с покрытием без ВЧЕ обработки, 2)-обработка в ВЧЕ плазме, P=25 Па, с последующим нанесением покрытия, 3)-обработка в ВЧЕ плазме, P=40 Па, с последующим нанесением покрытия, 4)-обработка в ВЧЕ плазме, P=60 Па, с последующим нанесением покрытия, 5)-обработка в ВЧЕ плазме, P=95 Па, с последующим нанесением покрытия.

Как видно из рисунка 1 максимальный ресурс работы достигается при обработке в ВЧЕ плазме при давлении от 60 до 90 Па с последующим нанесением нитридного покрытия. Это объясняется тем, что при таком давлении или исходя из внутренних характеристик разряда: при энергии ионов 40-60 эВ и ионного тока на поверхности 0,5-1,5 А/м<sup>2</sup> достигается максимальная адгезионная прочность покрытия.

Таким образом, модификация поверхности нетеплостокных сталей в ВЧЕ плазме позволяет нанести вакуумно-дуговое покрытие без отпуска стали с высокой адгезией и стойкость ножа при этом повышается в 2,5-3 раза.

Научный руководитель – д-р техн. наук, профессор Абдуллин И.Ш.

## **МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 45 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ**

**Ващук Е.С.**

*Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, vaschuk@bk.ru*

Развитие промышленности приводит к появлению новой техники, что расширяет требования к материалам для ее изготовления. В ряде случаев эти требования обеспечиваются путем упрочнения поверхности деталей. В связи с этим возникает актуальная проблема разработки новых методов поверхностного упрочнения металлов и сплавов и изучения его физической природы.

Целью настоящей работы явилось выявление закономерностей повышения микротвердости и износостойкости поверхности стали 45 в зависимости от параметров электровзрывного боромеднения и последующей электронно-пучковой обработки.

Распределение микротвердости по глубине зоны электровзрывного боромеднения является монотонно падающим (рис. 1). При этом ее максимальное значение наблюдается в тонком поверхностном слое. В приповерхностном слое на глубине до 15...20 мкм градиент микротвердости маленький и с учетом ошибок измерений можно говорить об усредненном значении микротвердости этого слоя. В промежуточном слое микротвёрдость быстро падает до ее значения в объеме стали на уровне 200 HV.

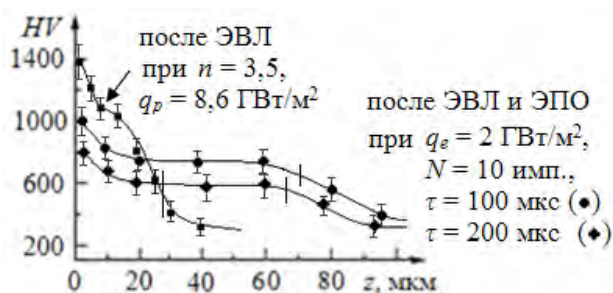


Рис. 1 – Распределение микротвердости по глубине зоны обработки стали 45 после ЭВЛ и последующей ЭПО. Штрихи на графиках показывают глубину зоны легирования

Электровзрывное меднение поверхности приводит к увеличению микротвердости до 600 *HV*, то есть в 3 раза (рис. 2а). При этом от поглощаемой плотности мощности микротвердость поверхности не зависит. При боромеднении микротвёрдость поверхности увеличивается еще в 1,5 и 1,8 раза при  $n = 1,6$  и 3,5 соответственно. Влияние на микротвердость поглощаемой плотности мощности более сильное, чем концентрации бора в плазменной струе. Она линейно увеличивается от 1,5 до 2,0 и от 1,8 до 2,4 раз с ростом  $q_p$  от 6,5 до 8,5 ГВт/м<sup>2</sup> соответственно. Такое поведение микротвердости свидетельствует о том, что при меднении упрочнение достигается в основном за счет формирования мелкодисперсной структуры псевдосплава системы Cu-Fe, а дополнительное увеличение микротвердости при боромеднении обусловлено образованием новых мелкогазразмерных упрочняющих фаз – боридов ...

Поведение микротвердости в приповерхностном слое отличается от ее поведения на поверхности тем, что при низкой концентрации бора в плазменной струе зависимость от поглощаемой плотности не проявляется, что может быть связано с тем, что содержание бора в расплаве на глубине оказывается недостаточно высоким для образования боридов.

Влияние параметров обработки сказывается также и на глубине  $z_1$  зоны легирования и толщине  $z_2$  приповерхностного слоя с высоким уровнем упрочнения (рис. 2б). Видно, что в изученном интервале значений они линейно увеличиваются с ростом поглощаемой плотности мощности. Обращает на себя внимание увеличение этих параметров в 1,5 и 2,0 раза соответственно с ростом концентрации бора в плазменной струе. Эта особенность может быть объяснена тем, что бор повышает растворимость меди в железе и уменьшает вязкость расплава, что должно приводит к усилению процессов конвективного теплопереноса и, следовательно, к увеличению глубины и уровня упрочнения слоев.

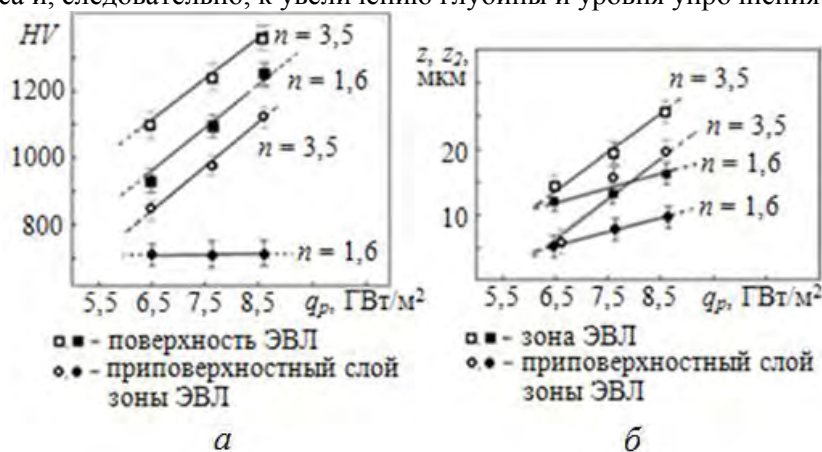


Рис. 2 Изменение микротвердости поверхности зоны ЭВЛ и приповерхностного слоя ЭВЛ после обработки в различных режимах (а). Изменение микротвердости поверхности зоны ЭВЛ и приповерхностного слоя ЭВЛ после обработки в различных режимах (б)

Влияние последующей ЭПО сводится к тому, что глубина упрочнения возрастает более чем в 3 раза до 80 мкм, при этом уровень микротвердости уменьшается, оставаясь на высоком уровне, характерном для стали 45, закаленной на мартенсит (рис. 1). Максимальное значение микротвердости на поверхности и в области полки после обработки в оптимальном режиме составляет 1000 и 800 *HV* соответственно. Следует подчеркнуть, что в отличие от закалочных структур, структура, упрочненная частицами вторых фаз, в данном случае боридами, является термически стабильной. Влияние ЭПО на глубину зоны упрочнения наблюдалось ранее после электровзрывного бороалитирования стали 45 и технически чистого титана. Моделирование показало, что оно может быть обусловлено



диффузионными процессами с аномально высоким значением коэффициента диффузии бора. В то же время увеличение длительности импульсов ЭПО от 100 до 200 мкс не приводит к увеличению глубины упрочнения, наоборот она оставляет 60...70 мкм. Это обусловлено тем, что при этом уменьшается  $q_e$ .

Автор благодарит Будовских Евгения Александровича и Громова Виктора Евгеньевича за обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (гос. контракт № 14.740.11.0813) и грантами РФФИ (проекты № 11-02-91150-ГФЕН-а, № 11-02-12091-офи-м-2011 и № 11-08-98020-р\_сибирь\_а).

## **ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ЦТС** **Водопьянов В.А.**

*Россия, Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Veniaminv@mail.ru*

В настоящее время в развитии цифровой микроэлектроники наметились серьезные проблемы, связанные с принципиальными ограничениями конструктивно-технологических приемов, лежащих в основе планарной технологии, и касаются, прежде всего, ограниченной по степени интеграции. Анализ перспектив в развитии этого направления показывает, что как по технологическим, так и по принципиальным физическим причинам минимальный топологический размер не может быть ниже 1 мкм – проблема взаимовлияния ячеек и соединений между ними. Возникает потребность поиска новых видов носителей информации, принципов ее обработки и новых материалов. Тонкие сегнетоэлектрические пленки находят применение при создании устройств энергозависимой памяти, динамической памяти с произвольной выборкой, конденсаторов, микро-актюаторов, приемников инфракрасного излучения, оптических процессоров, приборов на поверхностных акустических волнах. Но почему при таком многообразии уникальных свойств сегнетоэлектрики до сих пор имели столь узкое применение в микроэлектронике? Ответ очень прост: сразу после их открытия инженеры проявляли интерес к этому классу веществ, но практическое использование в микроэлектронике оказалось невозможным из-за отсутствия технологии получения тонкопленочных материалов высокого качества с воспроизводимыми свойствами. И лишь в последнее время удалось добиться контролируемой совместимости тонких слоев сегнетоэлектриков с полупроводниковыми коммутационными матрицами в рамках планарной технологии полупроводниковых приборов. Такая интеграция, с одной стороны, открывает возможность создания целого ряда новых устройств, а с другой – позволяет избежать дорогих и ненадежных гибридных конструкций.

Методы получения сегнетоэлектрических пленок непрерывно развиваются и совершенствуются, но по основным чертам можно выделить четыре наиболее перспективных направления: магнетронное напыление, лазерную абляцию, химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений и золь-гель процесс.

Целью нашей работы было изучение структуры осадков и параметров электрофоретического осаждения ЦТС составов, представляющих интерес с точки зрения получения сегнетоэлектрических покрытий. Наука о поведении дисперсных систем особенно в последнее время стала шире вторгаться в технологию производства различных материалов. Нет сомнений в том, что процессы структурообразования определяют не только возможности переработки дисперсий, но и свойства полученных из этих дисперсий продуктов. В основе процессов структурообразования лежит контактное взаимодействие между структурообразующими частицами. Поэтому изучение контактного взаимодействия превратилось в одно из центральных направлений науки о дисперсных системах. Прямое экспериментальное изучение взаимодействия между частицами в чистых модельных системах продвинуло теоретические представления, которые в настоящее время позволяют с хорошим приближением рассчитывать прочность отдельных коагуляционных контактов, прочность образованных этими частицами структур.

Основными параметрами электрофореза, определяющими интенсивность формирования и структуру осадков, являются напряженность электрического поля и длительность процесса. Пределы изменения напряженности поля зависят от состава суспензии, электрокинетического потенциала частиц, электропроводности дисперсионной среды. Оптимальная напряженность поля для рассмотренных дисперсных систем составляет от 75 В/см до 100 В/см. Если при малой напряженности существует пропорциональная ее зависимость с выходом осадка, то при  $U > 100$  В/см скорость роста осадков уменьшается. Это можно объяснить протеканием побочных конкурирующих

электрохимических процессов. Аналогичный характер имеет зависимость выхода осадка от длительности осаждения электрофорезом, причем различие в интенсивности осаждения материалов различной природы возрастает с увеличением времени процесса.

Интенсивность процесса, характеризуемая выходом осадка на единицу покрываемой поверхности, существенно зависит от вида дисперсных частиц, и нужно принимать во внимание плотность осаждаемого материала. Отношение выхода осадка к плотности материала характеризует толщину компактного покрытия. Для исследованных соединений она изменялась в пределах от  $(50 \pm 5)$  мкм. Методом ртутной порометрии на приборе "Микромеритикс" была определена открытая пористость электрофоретических осадков и оценено распределение пор по размерам в виде интегральных и дифференциальных кривых. Применение крупных частиц при электрофорезе, не изменяя общего характера интегральных кривых, приводит к увеличению размера пор в каналах.

Эксплуатационные свойства порошковых материалов в значительной степени определяются созданной при формовании структурой. Моделирование структуры позволяет глубже понять процессы, протекающие при изготовлении порошковых материалов, что облегчает оптимизацию их формования и термообработки.

Теоретические расчеты при решении инженерных задач все же еще чрезвычайно затруднительны. Преимущества электрофоретического метода осаждения состоят в возможности весьма тонко регулировать толщину покрытий, равномерно наносить порошок различной дисперсности на изделия сложной формы, повышать производительность благодаря большой скорости осаждения, сокращать расход материалов - все это позволяет уделять этому методу большое внимание.

Свойства осажденных слоев определяются их составом, а, следовательно, вводя в покрытие различные компоненты, в широких пределах изменять их служебные характеристики. Однако при этом необходимо учитывать такие особенности дисперсных частиц как величина поверхностного заряда, которая значительно влияет на интенсивность электрофоретического осаждения. Недостатком электрофореза является слабое сцепление осадка с поверхностью основы. Наиболее эффективной формой упрочнения является жидкофазное спекание электрофоретических осадков, когда жидкая фаза подступает из подслоя. Кинетика этого процесса в значительной степени определяется структурой электрофоретических осадков, их пористостью, формой, размером и распределением пор.

В работе представлены результаты по изучению структурных превращений в прекурсорах и конечном продукте – тонких пленках и установлению фундаментальных закономерностей «состав-структура - свойства» ЦТС функциональных материалов, которые направлены на внедрение полученных результатов - разработку новой технологии.

Выражаю благодарность: научному руководителю д.т.н., профессору Сергею Петровичу Тимошенко.

## **ЖАРОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ С КОМПОЗИЦИОННЫМ БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ РАБОЧИХ ЛОПАТОК ГТД ИЗ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

**Гаямов А.М.**

*Россия, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, garmi82@gmail.com*

Современные литейные жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС), предназначенные для производства рабочих лопаток турбин газотурбинных двигателей (ГТД), содержат значительное количество легирующих элементов (W, Ta, Mo, Cr, Ti, Co, Al, Nb). При этом одним из наиболее эффективных легирующих элементов является рений, обладающий повышенной растворимостью в никелевом твердом растворе, а также способствующий увеличению температуры солидус ЖНС. В результате ренийсодержащие ЖНС (например, ЖС36 с 2 % Re и ВЖМ1 с 9 % Re) обладают повышенными характеристиками высокотемпературной длительной прочности и отличаются повышенным уровнем работоспособности в сравнении с традиционно легированными ЖНС [1].

Для защиты внешней поверхности рабочих лопаток турбин ГТД из ЖНС от высокотемпературной газовой коррозии уже в течение нескольких десятилетий успешно применяются жаростойкие алюминидные покрытия, формируемые различными методами (электронно-лучевое испарение, вакуумно-дутовое испарение, магнетронное распыление). Однако применение композиций из ренийсодержащих ЖНС с алюминидными покрытиями в условиях длительной высокотемпературной выдержки стало причиной возникновения вторичной реакционной зоны -

микроструктурного образования ниже диффузионной зоны покрытия, представляющего собой пластинчатые выделения  $\gamma$ -Ni и ТПУ-фаз в  $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>Al)-матрице. Такие пластинчатые выделения располагаются по нормали к подложке, могут достигать размера 200-300 мкм и вызывают значительное снижение длительной прочности ЖНС на больших базах испытаний [2]. ВРЗ была обнаружена под алюминидными покрытиями в различных ренийсодержащих ЖНС, разработанных как в России (ЖС36, ВЖМ1), так и за рубежом (TMS-138, MC-NG, CMSX-10, EPM-102). При этом указывалось, что одной из основных причин формирования ВРЗ является диффузия элементов покрытия в подложку.

В данной работе для решения проблемы ВРЗ применялись ионно-плазменные жаростойкие покрытия с барьерным слоем на поверхности раздела «подложка - жаростойкое покрытие». Данные покрытия наносились на изделия из ренийсодержащих ЖНС с использованием вакуум-плазменной технологии высоких энергий (ВПТВЭ), реализованной в промышленных установках типа МАП. При этом барьерные слои покрытий были сформированы из многокомпонентных сплавов в атмосфере реакционного газа [3].

В соответствии с результатами рентгеноструктурного фазового анализа установлено, что при формировании таких слоев покрытий в металлической матрице покрытия образуются наиболее устойчивые для данной системы керамические соединения (TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, HfC, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Таким образом, фазовый состав получаемого металлокерамического покрытия зависит как от состава сплава для покрытия, так и от вида реакционного газа (таблица 1).

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа покрытий, формируемых из многокомпонентных сплавов в атмосфере реакционных газов методом ВПТВЭ.

Система сплава для покрытия	Реакционный газ	Фазовый состав
NiCrAlY	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\gamma$ -Ni, $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al, Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
	N <sub>2</sub>	$\gamma$ -Ni, $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al, AlN
	O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Ni, $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NiCrAlWCoTa	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\gamma$ -Ni, $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al, TaC
NiCrAlHf	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\gamma$ -Ni, $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , HfC
	O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Ni, $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Необходимо отметить, что формирование барьерных слоев покрытий в атмосфере кислорода является довольно затруднительным вследствие нестабильного горения вакуумной дуги, а покрытие, полученное в атмосфере азота, имеет характерную слоистую структуру, неблагоприятную в условиях приложения нагрузки. В связи с этим основное внимание было уделено исследованиям барьерных слоев, сформированных в атмосфере ацетилена. На рис. 1 приведены микроструктуры композиций «ЖНС - покрытие» после высокотемпературной выдержки при 1100 °С в течение 500 часов, где наглядно виден положительный эффект применения барьерного слоя для борьбы с ВРЗ.

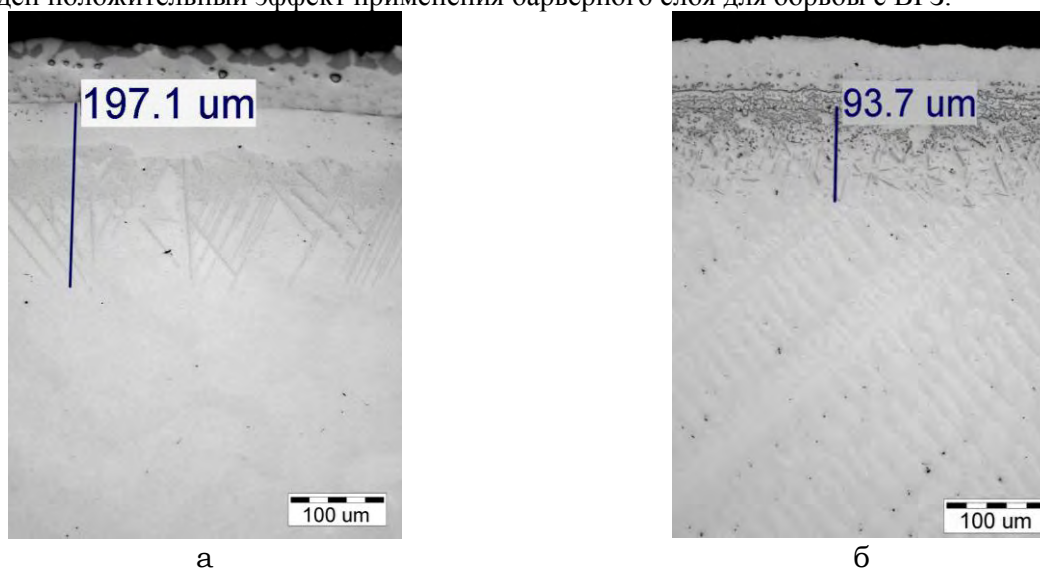


Рисунок 1. Микроструктура образцов из сплава ЖС36 с покрытиями после высокотемпературной выдержки при 1100 °С в течение 500 ч, x200:  
а - NiCrAlY + AlNiY; б - [NiCrAlY + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>](10 мкм) + NiCrAlY + AlNiY.

Способ формирования барьерного слоя, представленный в данной работе, позволяет получать барьерный ( $\text{NiCrAlY} + \text{C}_2\text{H}_2$ ) и конденсированный ( $\text{NiCrAlY}$ ) слои жаростойкого покрытия в течение одного процесса напыления, управляя следующим параметрами - потенциал подложки, давление реакционного газа. Очевидными преимуществами такого технологического решения являются минимальное различие коэффициентов термического расширения барьерного и конденсированного слоев покрытия, высокая адгезия, простота технологического процесса.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.т.н. С.А. Мубояджану и д.т.н. С.А. Будиновскому.

#### Литература

1. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Сборник «75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ» - М.: ВИАМ, 2007, с. 27-44.
2. Walston W.S., Schaefer J.C, Murphy W.H. A new type of microstructural instability in superalloys - SRZ // *Superalloys 1996*, ed. R.D. Kissinger (Warrendale, PA: TMS, 1996). - P. 9-18.
3. Будиновский С.А., Мубояджан С.А., Гаямов А.М., Косьмин А.А. Жаростойкие ионно-плазменные покрытия для лопаток турбин из никелевых сплавов, легированных рением // *МиТОМ*. - 2008. - №6. - С. 31 -36.

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ЭНЕРГИИ НА АУСТИНИТНУЮ СТАЛЬ ЭП-838

Демин А.С.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, casha@bk.ru*

Среди материалов, перспективных для использования в термоядерных реакторах (ТЯР), а также в плазменных ускорителях, важное место занимают нержавеющие стали ферритного и аустенитного класса. В частности, феррито-мартенситная сталь является одним из конструкционных материалов реактора Итер и может быть перспективной для ТЯР следующих поколений. Аустенитные же стали широко применяются в рабочих камерах различных плазменных установок, таких, например, как плазменные ускорители и, в частности, Плазменный фокус (ПФ). Поэтому в последние годы весьма актуальным является исследование различных аспектов повреждаемости и изменения структурно-фазового состояния поверхностных слоев (ПС) различных марок рассматриваемых сталей, облученных мощными импульсными потоками высокоэнергетических ионов (ИПВИ) и высокотемпературной импульсной плазмы (ВТИП).

К числу требований, предъявляемых к конструкционным материалам атомных и термоядерных энергетических установок (ТЭУ), относится необходимость сохранения высокого уровня механических и физических свойств в процессе их длительной эксплуатации. В наиболее сложных условиях должны работать материалы первой стенки и конструкций основных узлов камеры ТЭУ. Помимо проблемы возникновения под действием нейтронного облучения нежелательных объемных структурно-фазовых изменений, снижения механических, физических и других свойств материала, здесь возникает проблема взаимодействия ВТИП и ИПВИ с поверхностным слоем материала первой стенки и диверторного узла ТЯР.

Целью настоящей работы является изучение характера повреждаемости, особенностей образования поверхностных структурных дефектов и изменения структурных характеристик ПС аустенитной стали типа ЭП-838 под действием мощных импульсных потоков ионов дейтерия и высокотемпературной дейтериевой плазмы (ДП), создаваемых в установке ПФ RF-1000, в сравнении с ранее исследованными хромомарганцевыми сталями аустенитного и ферритного класса.

Состав исследуемой стали представлен в Таблице 1. Исследуемые образцы мишеней представляли собой плоскопараллельные пластины холоднокатаного листа размером  $(18 \times 16 \times 0,15) \text{ см}^3$ . Облучаемая поверхность имела значительную площадь, которая составляла более  $250 \text{ см}^2$ .

Таблица 1 Химический состав стали

Материал	Элементы, масс. %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Sc
Сталь ЭП-838	0,05	0,47	12,9	12,9	4,55	0,30	1,30	0,02

Эксперименты были проведены на установке ПФ «PF-1000» с энергетическим запасом  $\sim 600$  кДж, размещенной в Институте физики плазмы и лазерного микросинтеза (Польша, г. Варшава). В качестве рабочего газа использовался чистый дейтерий при начальном давлении  $\sim 470$  Па. Начальное напряжение, подаваемое на электроды, было  $U = 35$  кВ. В процессе рабочего разряда происходило схлопывание плазменной токовой оболочки (ПТО) на оси камеры вблизи анода, что приводило к генерации мощного потока ВТИП, направленной на мишень и движущейся со скоростью  $(2-5) \times 10^7$  см/с. Плотность ДП в кумулятивной струе, распространявшейся вдоль оси камеры и толкавшей перед собой полусферическую ударную волну, составляла величину  $(3-5) \times 10^{18}$  см $^{-3}$ . Позже, через  $\approx 100$  нс после образования на пинче ПФ плазменного диода, происходила генерация пучка быстрых (высокоэнергетических) ионов дейтерия с энергией в диапазоне 10...200 кэВ и с максимумом в районе 100 кэВ, направленного в сторону катода (пластины мишени). Расстояние между анодом установки и плоскостью облучения, расположенной нормально к падающему потоку энергии, составляло  $L = 14$  см. Длительность воздействия импульса ДП на облучаемую поверхность равнялась  $t \approx 1$  мкс. Максимальная плотность мощности излучения на этой плоскости была в пределах  $q \approx 10^9 - 10^{12}$  Вт/см $^2$ , причем распределение  $q$  вдоль плоскости облучения было неоднородным. Наибольшие значения  $q \approx 10^{11-12}$  Вт/см $^2$  соответствовали центральной зоне облучения диаметром  $\sim 4-5$  см, в пределах которой на мишень действовал как ионный, так и плазменный потоки. За пределами этой зоны на материал воздействовал, главным образом, поток плазмы, и по мере удаления от центра в радиальном направлении величина  $q$  уменьшалась до значений  $q \approx 10^7 - 10^8$  Вт/см $^2$  на периферии пластины. Общее число разрядных импульсов в одной серии экспериментов (с пластиной №4) составило  $N = 2$ , в другой серии (с пластиной №2)  $N = 4$ . Нейтронный выход при импульсных разрядах варьировался в пределах  $n = (10^9 - 10^{11})$  нейтронов за импульс.

Для анализа образцов из облученных пластин вырезались полосы шириной 1 см, проходящие через зоны облучения с различной плотностью энергии. Затем каждая полоса разрезалась на 10 образцов размером  $\sim 15 \times 10$  мм $^2$ . Микроструктуру образцов исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов.

Показано, что воздействие потоков ионов и высокотемпературной импульсной ДП на пластины больших размеров ( $\sim 18 \times 16$  см $^2$ ) из аустенитной стали ЭП – 838 при максимальной плотности мощности потока  $\sim 10^9 - 10^{12}$  Вт/см $^2$  в наносекундном диапазоне длительности импульса приводит к образованию двух зон облученной поверхности (см. Рис.1). Первая (центральная зона **А**) представляет собой поверхность с наибольшей повреждаемостью, волнообразным рельефом и наличием на ней протяженных капель. Вторая (периферийная зона **Б**) обладает более слабой повреждаемостью с присутствием капель округлой формы.

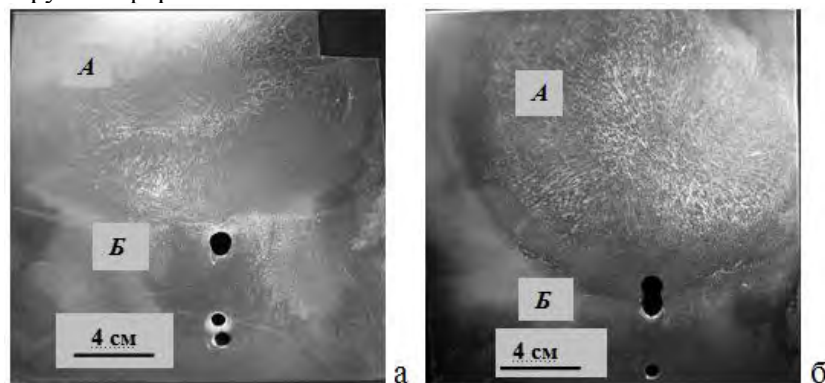


Рис 1. Фотоснимки облученных пластин: а – 4 импульса ДП, б – 2 импульса ДП

В целом, на облученном поверхностном слое пластин наблюдаются только два типа дефектов – капли и пузыри (последние – преимущественно в периферийной зоне), в отличие от хромомарганцевых аустенитных сталей типа 10Cr12Mn20W и 25Cr12Mn20W, содержащих в поверхностном слое при подобном режиме обработки более широкий спектр дефектов: капли, кратеры, поры, пузыри и микротрещины.

При облучении мишеней больших линейных размеров, расположенных нормально к падающему потоку энергии, в установке ПФ реализуется режим, при котором на поздней стадии импульсного разряда в вакуумном промежутке между анодом и катодом развивается пробой, приводящий к взрывному характеру испарения этих функциональных материалов, в основном, в кластерном виде. При этом в облученном поверхностном слое наблюдается изменение состава компонентов, связанное с



осаждением испаряемых с внутренних частей камеры ПФ элементов (Fe, Cr, Ni, Ti и Cu), а также удалением примеси кислорода.

В облученных поверхностных слоях исследуемой стали имеет место эффект  $\gamma \rightarrow \alpha$  фазового превращения, который в наибольшей степени проявляется в зоне максимальной плотности падающего потока энергии, определяемой действием ионного и плазменного пучков. Этот эффект ослабевает в радиальном направлении от центра импульсного энергетического воздействия.

Помимо указанных эффектов методом наносекундной лазерной интерферометрии, проводившейся в процессе облучения пластин, показано, что в реализованном режиме облучения стальных пластин в центральной части их объема, вблизи «задней стенки», формируется ударная волна. Эта волна в сочетании с термическим влиянием плазменной струи, обтекающей мишень, способствует расплавлению необлученного поверхностного слоя в локальных микро-областях с тыльной стороны пластины и с образованию наблюдаемых здесь капель затвердевшего расплава.

**Выражаю благодарность** сотрудникам лаб.9 ИМЕТ РАН В.А. Грибкову, Е.В. Деминой, С.А. Масляеву, В.Н. Пименову за помощь в экспериментах и исследованиях.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ И КЛАСТЕРНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ Ge:Mn

Дмитриев А.И.

Россия, Институт проблем химической физики РАН, aid@icp.ac.ru

Работа посвящена созданию экспериментальных условий для повышения температуры Кюри в подсистеме диспергированных ионов  $Mn^{2+}$  ионно-имплантированных тонких пленок Ge:Mn (рис. 1).

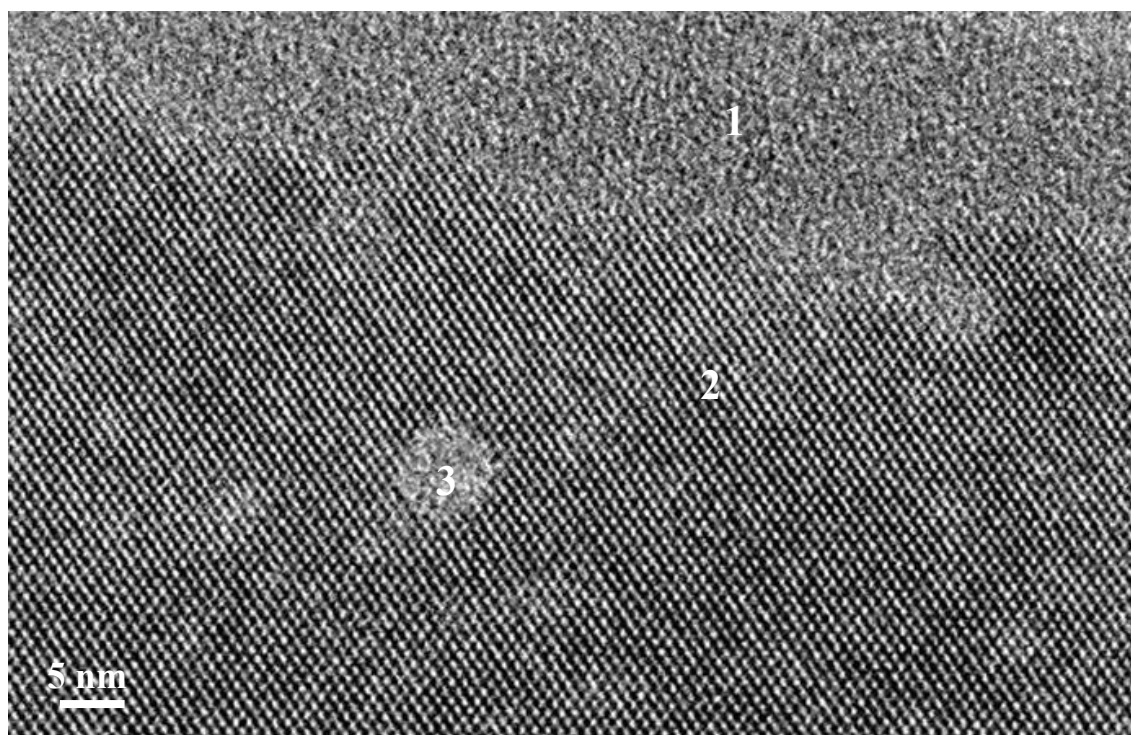


Рис. 1. Изображение поперечного сечения ионно-имплантированной при  $T_{gr} = 573$  К тонкой пленки  $Ge_{0.98}Mn_{0.02}$ , полученное на просвечивающем электронном микроскопе. Цифрами обозначены: 1 – слой разрушенного аморфного Ge, 2 – магнитный слой, содержащий диспергированные ионы  $Mn^{2+}$ , 3 – кластеры  $Ge_3Mn_5$  со средним диаметром 7.5 нм.

Установлено, что увеличение флюенсов при имплантации приводит к росту температур Кюри в подсистеме диспергированных ионов  $Mn^{2+}$  и кластеров  $Ge_3Mn_5$ . Первый эффект обусловлен увеличением эффективной концентрации ионов  $Mn^{2+}$ , участвующих в косвенном ферромагнитном упорядочении, происходящем по перколяционному сценарию. Второй – увеличением размеров нанокластеров  $Ge_3Mn_5$ .

Обнаружено также, понижение температуры ионной имплантации приводит к подавлению термоактивационной агрегации ионов  $Mn^{2+}$  в кластеры  $Ge_3Mn_5$  и увеличению их концентрации в диспергированном состоянии. Увеличение эффективной концентрации ионов  $Mn^{2+}$ , участвующих в косвенном ферромагнитном обмене, приводит к значительному повышению температуры перколяционного магнитного упорядочения в подсистеме диспергированных ионов  $Mn^{2+}$ . Подавление агрегации ионов марганца в кластеры  $Ge_3Mn_5$  приводит к понижению их температуры Кюри.

Выражение благодарности.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-1764.2011.3.

Автор признателен проф. Моргунову Р. Б. за постоянное внимание к работе и помощь на всех этапах ее выполнения, а также сотруднику Национальной физической лаборатории Великобритании Казаковой О. Л. за предоставленные образцы тонких пленок.

## МИКРОТВЕРДОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ $\gamma-Al_2O_3$ НА ТИТАНОВОМ НОСИТЕЛЕ

Дробаха Г.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН). 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49, drgr81@mail.ru

В настоящей работе представлены исследования прочностных свойств и морфологии наноструктурных покрытий из  $\gamma-Al_2O_3$ , полученных разработанными ранее алюминатным [1] и суспензионным [2] способами на обезжиренных и термообработанных (ТО) при температурах 700 – 870 °С титановых пластинах ВТ1-0 толщиной 2 мм. Исследования микротвердости данных покрытий проводили по методу Кнупа по размеру отпечатка индентора на микротвердомере WOLPERT GROUP Micro-hardness tester 402 MVD на аншлифах образцов  $\gamma-Al_2O_3 - TiO_2 / Ti$ (ВТ1-0). Указанный фазовый состав подтвержден рентгено-фазовым анализом (РФА). Проведен металлографический анализ [3] морфологии, сплошности и толщины оксидных слоев (рис. 1, 2). Характер изменения микротвердости покрытий в процессе ее измерения приведен на рис. 3.

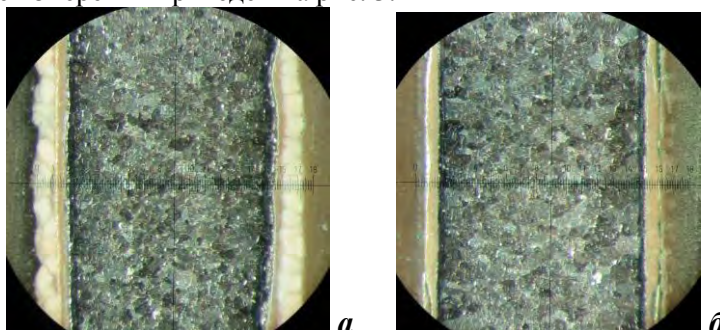
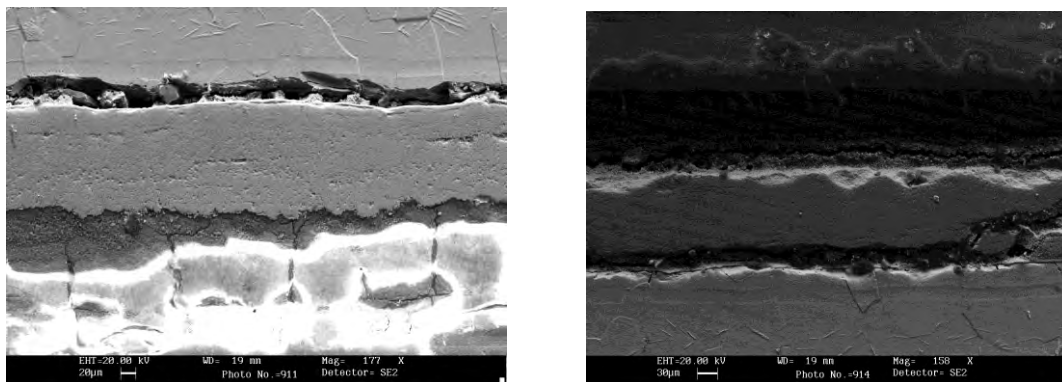


Рис.1. Фотографии аншлифов образцов  $\gamma-Al_2O_3 - TiO_2 / Ti$ (ВТ1-0), увеличение  $7\times$ :  
**а** - алюминатный способ; **б** - суспензионный способ.



**а** (снизу вверх  $\gamma-Al_2O_3-TiO_2 / Ti$ )

**б** (сверху вниз  $\gamma-Al_2O_3-TiO_2 / Ti$ )

Рис.2. Микрофотографии поверхности аншлифов образцов  $\gamma-Al_2O_3 - TiO_2 / Ti$ (ВТ1-0). Покрытие получено: **а** – алюминатным способом; **б** – суспензионным способом.



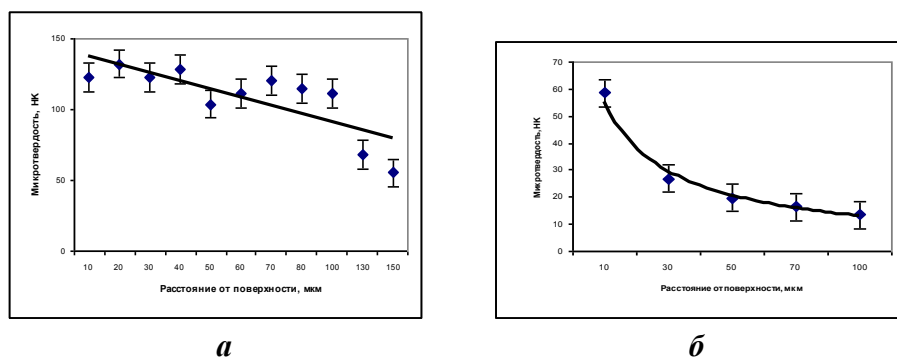


Рис.3. Графики зависимости величины микротвердости (НК) покрытий  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в зависимости от расстояния от поверхности (мкм) носителя  $\text{TiO}_2 / \text{Ti}(\text{BT1-0})$ : *a* - алюминатный способ; *б* - суспензионный способ.

По результатам исследований можно заключить, что покрытие  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на носителе  $\text{TiO}_2 / \text{Ti}(\text{BT1-0})$ , полученное из раствора алюмината калия с последующей ТО образованного слоя гиббсита при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  обладает повышенными прочностными характеристиками по сравнению с покрытием аналогичного фазового состава, полученного суспензионным способом.

Работа была выполнена по планам НИР лаборатории 27.

Автор выражает благодарность академику Солнцеву К.А., к.х.н. Дробаха Е.А., к.т.н. Федотову А.Ю., Воркачеву К. Г. и Рошаль Н.Т.

#### Список литературы

1. С1 2190470 RU. В01J37/025. Способ приготовления катализатора для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания/Дробаха Е.А, Солнцев К.А. по заявке № 2000117140/04; Заявл. 03.07.2000.
2. С1 2278281 RU. В01J32/00. Способ приготовления блочного катализатора очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания и катализатор, полученный этим способом / Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А. по заявке №2004136043/04; Заявл. 04.12.2006.
3. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов.//Металлургия/ 1981.С.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА СПЛАВАХ Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Жукова Ю.С.

Россия, НИТУ «МИСЦ», zhukova@misis.ru

Биосовместимые сплавы с эффектом сверхупругости являются перспективными материалами для изготовления медицинских имплантов. В частности, представляет интерес разработка сплавов на основе систем Ti-Nb-(Ta, Zr). Поскольку в процессе эксплуатации имплантов в коррозионно-активных средах организма поверхность материала окисляется, представляет интерес изучение свойств оксидной пленки, образованной в модельных физиологических растворах.

Исследование сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr проводили в сравнении с титаном и Ti-Ni в растворе искусственной слюны, нейтральном и подкисленном растворе Хэнка при  $37^\circ\text{C}$ . Во всех растворах сплавы проявляли склонность к самопассивации. На основе анализа кинетических закономерностей установления стационарных потенциалов в процессе экспозиции предложен механизм формирования пассивных пленок на поверхности сплавов. На стадии образования первичных очень тонких пленок лимитирующим процессом является перенос электронов через слой оксида в результате туннельного эффекта, последующий рост пленки обеспечивается миграцией ионов через пленку. Сплав Ti-Nb-Ta обладает наивысшей скоростью роста пленки на первой стадии окисления.

Стабильность оксидной пленки изучена методом потенциодинамической вольтамперометрии. Показано, что новые сплавы, как и чистый титан, во всех растворах находятся в пассивном состоянии в широком диапазоне потенциалов поляризации с низкими значениями плотности тока анодного растворения. Сплав Ti-Ni подвергался питтинговой коррозии.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что наиболее полное окисление происходит в растворе Хэнка (пленка состоит только из высших оксидов компонентов сплава).

Показано, что сплавы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr обладают электрохимическими характеристиками, сравнимыми с таковыми для чистого титана, и, в отличие от нитинола, не подвержены питтинговой коррозии.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – проф., д.т.н. М.Р. Филонову, научному консультанту – проф., к.ф.-м.н. Ю.А. Пустову.

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА МЕЗОСКОПИЧЕСКИЙ ДЕФОРМАЦИОННЫЙ РЕЛЬЕФ В СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

**Зиновьева О.С.**

*Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Национальный исследовательский  
Томский государственный университет, emelyanova@ispms.tsc.ru*

Актуальность проблем пластической деформации и разрушения твердых тел неоспорима. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в нагруженном твердом теле существенно влияют на развитие деформационных процессов в объеме материала. Шероховатость, развивающаяся на свободной поверхности твердых тел в условиях активного нагружения в виде периодических складок шириной в несколько размеров зерна и высотой до нескольких микрометров, оказывает значительное влияние на физико-механические характеристики материала за счет локализации пластической деформации. Для разработки методик описания процессов разрушения в материале и управления возникновением и развитием шероховатости необходим всесторонний анализ многоуровневых процессов и механизмов формирования и эволюции рельефных складок.

Целью настоящей работы является изучение влияния модифицированного поверхностного слоя на эволюцию мезоскопического рельефа на поверхности модельных поликристаллов в условиях одноосного растяжения. В качестве материала была выбрана высокопрочная ферритно-мартенситная сталь ЭК-181, поверхностный рельеф которой был ранее исследован в [1]. Образцы стали подвергались закалке, старению и ультразвуковой обработке [2]. Чтобы в явном виде проследить взаимосвязь деформационных процессов на поверхности и в объеме исследуемого материала, разработаны трехмерные модели с учетом особенностей внутренней структуры и свойств. Сеточные модели содержали примерно 2.59 млн. узлов и 2.52 млн. элементов. Генерация структуры осуществлялась методом пошагового заполнения, который предполагает заполнение дискретизированного объема структурными элементами по заданным законам. В настоящей работе структурные элементы росли с постоянной скоростью по сферическому закону, что согласуется с экспериментальными данными [1, 2]. На рисунке 1 представлена компьютерная трехмерная модель зернистой структуры с 600 зёрнами, средний диаметр которых составлял 10 мкм. Периодическая структура сгенерирована на сетке 200×63×200 с шагом 1 мкм. В связи с большой разницей в размерах зёрен в модифицированном поверхностном слое и основном материале зеренная структура поверхности не вводилась в явном виде.

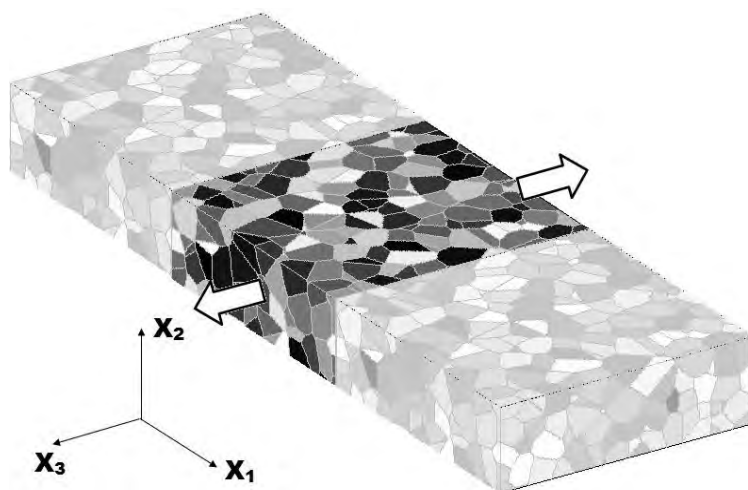


Рис. 1. Модельный поликристалл с периодической структурой, сгенерированный на сетке  $200 \times 63 \times 200$ , схема трансляции микроструктуры в направлении оси  $X_1$  при расчете с периодическими граничными условиями, стрелками указано направление растяжения

Кристаллографическая разориентация зерен учитывалась через разброс упругих и пластических характеристик относительно среднего значения в пределах 5%. Переход материала из упругого состояния в пластическое определялся критерием текучести Мизеса:

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{2} \sqrt{S_{ij} S_{ij}} = \sigma_y^i(\varepsilon_{eq}^p),$$

где  $\sigma_y^i(\varepsilon_{eq}^p)$  – предел текучести  $i$ -го зерна с учетом деформационного упрочнения. Функция деформационного упрочнения получена путем аппроксимации экспериментальной кривой нагружения [2]:

$$\sigma_y^i = \sigma_0^i + 529 - 539 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{eq}^p}{0.015854}\right) [\text{МПа}],$$

где  $\sigma_0^i$  - начальный предел текучести  $i$ -го зерна,  $\varepsilon_{eq}^p$  - интенсивность накопленной пластической деформации. Задача механики в трехмерной постановке решена численно с использованием параллельных вычислений. Расчеты проводились методом конечных разностей.

Методами численного моделирования на свободной поверхности трехмерных поликристаллов получен периодический деформационный рельеф (рис. 2). Проведено сравнение результатов для стали в основном состоянии и с модифицированным поверхностным слоем. Продемонстрирована взаимосвязь поверхностных и объемных процессов в материале. Показано, что внутренние границы раздела приводят к возникновению в объеме материала ненулевых компонент тензоров напряжений и деформаций, направленных по нормали к свободной поверхности и демонстрирующих «шахматное» распределение положительных и отрицательных значений. Результатом действия таких периодических напряжений и деформаций является шероховатость свободной поверхности. Продемонстрировано, что шероховатость поверхности растет линейно с увеличением степени пластической деформации. Группы поверхностных зерен вовлекаются в совместное движение, образуя протяженные складки на поверхности образцов. Исследовано влияние толщины модифицированного слоя на характеристики деформационного рельефа, показано, что с ее увеличением мелкие складки в структуре более крупных исчезают, шероховатость уменьшается. В перспективе будущих исследований – проверка гипотезы о корреляции шероховатости и процессов предразрушения, что может быть использовано для разработки методов неразрушающего контроля.

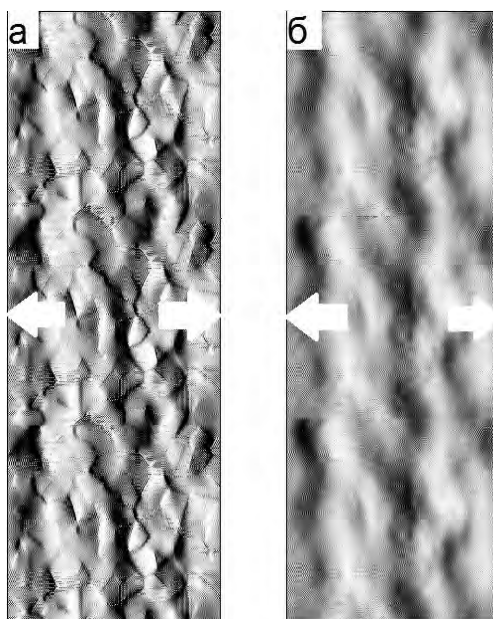


Рис. 2. Деформационный рельеф на поверхности модельного поликристалла высокопрочной стали в основном состоянии (а) и с модифицированным поверхностным слоем толщиной 10 мкм (б),  $\varepsilon = 2.4\%$ , стрелками указано направление растяжения

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н Романовой В. А. за полезные дискуссии и ценные замечания. Работа выполнена в рамках грантов Российского фонда фундаментальных исследований №10-08-00084-а, № 12-01-00436-а.

1. Формирование мезоскопического рельефа на поверхности стальных образцов при одноосном растяжении: эксперимент и моделирование / В.А. Романова [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2012. – № 5.

2. Формирование мезоскопических складчатых структур на поверхности поликристаллов стали ЭК-181 в условиях одноосного растяжения / А.В. Панин [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14. – № 4. – С. 57-67.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА Ni-20%Cr ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

**Иванников А. Ю.**

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivannikov-a@mail.ru*

Сплав Ni-20%Cr имеет высокий уровень пластических свойств, относительную деформацию до разрушения 50% и низкий предел текучести 80 МПа при относительно высоком пределе прочности при растяжении, 700 МПа. Такие механические свойства благоприятны для электромеханической обработки (ЭМО), поскольку в покрытии возможна релаксация остаточных напряжений растяжения, что позволяет считать его модельным материалом для изучения процессов термопластического уплотнения и упрочнения плазменных покрытий.

В работе представлены результаты исследования микротвердости плазменного покрытия из сплава Ni-20%Cr после ЭМО по следующим режимам: плотность электрического тока 400–1000 А/мм<sup>2</sup>, напряжение 2–4 В; скорость обработки 3,4 м/мин; подача 0,2 мм/об; удельное давление в зоне контакта детали и деформирующего электрода-инструмента 1000 МПа [1].

Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузках 10 и 200 г ( $\approx 0,1$  и 2 Н), для подсчета каждой точки проводили 10-15 измерений. Измерение с нагрузкой 200 г оценивает микротвердость покрытия в целом, с учетом твердости напыленных частиц и влияния пористости, когезионной прочности покрытия, а с нагрузкой 10 г происходит оценка микротвердости напыленных частиц, так как уколы индентором производятся в центр напыленных частиц.

Исследование показывает, что после плазменного напыления порошка нихрома происходит увеличение микротвердости (нагрузка 10 г) с 1975 до 2800 МПа.

Получена зависимость (рисунок 1) изменения микротвердости покрытия от плотности электрического тока, пропускаемого через зону контакта в ходе ЭМО. Определено, что с увеличением плотности тока микротвердость, измеренная при 10 г, фиксирует механические свойства в одиночной частице напыленного покрытия (при минимальном влиянии величин пористости и когезии). Она увеличивается линейно с 2864 МПа до 3350 МПа в обработанном покрытии. Значение микротвердости при нагрузке 200 г у исходного покрытия – 1932 МПа. При ЭМО с увеличением плотности тока до 700, 800 А/мм<sup>2</sup> происходит линейное повышение микротвердости до 4158 и 4183 МПа, а затем снижение до 3963 МПа при 1000 А/мм<sup>2</sup> (рисунок 1, маркер 2).

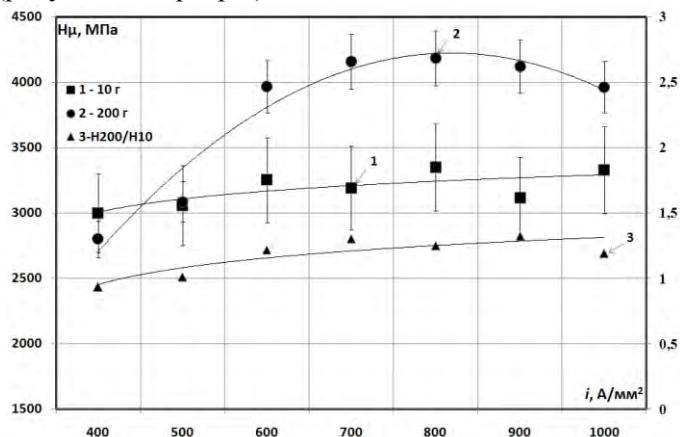


Рисунок 1– Изменение микротвердости плазменного покрытия в зависимости от плотности тока при ЭМО (метками показано относительное отклонение 15% для 10 г и 10% для 200 г микротвердости)

Сравнивая микротвердость покрытия при нагрузке 10 г и 200 г, можно оценить уровень реализации механических свойств единичной частицы к величине этого параметра в покрытии (рисунок 1, маркеры 3). Меньшее значение микротвердости покрытия при нагрузке 200 г по отношению к микротвердости (отдельных частиц) 10 г может быть связано с недостаточной когезионной прочностью между напыленными частицами и с пористостью покрытия в состоянии после напыления. Замеры микротвердости при нагрузке 10 г производятся в центре частицы, в то время как при замерах микротвердости при нагрузке 200 г отпечаток захватывает объем нескольких частиц и объем пор. Анализируя соотношение этих твердостей в покрытии до и после ЭМО, видим, что в исходном покрытии этот параметр 0,67. Данная величина говорит о том, что в макромасштабе после плазменного напыления не реализуется микротвердость элементарной частицы. Но уже после ЭМО с плотностью тока 400 А/мм<sup>2</sup> это соотношение 0,93, а при 500 А/мм<sup>2</sup> – 1,01, что свидетельствует об уплотнении покрытия, прохождении сварочных процессов на границе отдельных частиц, а микротвердость (свойства) покрытия на макроуровне приближается к аналогичной у единичной частицы. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к росту микротвердости при 200 г и, как следствие, увеличению отношения твердости, измеренной при 200 г и 10 г. Это свидетельствует о наличии дополнительного механизма, приводящего к упрочнению покрытия. На наш взгляд, повышение 200 г твердости связано с наличием нитридов и оксидов по границам частиц в покрытии. Измерение микротвердости (10 г) в центре частицы и на границе между частицами показывает, что микротвердость имеет значения 2588 МПа и 3412 МПа соответственно, что в совокупности с уплотнением покрытия приводит к его дополнительному упрочнению. Снижение микротвердости (200 г) после ЭМО на режиме 800 А/мм<sup>2</sup> связано с общим перегревом покрытия при ЭМО и увеличением толщины оксидного слоя по границам частиц и, следовательно, снижением прочности контакта между ними. Необходимо отметить, что наличие трещин в углах отпечатка индентора при нагрузке 200 г в исходном покрытии свидетельствует о низкой когезионной прочности исходного покрытия, а после ЭМО таких трещин не наблюдается, следовательно, происходит увеличение когезионной прочности между частицами в покрытии.

После ЭМО происходит рост микротвердости при нагрузке 200 г по отношению к 10 г микротвердости с 0,63 до 1,29 соответственно для исходного и после ЭМО покрытия. Это связано с формированием оксинитридного слоя по границам частиц (10 г микротвердость границы между частицами 3412 МПа и частицы 2588 МПа) и общим уплотнением покрытия.

Выражаю благодарность коллегам по работе: зав. лаб. «Физикохимия и технология покрытий» ИМЕТ РАН, д.т.н. В. И. Калите, с.н.с., к.т.н. Д. И. Комлеву и доц. кафедры «Сопrotивление материалов» ВолгГТУ, к.т.н. И.Н. Захарову.

Работа выполнена при поддержке фонда ведущих научных школ РФ (грант НШ-854.2012.3) и гранта РФФИ № 11-08-00068, № 12-08-00001.

Библиографический список

1. Калита В.И., Багмутов В.П., Захаров И.Н., Комлев Д.И., Иванников А.Ю. Упрочнение плазменных покрытий электромеханической обработкой. Физхим. 2008. № 1, с. 38-42.

## СИЛИЦИРОВАНИЕ Ti-C-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВАКУУМЕ

Истомина Е.И.

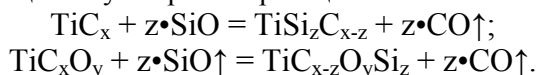
*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Istomina-ei@chemi.komisc.ru*

В настоящее время в мире проявляется большой интерес к материалам на основе сложных карбидных и нитридных соединений переходных металлов с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$  (где  $M = Ti, V, Zr, Hf, Nb$ ;  $A = Al, Si, Ge, Sn$ ;  $X = C, N$ ), называемым МАХ – фазы (Barsoum M.W., El-Raghy T., Zhang Z.F., Sun Z.M.).  $Ti_3SiC_2$  относится к МАХ-фазам. Слоистая кристаллическая структура  $Ti_3SiC_2$  допускает локальные деформации зёрен в виде их расслаивания и сминания, которые не приводят к макроскопическому разрушению материала. Это обеспечивает материалам на основе  $Ti_3SiC_2$  высокую прочность, хорошую трещиностойкость, легкообрабатываемость и нечувствительность к термоудару. Поэтому можно надеяться, что такие материалы уже в скором времени смогут найти применение в различных областях техники.

Мы предлагаем новый подход к получению  $Ti_3SiC_2$  путём силицирования Ti-C-содержащих соединений газообразным монооксидом кремния при  $1350^\circ C$  в условиях динамического вакуума. Предполагается, что нестехиометрия исходных соединений может существенно влиять на процессы фазообразования и кинетику взаимодействия. Мы изучали это взаимодействие на образцах  $TiC_x$  и  $TiO_yC_x$  различного состава. Особое внимание было уделено использованию в качестве исходных реагентов однофазных образцов карбидов и оксикарбидов. Газообразный SiO генерировался *in situ* по реакции между Si и  $SiO_2$ , компактированные порошковые смеси которых подвергались термической обработке совместно с исследуемым образцом. При температуре проведения процесса расчётное парциальное давление паров SiO над системой  $SiO_2 - Si$  составляло около 300 Па.

Силицированные образцы были исследованы методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре SHIMADZU XRD 6000 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Количественное содержание кристаллических фаз оценивали по дифракционным данным с помощью программы Powder Cell 2.4. Для определения параметра кристаллической решётки карбидов и оксикарбидов титана съёмку образцов проводили в присутствии внутреннего стандарта, в качестве которого использовался кремний. Параметр решетки  $TiC_x$  и  $TiC_xO_y$  рассчитывали по рефлексу (422) с коррекцией его положения относительно рефлекса (620) для кремния. Количественно углерод в образцах определяли на CHNS-анализаторе Vario Microcube (Elementar). Термогравиметрический анализ образцов (ТГА) проводили на приборе NETZSCH STA 409 PS/PG. Содержание углерода и кислорода в оксикарбидах титана рассчитывали по данным весового анализа и CHNS-анализа. Элементное содержание кремния и титана в продуктах силицирования определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре Horiba MESA 500. Количественно степень силицирования ( $z$ ) оценивалась как атомное отношение кремния к титану  $z = Si/Ti$ , [ат.%/ат.%]. Образцы карбидов и оксикарбидов титана до и после силицирования исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU в режиме упруго-отражённых электронов (BSE) и электронном микроскопе JEOL JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром (EDX-анализ), часть силицированных образцов исследовалось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе «Ultra 55» с энергодисперсионным микроанализатором INCA (EDX-анализ).

Установлено, что процесс силицирования сопровождается образованием монооксида углерода CO и может быть описан следующими суммарными реакциями:



В этом уравнении брутто-формула  $TiSi_zC_{x-z}$  означает безкислородные соединения, которыми могут быть  $Ti_3SiC_2$ ,  $TiSi_2$  и  $Ti_5Si_3$  в зависимости от степени протекания процесса и стехиометрии исходного карбида, а  $TiC_{x-z}O_ySi_z$  отличается от  $TiSi_zC_{x-z}$  присутствием фазы  $TiC_{x1}O_{y1}$ , состав которой характеризуется относительно  $TiC_xO_y$  более высоким содержанием кислорода в анионной подрешётке.

Нами показано, что стехиометрия реагентов является ключевым фактором, определяющим состав конечных продуктов. При силицировании карбидов титана с низким содержанием углерода ( $x < 0.8$ ) единственным продуктом взаимодействия является  $Ti_5Si_3$ . Такая же ситуация имеет место при использовании оксикарбидов с малым содержанием углерода. Напротив, при использовании карбидов, близких к стехиометрическому составу ( $x \rightarrow 1$ ), процесс силицирования приводит к образованию  $Ti_3SiC_2$  в качестве первичного продукта взаимодействия. Другие силицидные фазы, а именно,  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi_2$  формируются на поверхности образца по мере дальнейшего протекания процесса силицирования. Та же тенденция наблюдается в случаях, когда использовались оксикарбиды титана с высоким содержанием углерода. Если в исходном образце присутствовал свободный углерод, тогда в продуктах силицирования, помимо основных фаз, обнаруживался также карбид кремния.

Таким образом, мы установили характер фазообразования при силицировании карбидов и оксикарбидов титана парами SiO и определили условия, способствующие преимущественному образованию  $Ti_3SiC_2$  в ходе этого процесса.

Выражаю благодарность научному руководителю Истомину П.В. и сотрудникам института Надуткину А.В., Грасс В.А..

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-00529.

## **КОНДЕНСАЦИЯ ИЗ ПЛАЗМЕННОЙ ФАЗЫ БИОСОВМЕСТИМОГО БАКТЕРИЦИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЭНДОПРОТЕЗОВ ТАЗОБЕДРЕННОГО СУСТАВА**

**Кадыров Ф.Ф.**

*Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, kadyrovff@yandex.ru*

Эндопротезирование тазобедренного и коленного суставов получило широкое распространение в ортопедической хирургии. Оно входит в разряд самых сложных операций и занимает одно из первых мест по объему вмешательства, величине кровопотери и развитию общих и местных осложнений. Одной из основных и наиболее затратных проблем эндопротезирования крупных суставов с социально значимыми потерями являются инфекционные осложнения. Ранняя диагностика, выбор хирургической тактики, точная идентификация возбудителя и выбор эффективного антибиотика являются важными составляющими успешного лечения парапротезной инфекции.

Как показали предварительные исследования, сверхтвердые и инертные структуры имеют химические соединения: нитриды, карбиды переходных металлов. Они имеют мелкозернистую или наноструктуру, определяющую свойства этих материалов. Синтезированные конденсацией из плазменной фазы, эти соединения должны отвечать медико-биологическим и медико-техническим требованиям для их применения в медицине. Синтез конденсацией из плазменной фазы позволяет регулировать свойства получаемых веществ в широком диапазоне. Несмотря на то, что имплантаты изготовлены из коррозионно-стойких материалов, они работают в специфических условиях постоянного контакта с биологически активными средами живого организма, теряя указанные выше свойства.

Использование новых биосовместимых материалов в медицине позволит уменьшить риск послеоперационных осложнений, уменьшит реабилитационные сроки, повысит стойкость и надежность металлических имплантатов. Все это улучшит здравоохранение, уменьшит затраты на его нужды. Позволит создать новое поколение медицинских инструментов и имплантатов с повышенной конкурентоспособностью и мировым приоритетом.

Актуальность проблемы создания защитных биосовместимых материалов в виде покрытий металлических имплантатов повышается в настоящее время в связи с катастрофическим повышением аллергических реакций человека на имплантируемые металлы.

Изучение общих закономерностей процессов взаимодействия биологической ткани с материалом медицинских изделий показало, что все они протекают на поверхности изделия. Одним из путей нейтрализации негативного влияния материала на окружающие ткани является модификация его поверхности с целью придания ему биосовместимых свойств.



Следует отметить, что характеристики металлических материалов медицинских изделий и их поверхностей должны быть ориентированы на функции изделия, т.е. должны быть функциональными.

Разработанное биологически инертное покрытие обладает антимикробным эффектом и выполняет защитную функцию для металлических конструктивных элементов эндопротезов. Основу ионно-плазменного покрытия составляют нитриды металлов IV группы. Оно обладает бактерицидным эффектом как металлическое серебро в отношении многих патогенных микроорганизмов, таких как стафилококк, протей, клебсиелла, синегнойная палочка и др. Покрытие является барьером для проникновения к металлу активных реагентов, вызывающих коррозию (кислород, хлор, биоактивные белки), с одной стороны, и выходу продуктов коррозии в полости тканей живого организма, с другой. Эти продукты коррозии определяют совместимость материала с тканями живого организма и вызывают реакцию отторжения. Кроме того, если покрытия имеют отслоения, поры, то в них создаются благоприятные условия для размножения болезнетворной микрофлоры, что способствует воспалению и формированию вторичных эффектов отторжения, резорбции. Долговременный бактерицидный и бактериостатический эффект от материала покрытия исключает эти отрицательные явления.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Шаехову М.Ф.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СПЕКАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ $YSZ/Al_2O_3$ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Калинина Е.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики УрО РАН,  
kalinina@iep.uran.ru

В настоящее время перспективными являются керамические композиты на основе  $ZrO_2-Y_2O_3$ , с добавками окиси алюминия для повышения механической прочности, твердости, износостойкости, теплопроводности и химической стойкости.

Настоящая работа посвящена получению тонких газоплотных плёнок твердого электролита YSZ и композитных покрытий  $YSZ/Al_2O_3$  электрофоретическим осаждением (ЭФО) нанопорошков на поверхность плотных LCM катодов и исследованию динамики спекания полученных пленок.

Нанопорошок YSZ был получен методом испарения - конденсации при нагреве мишени излучением волоконно- иттербиевого лазера (рис.1).

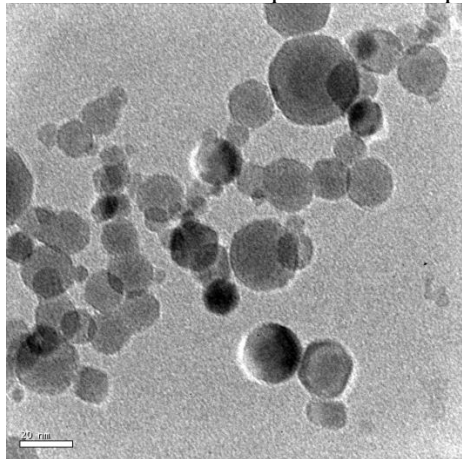


Рис.1. Микрофотография образца нанопорошка YSZ (JEOL JEM 2100)

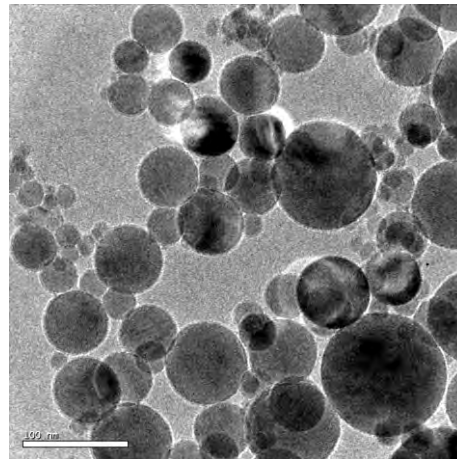


Рис.2. Микрофотография нанопорошка  $Al_2O_3$  (JEOL JEM 2100)

Нанопорошок  $Al_2O_3$  был получен методом электрического взрыва Al проволоки (ЭВП) (рис.2). Для исследования динамики спекания покрытий YSZ и композита  $YSZ/Al_2O_3$  были изготовлены плотные катоды  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$  (LCM,  $x=0,5$ ) с полимерным модификатором поливиниловым спиртом-ПВС методом изостатического прессования. Структура поверхности катодов была изучена методами электронной и оптической микроскопии.

Электрофоретическое осаждение проводили из суспензии, концентрацией 10г/л на основе YSZ, либо  $9\%Al+27.7\%Al_2O_3+62.9\%YSZ$  в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон в



## Благодарности

Автор выражает особую признательность д.ф.-м.н., профессору А.П. Сафронову за ценные советы.

## Список литературы

1. Zhigang Xu, Rajaram G., Sankar J., Pai. D. // Full Cells Bulletin. 2007. p. 12-16.
2. Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Котов Ю.А., Мурзакаев А.М., Тимошенкова О.Р.// Ж. Российские нанотехнологии. 2006. Т.1. №1-2. С.162-169.

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА В ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЯХ ПОСЛЕ ГИДРОБРАБОТКИ

Карпихин А.Е.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, antigop90@rambler.ru*

Разработка новых композиционных материалов на основе фосфатов кальция, и, в частности, гидроксиапатита, является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения. Особое место среди материалов данного класса занимает гидроксиапатит (ГА)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , который, с некоторыми допущениями, можно считать кристаллохимическим аналогом минеральной составляющей тканей скелета [1]. В настоящее время разработана технология композиционных материалов, в которых покрытия из ГА наносятся титановую подложку с использованием плазменных методов. Такие материалы сочетают биоактивные свойства гидроксиапатита с высокими механическими свойствами титана, что открывает перспективы увеличения продолжительности службы имплантатов [2]. Одна из трудностей, возникающих в этой технологии состоит в том, что в процессе плазменного напыления происходит частичное разложение ГА, поэтому возникает необходимость обработки покрытий с целью его восстановления. Ранее было показано, что гидротермальная обработка приводит к почти полному восстановлению структуры ГА в покрытиях. В настоящей работе проведено исследование таких покрытий после выдержки в воде.

Исследованы структурные изменения плазменных покрытий ГА толщиной 100 мкм, нанесенных на титановую подложку после выдержки в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 10 суток. Исследование выполнено методом Ритвелда с использованием программного комплекса Jana 2006 по результатам съемки на рентгеновском дифрактометре Ultima IV. Параметры структуры исходного порошкового ГА соответствовали значениям, полученным ранее в [3]. В плазменных покрытиях, как и отмечалось ранее наблюдался частичный распад ГА с выделением фаз ТТКФ и СаО [2]. После выдержки в воде произошло частичное восстановление структуры ГА (рис. 1).

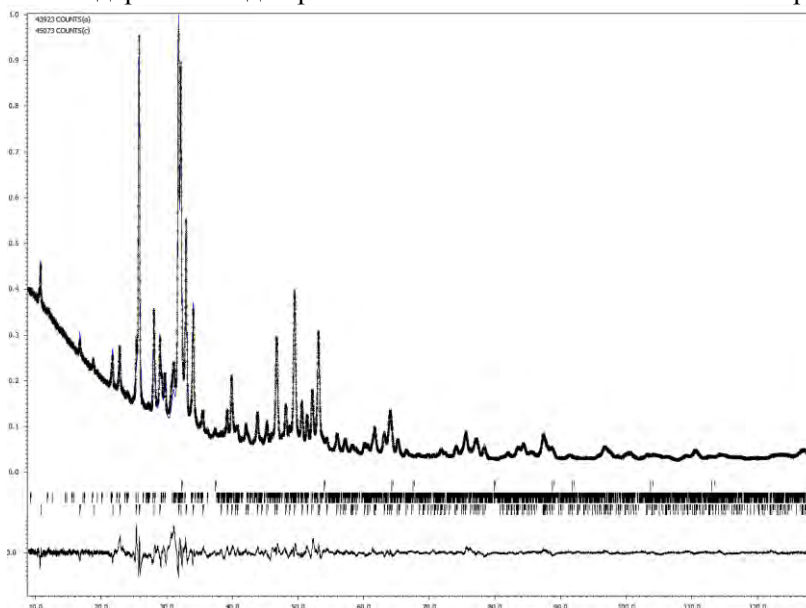


Рис. 1 Рентгеновский спектр покрытия ГА после выдержки в воде в течении 10 суток. Кроме рефлексов соответствующих ГА(нижний ряд) видны рефлекссы СаО(верхний ряд) и ТТКФ(средний ряд)

Кристаллическая структура ГА в напыленных покрытиях характеризовалась сильными искажениями его основного элемента - тетраэдрического кластера  $PO_4$ . Как видно из (табл.1), где выполнена оценка искажения тетраэдрических кластеров класса апатитов по Бауэру [4], коэффициент искажения кластеров  $PO_4$  по связи, по сравнению с исходным порошком, изменился в три раза.

Таблица 1 Коэффициенты искажения для тетраэдрического кластера  $PO_4$

Образец	Коэффициент искажения по связи P-O, $DI(TO) \times 10^3$	Коэффициент искажения по углу O-P-O, $DI(OTO) \times 10^2$	Коэффициент искажения по связи O-O, $DI(OO) \times 10^2$
Исходный порошок	4.60	1.22	0.55
Покрытие ГА	14.7	2.58	2.70
Покрытие ГА после выдержки в воде	9.42	1.83	1.41

Показано, что дефицит по одной из позиций Ca, связанный, по-видимому, с частичным распадом ГА и выделением фаз, в которых относительное содержание кальция больше чем в ГА, приводит к сжатию каналов, образованных катионами Ca (рис. 2). Как следствие, происходит искажение тетраэдров  $PO_4$ , имеющих связи с координационными многогранниками Ca.

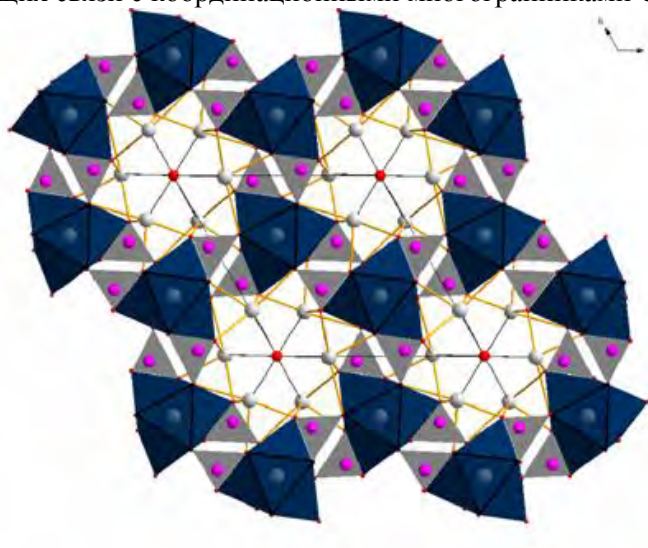


Рис 2. Структура ГА. Черным цветом обозначены колонны призм, образованные атомами кислорода, в центре которых расположены катионы Ca. Видны каналы, направленные вдоль оси z, центрированные гидроксильными группами  $OH^-$

Выдержка в воде в течение 10 суток не приводит к полному исчезновению вторых фаз (согласно выполненной оценке их остаточное содержание  $\sim 15\%$ ). Происходит частичное восстановление структуры ГА, однако, в ней фиксируются существенные различия со структурой исходного порошка (табл. 1). Остаются сильно искаженными кластеры  $PO_4$ , не восстанавливаются полностью длины связей Ca-O. В целом, вымачивание в воде, как метод восстановления структуры плазменных покрытий ГА, возможно, имеет перспективу, однако он, по-видимому, не сможет служить адекватной заменой гидротермального способа обработки.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Шамраю В. Ф., а также Сиротинкину В. П. за поддержку.

1. Данильченко С.Н. //Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка.- 2007.- №2.- С. 33-56.
2. Калита В.И. //Фізика і хімія обробки матеріалів.-2000.- №5, С. 28-45
3. Elliott J.C., Wilson R.M., Dowker S.E.P. //Advanced in X-ray Analysis.- 2002.- V.45.- P. 172-181.
4. Baur W.H. //Acta Cryst.- 1974.- B30.- P. 1195-1215

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СФОРМИРОВАННЫХ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Карташов В.В.

Украина, Тернопольский национальный технический университет им. И. Пулюя, [uncletafuk@i.ua](mailto:uncletafuk@i.ua)

На современном этапе развития промышленности композитные материалы на основе эпоксидных смол все чаще используют для защиты металлических поверхностей технологического оборудования от износа и воздействия агрессивных сред. Постоянное расширение области применения технологического оборудования обуславливает ряд требований к эксплуатационным свойствам эпоксикомпозитных материалов. Одним из перспективных путей улучшения физико-механических характеристик и эксплуатационных показателей эпоксидных композитов является модификация внешними силовыми полями. При этом подбор наполнителя или изменение температурных и временных режимов сшивания композиций в настоящее время уже не являются достаточно эффективными. В связи с этим, перспективными являются методы модификации композиций внешними силовыми полями.

Известно, что применение внешних физических полей, в частности переменного электрического поля, позволяет изменять надмолекулярную структуру, плотность и термохимические свойства полимерных композиционных материалов. Однако влияние электрического поля на адгезионную прочность эпоксидных композиций к металлической основе остается малоисследованным.

Для создания полимерной матрицы использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), а для сшивания - низкотемпературный отвердитель полиэтиленполиамин (ТУ 6-05-241-202-78). Использовали наполнители различной магнитной природы: парамагнетик TiC, диамагнетик TiO<sub>2</sub> и ферромагнетик феррит марки 1500НМЗ. Наполнитель вводили в количестве от 0 до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. связующего (здесь и далее по тексту концентрация наполнителя приведена в массовых долях на 100 мас.ч. связующего). Дисперсность наполнителей составляла 63 мкм. Обработку композиций электрическим полем осуществляли специально спроектированным запатентованным устройством. Композиции подвергались обработке в процессе сшивания материала. Обработку проводили в течение 180 мин. до полного сшивания материала. Напряженность переменного электрического поля задавалась в пределах 0 ... 2 кВ/см.

Установлено, что сшивание эпоксидных композиций в переменном электрическом поле способствует улучшению адгезионной прочности к стальной основе. В образцах, которые подвергались воздействию электрического поля в течение 3 ч, наблюдали повышение адгезионной прочности на 12 ... 27 % (рис. 1). Это можно объяснить возникновением смещения положительного заряда вдоль направления электрического поля и отрицательного заряда в обратном направлении, в результате чего на поверхности композиции (диэлектрика) возникают электрические заряды, то есть происходит поляризация композиции под воздействием электрического поля. Следовательно, возникают связанные заряды на поверхностях композиции, которые взаимодействуют с зарядами металлического основания.

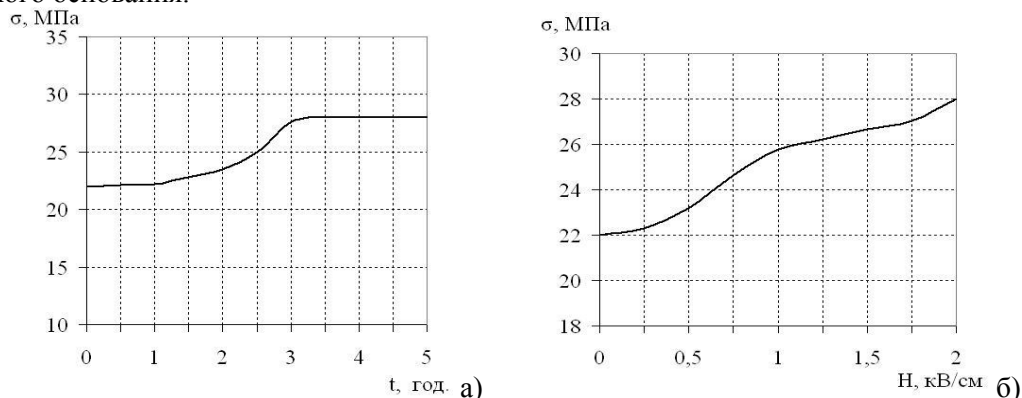


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности эпоксидной матрицы: а) от времени обработки электрическим полем; б) от напряженности электрического поля.

Установлено, что воздействие электрического поля является максимально эффективным при продолжительности обработки  $t = 3$  ч. Доказано, что обработка электрическим полем как отдельно эпоксидной матрицы, так и эпоксидных композиций в целом в течение 30 мин. вообще не влияет на физико-механические характеристики полученного композита (рис. 1. а). Дальнейшее увеличение

продолжительности обработки способствует постепенному повышению значения адгезионной прочности. При обработке образцов эпоксикомпозита в течении 3 часов достигается максимальное значение адгезионной прочности. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки уже не обеспечивает улучшения адгезионной прочности. То есть, можно утверждать, что электрическое поле эффективно влияет на композицию только при сшивании, пока молекулы остаются подвижными. Если прекратить действие электрического поля до момента возникновения химических связей, то хаотическое тепловое движение дезориентирует дипольные молекулы, и поляризация исчезнет.

Установлено, что основным фактором, влияющим на повышение физико-механических характеристик материала является напряженность переменного электрического поля. При повышении напряженности поля наблюдали рост значений адгезионной прочности (рис. 1. б). Это позволяет утверждать, что адгезионная прочность эпоксидной композиции, которая является диэлектриком, зависит от количества заряженных частиц на поверхности, а следовательно и от поверхностной плотности зарядов композиции (диэлектрика), образованных в результате поляризации.

На втором этапе исследовали влияние наполнителей различной магнитной природы на адгезионную прочность композиций, сшитых под воздействием электрического поля (рис. 2). Известно, что величина адгезионной прочности покрытия зависит от интенсивности взаимодействия наполнителя с полимером, и введение наполнителей различной природы позволяет регулировать адгезионную прочность покрытия. Однако, результаты экспериментальных исследований показали, что сшивание наполненных мелкодисперсными частицами композиций под влиянием электрического поля не обеспечивает существенного улучшения адгезионной прочности ни при каких концентрациях по сравнению с композициями сшитыми без влияния поля. Кроме того, доказано, что магнитная природа наполнителей также не влияет на улучшение показателей адгезионной прочности полимеркомпозитного покрытия. Поэтому можно утверждать, что вследствие наложения электрического поля возникает поляризация полярных молекул жидкой фазы композиции, то есть переменное электрическое поле воздействует исключительно на эпоксидную матрицу.

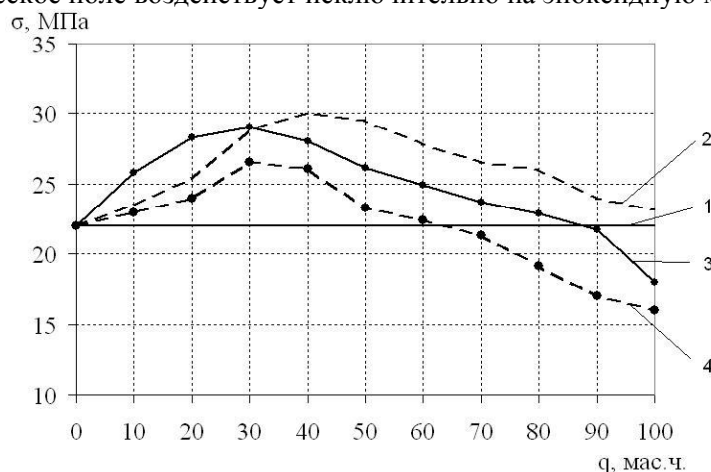


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности полимеркомпозитного покрытия сшитого в электрическом поле от концентрации наполнителя: 1 - эпоксидная матрица; 2 - композиция с ферромагнитным наполнителем (феррит); 3 - композиция с парамагнитным наполнителем (TiC); 4 - композиция с диамагнитным наполнителем (TiO<sub>2</sub>).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сшивание эпоксидных композиций под действием переменного электрического поля напряженностью 2 кВ/см в течение  $t = 3$  ч. позволяет улучшить адгезионную прочность защитных покрытий на их основе на 12 ... 27 %. Показано, что введение мелкодисперсных наполнителей различной магнитной природы позволяет регулировать величину адгезионной прочности в широких пределах. Однако сшитые под воздействием переменного электрического поля композиции с мелкодисперсным наполнителем не проявляют тенденции к повышению адгезионной прочности по сравнению с необработанными композициями. Поэтому можно утверждать, что обработка электрическим полем улучшает адгезионную прочность не композиции в целом, а только самой эпоксидной матрицы.

Выражение благодарности: научному руководителю д.т.н., проф. Стухляк П. Д.



## МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК $PbSe_yS_{1-y}$ ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

Катышева А.С.

Россия, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», [annakaty@mail.ru](mailto:annakaty@mail.ru)

Прогресс в области микро- и наноэлектроники во многом определяется созданием новых полупроводниковых материалов и разработкой методов целенаправленного управления их функциональными свойствами. Особый интерес для практического применения представляют твердые растворы замещения  $PbSe_yS_{1-y}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ). Возможность изменения в твердом растворе содержания  $PbSe$  позволяет в диапазоне 0,4–4,5 мкм варьировать спектральную характеристику материала, подбирая её под решение конкретной практической задачи.

В последние годы резко возрос интерес к гидрохимическому синтезу как индивидуальных сульфидов и селенидов металлов, так и твердых растворов замещения на их основе. Это обусловлено тем, что по сравнению с другими тонкопленочными технологиями данный метод отличается простотой технологического оформления, гибкостью управления процессом, экономичностью, высокой воспроизводимостью свойств синтезируемых пленок. Однако интерес большинства ученых, в первую очередь, направлен на исследование электрофизических свойств получаемых материалов. В то же время практически отсутствуют работы по изучению процессов зарождения и роста твердой фазы, оказывающих первостепенное влияние на структуру и свойства пленок. Для изучения механизма роста пленок при гидрохимическом осаждении в работе были проведены сравнительные исследования с помощью сканирующего зондового микроскопа поверхности пленок  $PbSe_yS_{1-y}$ , осажденных при различном времени синтеза.

Синтез пленок осуществлялся при температуре 353 К из цитратно-аммиачных реакционных смесей, в состав которых входили следующие компоненты: ацетат свинца, цитрат натрия, йодид аммония, гидроксид аммония, тиомочевина, сульфит натрия и селеномочевина. Осаждение проводилось на предварительно подготовленные ситалловые пластины марки СТ–50–1 размером 30×24 мм. Реактор для осаждения тонких пленок представлял собой стакан из молибденового стекла, в котором в специальном фторопластовом приспособлении закреплялась под углом 15° рабочей поверхностью вниз подложка. Реактор закрывался крышкой из фторопласта и ставился в нагретый до 353 К термостат на необходимое время. После окончания процесса синтеза подложки, покрытые пленкой, вынимались из реакционной смеси, промывались дистиллированной водой, высушивались на воздухе при комнатной температуре и помещались в эксикатор.

Исследования морфологии поверхности пленок проводилось при помощи сканирующего зондового микроскопа ФемтоСкан в режиме резонансной атомно-силовой микроскопии. Использовались кремниевые кантилеверы марки  $fpN11$  с радиусом скругления острия зонда менее 25 нм и резонансной частотой 152 кГц. Обработка и анализ полученных изображений проводились с использованием программного обеспечения ФемтоСкан Онлайн.

На рисунке показана эволюция морфологии поверхности пленок твердых растворов  $PbSe_yS_{1-y}$ , осажденных из цитратно-аммиачной системы при времени синтеза от 10 до 120 секунд. При времени осаждения 10 с слой состоит из сферических частиц размером 100–200 нм. При времени синтеза 20 с наблюдается явление слипания частиц между собой и формирования агрегатов размером 300–400 нм. Морфология поверхности пленки при 30 с осаждения аналогична морфологии при 10 с, однако размер зерен несколько больше (150–300 нм). На скане пленки, синтезируемой при 45 с, наблюдается существенное искажение формы части зерен. Они приобретают фибриллярную форму и достигают длины 350–600 нм. В то же время в слое можно выделить относительно плоские участки, состоящие из зерен диаметром 50–70 нм. Фибриллярные образования присутствуют и в пленках, полученных при 60 с. Образования достигают длины 400–700 нм, ширины 50–80 нм и высоты 40–50 нм. Здесь же можно различить частицы сферической формы с поперечным диаметром 60–240 нм и высотой до 50 нм. Существенное выравнивание поверхности отмечается для пленки, сформированной к 90 с синтеза. Поверхность этой пленки образована зернами диаметром 50–100 нм, плотно сросшихся между собой. При 120 с синтеза на поверхности можно выделить микрочастицы диаметром 35–90 нм и более крупные агрегативные образования размером 300–500 нм.

С позиций фрактально-кластерного подхода важным инструментом, характеризующим механизм роста гидрохимически осажденных пленок сульфидов и селенидов металлов, является их фрактальная размерность  $D$ . Этот параметр показывает степень заполнения поверхности подложки материалом пленки.



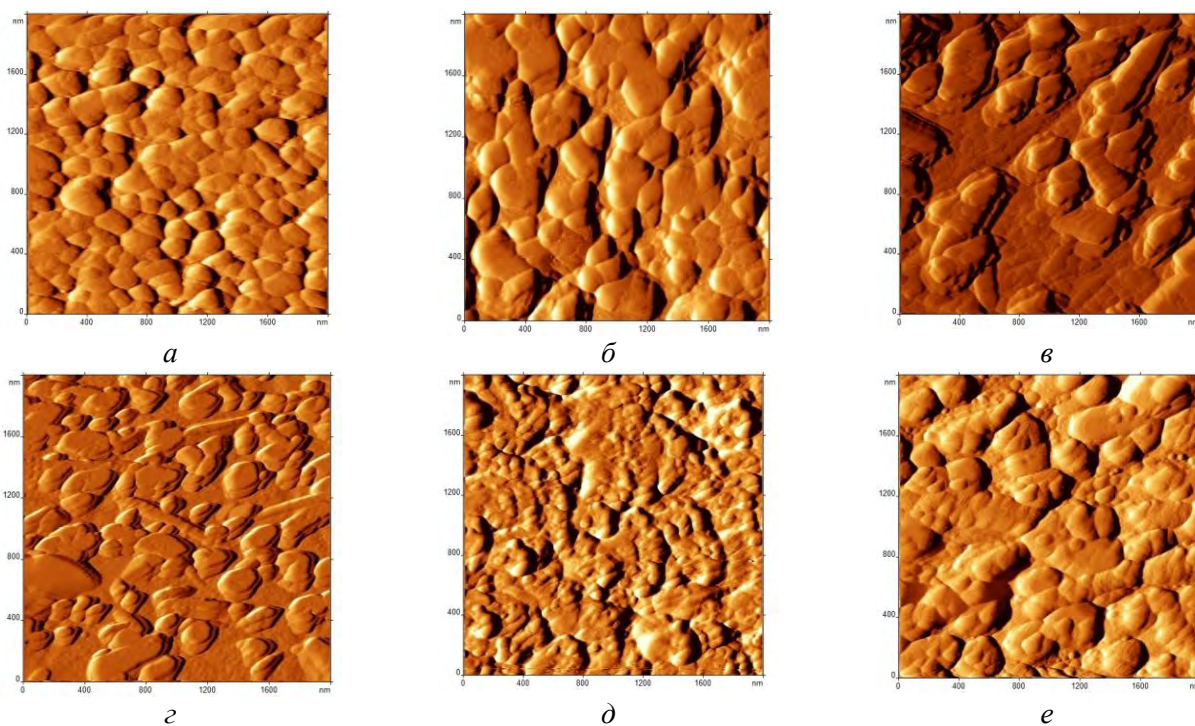


Рис. АСМ-изображения поверхности пленок твердых растворов  $\text{PbSe}_y\text{S}_{1-y}$ , синтезированных при времени синтеза, с: 10 (а), 20 (б), 45 (в), 60 (г), 90 (д), 120 (е). Размер сканов –  $2 \times 2$  мкм

С целью определения фрактальной размерности пленок была проведена компьютерная обработка микрофотографий слоев твердых растворов замещения  $\text{PbSe}_y\text{S}_{1-y}$  в период активного роста с использованием программы Fractalyse–2.4. Расчет фрактальной размерности проводился путем разбиения поля фотографии на клетки различных размеров со стороной  $a$  и подсчета их числа, занятых кластерами  $N$ . Само значение  $D$  находилось как угловой коэффициент (наклон) графика зависимости  $\lg(N)$  как функции от  $\lg(a)$ . Рассчитанные значения фрактальной размерности представлены в таблице.

Таблица

Фрактальная размерность пленок,  $D$

Время синтеза, с	10	20	30	45	60	90	120
$D$	1,84	1,78	1,64	1,82	1,77	1,85	1,73

Среднее значение  $D$ , равное 1,78, показывает, что процесс роста пленок  $\text{PbSe}_y\text{S}_{1-y}$  может быть описан в рамках модели кластер-кластерной агрегации частиц (ССА) при броуновском движении с вероятностью слипания близкой к 1. Эта модель включает двухстадийность образования фрактальных кластеров: первая стадия состоит из образования более мелких фрактальных кластеров, вторая – включает объединение более мелких кластеров в более крупные кластеры. Однако можно отметить некоторые колебания значений фрактальной размерности в зависимости от времени синтеза, заключающиеся в чередовании периодов возрастания и уменьшения  $D$ . Это, вероятно, связано с проявлением других механизмов роста, в частности, агрегации по механизму кластер-частица (DLA), а также с уменьшением вероятности слипания частиц при взаимном касании (RLCA-модель).

Можно предположить, что кластер-кластерная агрегация частиц определяет основные особенности морфологии, химического состава и, следовательно, свойства гидрохимически осажденных пленок твердых растворов замещения  $\text{PbSe}_y\text{S}_{1-y}$ .

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.х.н. Маркову В.Ф.

Работа выполнена при поддержке конкурса на проведение научных исследований молодыми учеными УрФУ.

## ВЛИЯНИЕ АНОДНЫХ МИКРОРАЗРЯДОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ОБРАБОТКЕ

Кашапов Р.Н.

Россия, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, kashramil.88@mail.ru

В последнее время разряд с жидкими электродами нашел широкое применение в химической технологии и в технологии обработки материалов, а также в других областях науки и техники. Интерес представляет возможность формирования микрорельефа поверхности металлов с помощью данных видов разрядов. Это связано с тем, что классические методы электрического воздействия на поверхность сталей, имеют недостатки. В связи с этим остро стоит вопрос о разработке и исследовании новых энергосберегающих, экологически безвредных и экономически выгодных методов воздействия на поверхность, основанных на использовании разрядов с жидкими электродами.

Целью работы являлось изучение условий возникновения анодных микроразрядов и их влияния на поверхность металлов при плазменно-электролитной обработке. Для исследования этих процессов использовались установки, описанные в [1,2]. Исследования проводили на образцах из различных металлов и сплавов: Cu, Fe, 40X13, 12X18H10T, 12X18H9T. Электролитическая ванна заполняется исследуемыми электролитами необходимой концентрации и состава. В качестве исследуемых электролитических катодов использовались водные растворы NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, различной концентрации.

Основными рабочими параметрами электродной системы являются: напряжение на электродах, величина разрядного тока, плотность тока на электродах. Изменение формы тока и напряжения в момент зажигания разряда определяли с помощью осциллографа FLUKE 105 SCOPMETER SERIES II, временная развертка менялась от 5 нс до 60 с. Для предотвращения изменения размера площади анода надевали диэлектрический защитный чехол, который оставляет открытой только строго определенную часть электрода. Площадь анода составляла 0.65 см<sup>2</sup>, площадь катода – 34см<sup>2</sup>.

В результате исследований установлено, что анодные микроразряды возникают в диапазоне напряжений от 40 до 160 В. При этом можно разделить их на два вида, первый наблюдается при напряжениях от 40 до 100 В и имеет характерный размер светящейся зоны ~ 0,05 мм. При напряжениях от 100 до 160 В наблюдаются анодные микроразряды размеров ~ 0,5 – 1,5 мм. Далее при данных напряжениях были обработаны образцы и исследовалась их морфология.

На основе проведенных исследований предложен механизм влияния анодных микроразрядов на поверхность. Обработка поверхности определяется процессами, происходящими на границах между каналом разряда с одной стороны и анодом с другой стороны. Электроны, ускоряясь в области анодного падения потенциала  $U_{ан}$ , из разряда переходят в анод, который при определенных условиях может испускать положительные ионы, входящие в канал разряда. Поток энергии, приходящийся на анодное пятно из разряда в газовом пузырьке, состоит из кинетической энергии электрона, энергии работы выхода электрона из анода, тепловой энергии горячих нейтральных частиц  $P_T$ , тепловая и кинетическая энергия паров электролитического катода  $P_{пар}$ .

Удельный тепловой поток на поверхность в анодном разряде составит:

$$q_{ан} = j_{ан} \left[ U_{ан} + \left( \varphi_{вых.ан} - \sqrt{\frac{eE_{ан}}{\epsilon_0}} \right) \right] - j_{ан} \beta_{ион} [\varphi_{исп} + \varphi_{ион} - (\varphi_{вых.ан} - \sqrt{eE_{ан}/\sqrt{\epsilon_0}})] + P_T + P_{пар}$$

где  $j_{ан}$  – плотность анодного тока,  $j_{ион}$  и  $j_{кат}$  – плотности ионного тока и полного тока на катоде,  $\varphi_{вых.ан}$  - энергия, равная работе выхода электрона из анода,  $\varphi_{исп}$  – энергия достаточная для испарения одного атома,  $E_{ан}$  – напряженность поля у анода.

В зависимости от длительности горения разряда будет изменяться роль отдельных слагаемых в вышеприведенном выражении. С ростом длительности разряда падает плотность вещества и давление в канале, увеличивается электропроводность плазмы, а ионы приобретают большую энергию. Поступающая теплота своевременно не успевает отводиться в глубь электрода, его вещество испаряется. В некоторых случаях возможно образование паровых струй с анода. Но дальнейшее увеличение времени горения разряда приводит к падению величин удельных тепловых потоков, это связано более большими размерами каналов разряда. Поэтому тепловые явления на электродах протекают менее интенсивно, в основном наблюдается оплавление электродов.

После определения возможных источников тепловых потоков рассмотрим распределение температуры в окрестности анодного пятна, где источник тепла анодный разряд создает тепловой

поток  $q_{ан}$ . Запишем распределение температуры  $T$  вдоль оси, перпендикулярной поверхности электрода и направленной в глубь электрода (уравнение теплопроводности), учитывая стационарность теплового источника, свойства материала анода не зависящими от температуры:

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\lambda_T}{c_T \rho_{эл}} \cdot \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} + \frac{q_{ан}(x, t)}{c_T \rho_{эл}}$$

где  $\rho_{эл}$  – плотность вещества электрода;  $\lambda_T$  – коэффициент теплопроводности;  $c_T$  – теплоемкость.

Рассмотрим первый случай – образование паровых струй в результате испарения вещества электрода. В первом приближении в выражении учитываем только поверхностный источник удельной мощности  $q_{ан}$ . Предположим, что температура поверхности металла равна  $T_{исп}$  – температура кипения, граничное условие первого рода, тогда удельный тепловой поток в глубину электрода составит:

$$q_{отв} = \sqrt{\lambda_T c_T \rho_{эл} / (\pi t)} \cdot T_{исп}$$

Глубину лунки  $h_l$ , образовавшейся в результате испарения, находим по закону сохранения энергии: удельная теплота  $q_{ан} \cdot \tau_{и}$ , поступающая в течении разряда, расходуется на нагревание материала до температуры кипения, переход в парообразное состояние, сообщение пару кинетической энергии и теплоотвод в глубь электрода.

$$h_l = \frac{(q_{эл} \tau_{и} - 2T_{исп} / \sqrt{\pi}) \sqrt{\lambda_T c_T \rho_{эл} \tau_{и}}}{\rho_{эл} (c_T T_{исп} + Q_{исп} + 0,5 v_{п}^2)}$$

где  $v_{п}$  – скорость паровой струи,  $Q_{исп}$  – теплота фазового превращения.

Быстрый ввод большого количества теплоты может вызвать неравномерное тепловое расширение материала электродов и создавать силы отрывающие твердые частицы от электрода. Что и наблюдалось в случае плазменно-электролитного формирования микрорельефа графитовых электродов.

Рассмотрим второй случай – плавление поверхностного слоя анода, расплав удаляется непрерывно, и тепловой поток действует на постоянно обнажающийся твердый материал электрода. Глубину лунки определяем считая, что источник теплоты движется вместе с границей расплава. Из закона сохранения следует:

$$h_l = \frac{q_{ан} \tau_{и}}{\rho_{эл} [c_T (T_{пл} - T_0) + Q_{исп} + 0,5 v_p^2]}$$

где  $v_p$  – скорость разлета частиц расплава.

В результате выполненной работы установлены области горения анодных микроразрядов и исследованы морфологии получаемых поверхностей. На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм воздействия потока плазмы разряда с электролитическим катодом на обрабатываемую поверхность.

Выражаем благодарность Файзрахманову Ильдар Абдулкабировичу за научное руководство.  
Соавтор: Кашапов Л.Н.

#### Литература

1. Кашапов Р.Н. «Плазменно-электролитная обработка поверхности металлов», Физика и химия обработки материалов №5, 2010, С. 50-56.
2. Кашапов Р.Н. «Исследование влияния плазменно-электролитной обработки на поверхность аустенитных хромоникелевых сталей», Вестник КГТУ, №4, 2011, С. 149-154.

## НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА, НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ ГРАФИТА

Кирсанкин А.А.

Россия, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, kirsankin@mail.ru

Использование в качестве катализаторов металлических наночастиц позволяет резко увеличить эффективность химических превращений. Однако в большинстве случаев физико-химические характеристики наночастиц, использующихся в качестве катализаторов, остаются неизвестными. В нашей работе методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии и Оже-

спектроскопии были определены размеры и структура наночастиц Au, Ni и Pt, расположенных на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита (0001), их электронное строение.

Исследовавшиеся образцы изготавливались методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД), разработанным в ФТИ им. А.Ф.Иоффе. Метод ЛЭД позволил дозированно нанести на поверхность пиролитического графита наночастицы золота, никеля и платины. Топографические измерения, выполненные в условиях сверхвысокого вакуума ( $P = 1 \times 10^{-10}$  Тор) на сканирующем туннельном микроскопе «Omicron» (Omicron Nanotechnology), показали, что в зависимости от условий нанесения на поверхности графита могли формироваться покрытия как в виде тонких пленок, состоящих из наночастиц, так и изолированных наночастиц. Было установлено, что наночастицы имеют сферическую форму. Характерные размеры наночастиц золота составляют 2-3 нм, в то время как размеры наночастиц на основе никеля и платины колеблются в пределах от 2 до 20 нм.

Измерения вольтамперных зависимостей наноконтакта СТМ в различных точках на поверхностях образцов, показали, что проводимость наночастиц золота превышает проводимость графита и соответствует чистому металлу. В то же время, вольтамперные зависимости наночастиц на основе никеля и платины имеют участок с нулевой проводимостью, который обычно рассматривается как запрещенная зона. Это означает, что наночастицы никеля и платины окислены. Также было обнаружено, что большинство наночастиц никеля и платины имеют мозаичную структуру, то есть состоят из областей с разной проводимостью, а, соответственно, и различными физико-химическими свойствами.

Химические свойства наночастиц изучались на примере взаимодействия с молекулярным водородом. Было обнаружено, что адсорбция молекулярного водорода на наночастицах золота приводит к снижению проводимости, что свидетельствует о том, что водород адсорбируется на наночастицах золота даже при комнатной температуре, в отличие от упорядоченной поверхности монокристаллического золота. Адсорбция водорода на наночастицах никеля приводит к увеличению проводимости.

С помощью СТМ впервые была исследована динамика взаимодействия водорода с единичной окисленной наночастицей платины. По экспериментальным данным были определены эффективная энергия взаимодействия ( $E_{\text{эфф}} = 24$ ) ккал/моль и средний коэффициент прилипания ( $S = 0.25$ ).

Выражаю благодарность Гришину М.В., Гатину А.К. и Шубу Б.Р..

## **ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА НА СТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО ЖЕЛЕЗА**

**Колесник Е.В.**

*Украина, ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет",  
ievgen.kolesnyk@ukr.net*

Покрытия электроосажденным железом применяются для восстановления размеров деталей машин, изношенных в процессе эксплуатации. При этом дополнительный положительный эффект достигается за счет упрочнения поверхности изделий, обусловленного повышенной твердостью электролитических осадков. Помимо чистого железа в качестве покрытий также могут применяться электроосажденные сплавы на его основе, содержащие в качестве легирующих элементов хром, никель, марганец и др.

В данной работе методами растровой электронной микроскопии (РЭМ-106И) и рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3) исследованы покрытия сплавом Fe-Mn толщиной 15 мкм, электроосажденные из сульфатного электролита с соотношением ионов марганца и железа 1:80, 5:80, 10:80, 20:80, 40:80 (масс.). Осаждение проводили с использованием растворимого железного анода, в качестве подложки применяли низкоуглеродистую сталь. Для выявления взаимосвязи между структурой и свойствами электроосажденных покрытий измеряли микротвердость полученных образцов на приборе ПМТ-3.

Железные покрытия без легирования характеризуются наличием аксиальной текстуры  $\langle 211 \rangle$ . Структура поверхности представлена разориентированными неравноосными кристаллами, не имеющими четкой огранки (рис. 1, а).

Установлено, что введение марганца в сульфатный электролит железнения во всем исследованном диапазоне концентраций приводит к образованию твердого раствора на основе железа,

о чем свидетельствует некоторое смещение линий железа на дифрактограммах, выявленное в результате фазового анализа. Интерметаллидных соединений в покрытиях не обнаружено.

Соотношение интенсивностей максимумов на дифрактограммах образцов, полученных при разных концентрациях марганца в электролите, близко к соотношению интенсивностей для покрытий чистым железом, за исключением образцов, осажденных при концентрации ионов марганца 1:80 (табл. 1). В этих покрытиях наблюдается увеличение интенсивности максимума (110), что свидетельствует о появлении соответствующей аксиальной ориентировки в Fe-Mn покрытиях. В отличие от чистого железа, структура поверхности таких образцов представлена гораздо более дисперсной матрицей, на фоне которой выделяется небольшое количество отдельных крупных кристаллов, размеры которых достигают 1-1,5 мкм (рис.1, б). Увеличение концентрации марганца в электролите до 5:80 и выше приводит к увеличению доли крупных кристаллов в структуре поверхности и повышению ее рельефности (рис.1, в).

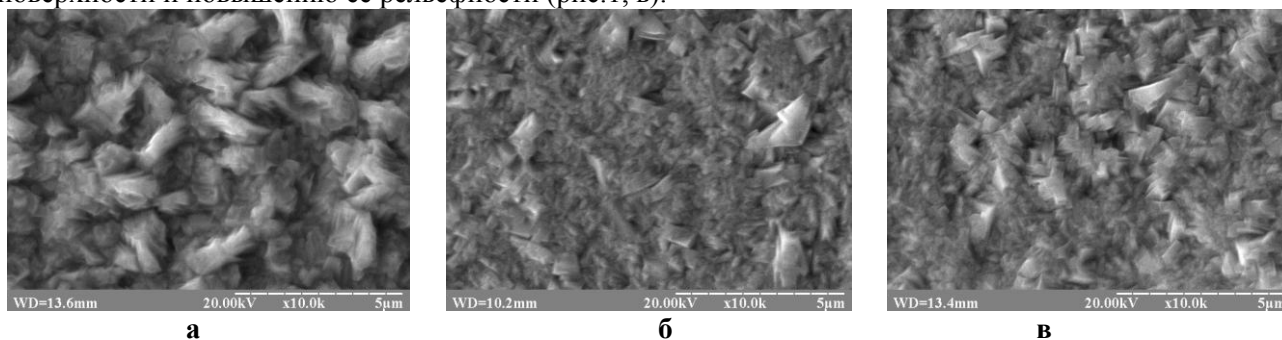


Рис. 1. Структура поверхности электроосажденного железа, легированного марганцем, x10000, концентрация ионов марганца в электролите по отношению к железу, масс.: а – 0; б – 1:80; в – 10:80.

Таблица 1. Интенсивность дифракционных максимумов на дифрактограммах электроосажденного железа.

Концентрация Mn в электролите	Относительная интенсивность дифракционных максимумов:					
	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)	(222)
0	0,27	0,25	1,00	0,04	0,11	0,20
1:80	0,40	0,13	1,00	0,04	0,06	0,26

Максимальная микротвердость исследованных Fe-Mn покрытий наблюдается в образцах, полученных при минимальной концентрации марганца в электролите (1:80) (табл. 2). Дальнейшее увеличение его концентрации приводит к постепенному снижению микротвердости до уровня чистого железа.

Таблица 2. Влияние марганца на микротвердость электроосажденного железа.

Концентрация Mn в электролите	0	1:80	5:80	10:80	20:80	40:80
Микротвердость, ГПа	2,7	4,1	3,7	2,3	3,4	2,7

Полученные результаты структурных исследований дают основание полагать, что вероятной причиной повышения микротвердости образцов при концентрации марганца в электролите 1:80 является формирование второй аксиальной ориентировки (110) и обусловленная нею структурная неоднородность покрытий.

Автор выражает благодарность к.т.н, доц. В.И. Овчаренко за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.



## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ НА ФОРМИРУЕМУЮ МИКРОСТРУКТУРУ

Колчина А.С.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, a.kolchina@mail.ru*

На сегодняшний день наиболее подходящим способом выделения водорода из содержащих водород газовых смесей является использование композитных мембран на основе палладия. За последние десятилетия изменились и способы изготовления Pd пленок – от прокатки, при которой их толщина составляла доли миллиметра, до распылительных методик, которые позволяют изготавливать пленки толщиной нескольких микрон и даже субмикронной толщины. Такое значительное уменьшение толщины в разы увеличило производительность Pd мембран по водороду.

Тонкие палладиевые пленки могут быть изготовлены различными способами и то, каким методом мембрана была приготовлена, влияет на ее микроструктуру. Одним из перспективных методов изготовления сверхтонких мембран на основе палладия или его сплава является метод ВЧ-диодного распыления, относящийся к группе методов физического осаждения из паровой фазы. Преимуществами этой методики являются: воспроизводимый состав, плотная бездефектная структура и тонкая регулировка толщины осаждаемой пленки, так как осаждение происходит на «идеальную поверхность» пластины из кремния. Полученные таким образом пленки толщиной в десятые доли микрометра оказываются газоплотными.

За последние несколько лет было опубликовано несколько работ [1,2], в которых было обнаружено, что поток водорода через мембрану зависит и от таких параметров процесса как время работы мембраны в экспериментальных условиях после ее изготовления, что связывается с влиянием микроструктуры пленки палладия и ее эволюции на величину потока водорода через мембрану. В работе [3] нами была исследована такая зависимость для ВЧ-диодного способа изготовления свободных тонких Pd пленок.

Было обнаружено, что формирование микроструктуры пленки, осаждаемой в условиях ВЧ-диодного разряда и подобного ему магнетронного разряда, зависит от параметров этих процессов напыления, то есть давления, DC-потенциала аргона и температуры подложки, а также других условий осаждения, например наличия на подложке промежуточных тонких слоев различных материалов.

На рис.1 отчетливо видна разница в размере частиц, осаждаемых с разным DC-потенциалом аргона, а, соответственно, различными скоростями осаждения, при одинаковой средневзвешенной толщине слоя 3 Å. При небольшой скорости осаждения образуются сферические островки, находящиеся на достаточно большом отдалении друг от друга. При увеличенной скорости осаждения образуются более крупные островки неправильной формы, которые, вероятнее всего, образуют пленку с большим диаметром зерен.

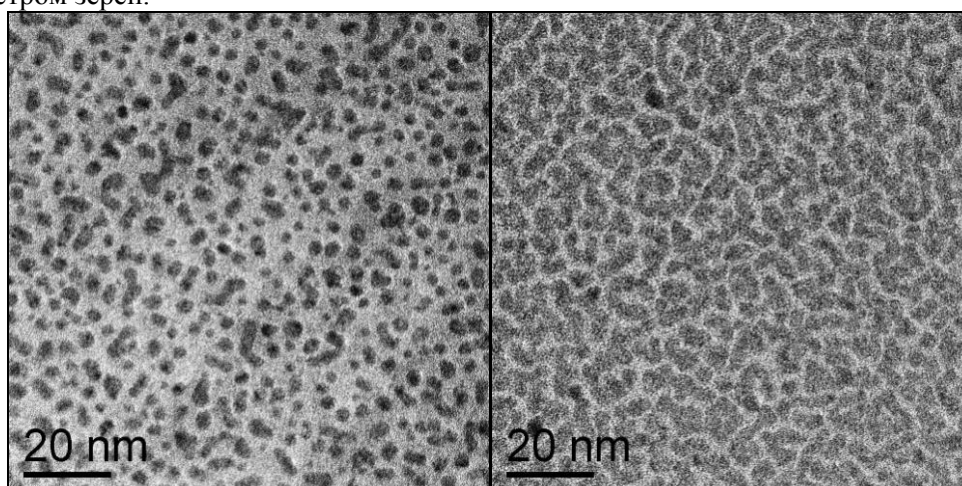


Рис.1 Фотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, островковой структуры со средневзвешенной толщиной 3 Å сплава на основе палладия **а** – со скоростью осаждения 3,4 Å/с, **б** – со скоростью осаждения 10 Å/с.

В данной работе было установлено, что на поверхности растущей пленки формируется сверхтонкий слой материала, температура которого на сотни градусов превышает температуру массива подложки, если не предусмотрен принудительный отвод тепла от подложки. На рис. 2 показана

разница в форме и размере островков в зависимости от температуры подложки. В случае принудительного отвода тепла от подложки образуются мелкие сферические островки, которые, по всей видимости, приведут к образованию мелкозернистого слоя со множественными клиньевыми структурами. В случае осаждения слоев сплава палладия без отвода тепла происходит естественный разогрев, обусловленный бомбардировкой подложки, находящейся под положительным потенциалом, электронами плазмы. В случае такого осаждения образуются островки правильной формы большего диаметра, равноудаленные друг от друга, что при дальнейшем росте, по всей вероятности, приведет к образованию колоннообразной столбчатой структуры. В случае принудительного подогрева подложки осаждаемые атомы характеризуются большой свободной энергией, что приводит к нестабильности зародышевых центров, а, вследствие этого, образованию островков неправильной формы, которые, как предполагается, приведут к образованию тонкой пленки, обладающей множеством дефектов кристаллической структуры.

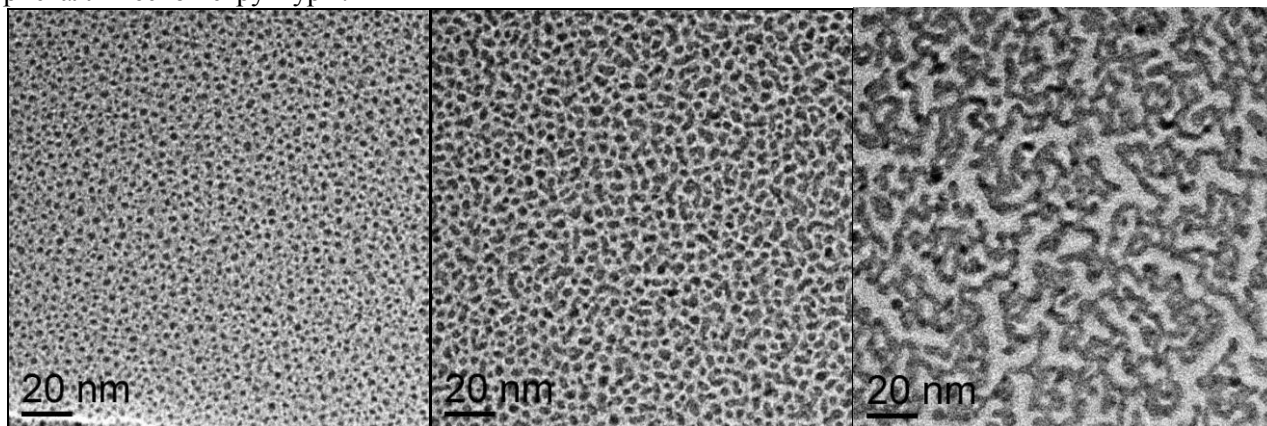


Рис. 2. Фотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, островковой структуры со средневзвешенной толщиной 3 Å сплава на основе палладия **слева** – с принудительным отводом тепла от подложки, **в центре** – без отвода тепла, **справа** – с разогревом подложки.

Учитывая механизм проницаемости водорода через мембрану [3], можно предположить, что предпочтительными условиями для изготовления пленок, характеризующихся увеличенным потоком водорода, являются условия осаждения, при которых образуется колоннообразная столбчатая структура с мелкими зернами, плотно прилегающими друг к другу, с ограниченным числом дефектов кристаллической структуры.

1. A.L. Mejdell, H. Klette, A. Ramachandran, J.of Membrane Science, 2008, 307, 96-104.
2. W. Mekonnen, B. Arstad, H. Klette, J.of Membrane Science, 2008, 310, 337-348.
3. А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, А.С. Колчина, Ю.К. Байчток, Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2011, 9 (101), 25-31.

Выражение благодарности

Выражаю свою глубокую благодарность за помощь в выполнении работы своему научному руководителю д.ф.-м.н., проф. Вяткину Анатолию Федоровичу, с.н.с. Волкову Владимиру Тимофеевичу и с.н.с. Ходосу Игорю Ивановичу, проводившему исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Работа частично выполнялась за счет средств гранта РФФИ № 10-02-00166-а.

## **КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОФИЛЯ ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

**Лебедев Д.И.**

*Россия, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Uranhai@rambler.ru*

**Введение** Как известно, структура и физико-механические свойства порошковых покрытий существенно влияют на износостойкость обработанной поверхности деталей машин и механизмов. При этом остается недостаточно выясненной, как особенности структуры будут проявляться в процессе изнашивания поверхности трения покрытия. Одной из актуальных задач данного направления является



установление корреляционных характеристик профиля, описывающих взаимосвязь частиц покрытия на поверхности трения, и, безусловно, связанных с ее триботехническими свойствами.

Целью данной работы является установление корреляционных характеристик профиля поверхности трения износостойкого порошкового покрытия, модифицированного ультрадисперсными добавками шпинелей.

**Материалы и методика экспериментальных исследований** В работе в качестве модифицирующих добавок при получении износостойких газотермических покрытий использовались ультрадисперсные шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , получаемые в процессе плазмохимического синтеза (порошки производства АО «НЕОМАТ», Латвия; средний размер частиц порядка  $\sim 100$  нм).

Для исследования состава, структуры и свойств модифицированных покрытий использован комплекс методик, включающий в себя: химический анализ на спектрометре «WAS Foundry-Master», металлографический анализ на микроскопах «Neophot-21», «Neophot-32» и «Axio Observer D1m», микрорентгеноспектральный анализ на установке MS-46 «Cameca», измерение микротвердости на приборе ПМТ-3.

С целью установления закономерностей взаимодействия при одинаковых условиях трения были исследованы изнашивание поверхности трения газотермического покрытия с одинаковыми по размерам колотками - контртелами из двух материалов: из твердого сплава класса ВК и из стали Ст6.

Испытания на износ проводились на машине трения СМЦ-2; поверхность трения исследовалась профилометром SJ-201P и на стереоскопическом микроскопе «Stemi 2000C»; профиль поверхности трения покрытий определялся с помощью профилометра SJ-201P фирмы «Mitutoyo» (Япония) в режиме установившегося износа через каждые 4500 циклов трения. Измерения профиля проводились на четырех маркированных диаметрально противоположных участках покрытия образца, затем данные усреднялись по всей поверхности трения. Обработка экспериментальных результатов проведена в программной среде MathCad и в электронных таблицах Excel.

**Обсуждение результатов** Как установлено экспериментальными исследованиями, при установившемся износе порошкового покрытия и контртела микрогеометрия контактных поверхностей трения отличается нестабильностью, отражает динамику изнашивания в зависимости от механизмов износа. Поскольку в строении поверхности трения покрытия преобладают продольные борозды, для их описания перспективным становится исследование автокорреляционной функции профиля, поперечного пути трения. При этом среднюю ширину борозд поверхности трения можно оценить анализом усредненной автокорреляционной функции; в качестве характеристики поверхности трения целесообразно рассмотреть радиус корреляции – координату вдоль профиля, при которой автокорреляционная функция обращается в нуль; по физическому смыслу радиус корреляции отражает среднюю полуширину продольных борозд на поверхности трения.

На рис. 1 приведены автокорреляционные функции участков покрытия с ультрадисперсными добавками шпинели  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  при трении с контртелом из Ст6. Обнаружено существование устойчивой корреляции с коэффициентом корреляции  $>0,8-0,7$  между координатами профиля соседних точек поверхности покрытия; это подтверждается экспериментальной усредненной автокорреляционной функцией (рис. 1), она показывает тесноту взаимосвязи сечений профиля на расстоянии до  $\approx 20$  мкм. Как видно из графиков, автокорреляционные функции участков в области значительной корреляции несущественно отличаются, характеризуются монотонным убыванием. На расстояниях 100-150 мкм корреляция снижается до практически несущественного уровня, наблюдается статистический разброс данных вблизи нуля. Исследованиями выявлено, что автокорреляционная функция профиля покрытия с ультрадисперсными добавками шпинелей качественно не изменяется по пути трения, монотонно убывает с увеличением расстояния, практически исчезает при расстояниях свыше 150 - 300 мкм; наблюдаются незначительные характерные колебания функции по расстоянию и по пути трения (рис. 2).

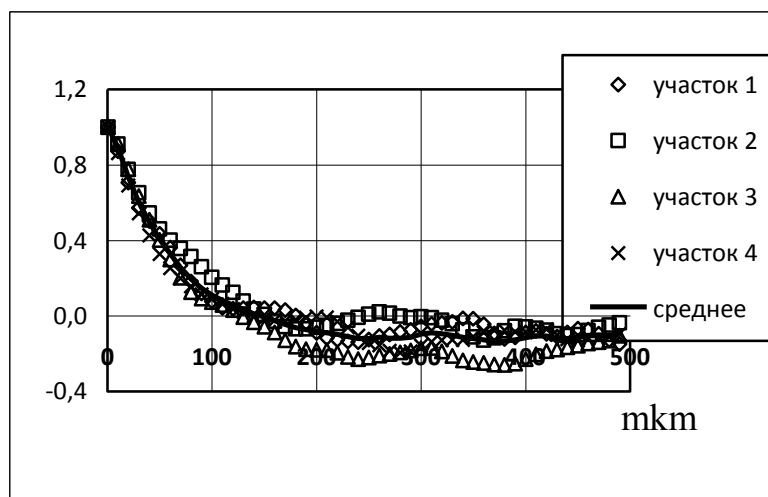


Рис.1. Автокорреляционная функция профиля участков поверхности трения покрытия с ультрадисперсными добавками  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ; контртело Ст6, нагрузка 75 кГ, частота вращения вала 5 об/сек, путь трения 54 000 циклов (3 часа), трение сухое.

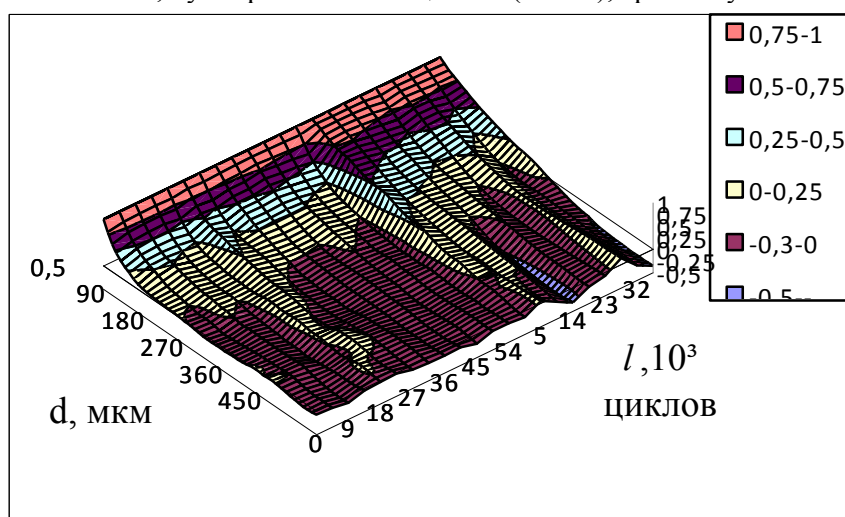


Рис.2. Усредненная автокорреляционная функция профиля поверхности трения покрытия с ультрадисперсными добавками  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ; контртело ВК6, нагрузка 38 кГ, частота вращения вала 5 об/сек, трение сухое.

### Выводы

1. Исследованы автокорреляционные функции поперечного профиля износостойких покрытий с модифицирующими добавками ультрадисперсных шпинелей  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  при трении скольжения с металлическими материалами – сталями Ст6 и вольфрамокобальтовым сплавом ВК6. Для всех износостойких покрытий обнаружено существование устойчивой корреляции координат соседних точек поперечного профиля с коэффициентом корреляции  $>0,8-0,7$ , что отражает наличие характерных продольных борозд на поверхности трения по всему пути трения.

2. Автокорреляционные функции поперечного профиля износостойких покрытий качественно не изменяются по пути трения - в режиме установившегося износа монотонно убывают с увеличением расстояния, практически исчезая на расстоянии, зависящем от материалов покрытия и контртела, а также от условий трения скольжения. В качестве характеристики структуры поверхности трения износостойких покрытий предлагается рассматривать верхнюю оценку радиуса корреляции, который отражает среднюю полуширину характерных продольных борозд на поверхности трения.

**Выражение благодарности** Выражаю благодарность своему научному руководителю член-корр. РАН, д.т.н., проф. Лебедеву Михаилу Петровичу и заведующему сектором отдела материаловедения в.н.с., к.т.н. Винокурову Геннадию Георгиевичу.

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ

Ленивцева О.Г.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, *Lenivtseva\_olga@mail.ru*

В настоящее время титан и его сплавы широко применяются в ряде отраслей промышленности, например, в самолетостроении, ракетостроении, судостроении. Их использование для элементов конструкций и деталей машин связано с высокой удельной прочностью, жесткостью и хорошей коррозионной стойкостью [1]. Однако трибологические свойства титана не очень хороши и для их повышения требуется проведение дополнительных операций, например нанесение покрытий. В настоящее время одной из перспективных технологий упрочнения титановых сплавов является поверхностное легирование с использованием электронного луча. Одним из существенных недостатков этой технологии является необходимость применения вакуумных камер, что накладывает габаритные ограничения на обрабатываемую деталь. Решением данной проблемы является использование высокомошных ускорителей электронов типа ЭЛВ-6, позволяющих выводить электронный пучок в атмосферу [2]. Благодаря, высоким скоростям обработки и быстрому охлаждению, использование метода вневакуумной электронно-лучевой обработки (ВЭЛО) позволяет получать требуемые свойства покрытия, сохраняя при этом свойства основного материала [3].

Целью данной работы является изучение структуры и свойств поверхностных слоев, полученных ВЭЛО углеродсодержащих порошков, предварительно нанесенных на титановую основу. В данной работе представлены результаты экспериментов по наплавке порошков карбида титана TiC на титановую основу. Для обеспечения однородного плавления порошков и их защиты от воздействия воздуха в насыпку добавляли до 50 весовых % флюса CaF<sub>2</sub>. Смесь равномерно наносилась на основу из титанового сплава ВТ1-0 (плотность насыпки составляла 0,2 г/см<sup>2</sup>), а затем прессовалась. Энергия электронного пучка при наплавке составляла 1,4МэВ, ток пучка варьировался в диапазоне от 20 до 30мА. Для обеспечения оптимальных режимов другие технологические параметры наплавки выбирались в соответствии с рекомендациями специалистов ИЯФ СО РАН, установленные в предшествовавших экспериментах [4, 5].

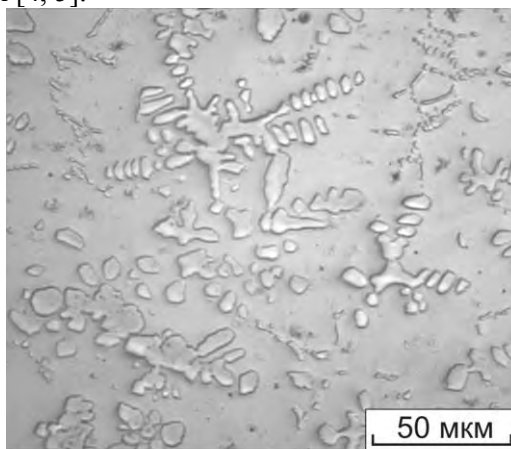


Рисунок 1- Структура покрытия

При облучении материала кинетическая энергия сфокусированного релятивистского электронного пучка в результате удара о поверхность преобразуется в тепловую, вследствие чего зона обработки с высокой скоростью нагревается до температуры, достаточной для расплавления материала. В процессе обработки происходит расплавление и перемешивание компонентов насыпки и поверхностного слоя основного материала и их последующая кристаллизация.

Средняя толщина покрытия, полученная в нашей работе составила 1,3мм. Использование метода оптической микроскопии для анализа структуры покрытия позволило выявить дендритное строение поверхностного слоя. При этом было обнаружено наличие как минимум двух фаз (рис. 1). Темные построения в форме дендритов располагаются в матрице светлой фазы. Микротвердость матричной фазы составляет около 4,5 ГПа, что превышает уровень основного материала более чем в два раза. Микротвердость дендритных построений составляет более 11 ГПа, из чего следует предположить, что данная фаза содержит большое количество карбидов титана, обладающих твердостью приблизительно 28 ГПа.

Микротвердость материала уменьшается от поверхности в направлении основного материала вследствие изменения доли карбидсодержащей фазы и типа ее распределения. Вблизи поверхности карбидсодержащая фаза представлена в виде крупных конгломератов сферической формы. С удалением от поверхности размеры включений уменьшаются и приобретают дендритную морфологию. В непосредственной близости от структуры основного металла частицы карбидсодержащей фазы теряют признаки дендритного строения и распределены по границам зерен матричной фазы.

Таким образом, на основе полученных данных можно утверждать о возможности формирования на титановой основе покрытий высокой твердости относительно большой толщины (свыше 1 мм), не имеющих таких дефектов как поры и трещины. Дальнейшие исследования свойств покрытий будут заключаться в проведении триботехнических испытаний и поиске оптимальной концентрации легирующих элементов в насыпке для получения наилучшего сочетания механических и технологических свойств наплавленных слоев.

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору А.А. Батаеву и специалистам института ИЯФ СО РАН, в частности к.ф.-м.н. М.Г. Голковскому, за оказанную помощь в постановке и проведении экспериментов.

#### Литература

1. Цвиккер У. Титан и его сплавы. – М.: Металлургия, 1979. – 505 с.
2. Грищенко А.И., Корабельников Б.М., Кузнецов С.А., Куксанов Н.К., Салимов Р.А. Сдвоенные ускорители типа ЭЛВ // Приборы и техника эксперимента, 1980, №3, стр. 21-22.
3. Полетика И.М., Голковский М.Г., Борисов М.Д., Салимов Р.А., Перовская М.В.. Формирование упрочняющих покрытий в пучке релятивистских электронов // Физика и химия обработки материалов, 2005, №5, с. 29-41.
4. Oh J.C., Lee S., and Golkovski M.G.: Metall. Mater. Trans. A, 2001, vol. 32A, pp. 2995-3005.
5. Vaisman A.F., Vasserman S.B., Golkovskii M.G., Kedo V.D., and Salimov R.A.: About Surface Hardening by Concentrated Electron Beam at Atmosphere, Preprint No. 88-73, Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, Russia, 1998, pp. 5-31.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОПЛАВЛЕНИЯ

Лосинская А.А.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, [anna.losinskaya@mail.ru](mailto:anna.losinskaya@mail.ru)

Особенности внешнего нагружения многих деталей машин и элементов конструкции являются причиной того, что к уровню механических свойств поверхностных слоев и объема изделий предъявляются различные требования. Условия эксплуатации поверхностных слоев, как правило, являются гораздо более жесткими и интенсивными. Важнейшим методом поверхностного упрочнения, позволяющим повысить комплекс механических свойств металлических материалов, является цементация. Ее основными достоинствами являются экономичность и простота технологической реализации. Недостатки процесса связаны с длительностью, энергоемкостью и ограничениями по габаритам обрабатываемых изделий. Эффективное решение отмеченной проблемы может быть основано на применении высокоэнергетической обработки поверхностных слоев материалов. Наиболее перспективным методом модифицирования поверхностных слоев крупногабаритных изделий является обработка электронным пучком, выведенным в воздушную атмосферу [1-2].

Цель данной работы заключается в изучении влияния режимов высокоскоростной цементации на структуру и свойства поверхностных слоев сталей.

Основным объектом исследования в работе являлись покрытия, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой обработки. В качестве насыщающей среды при формировании покрытия использовали порошковую смесь, состоящую из графита марки ГЛ-1 и мелкодисперсного порошка железа. Плотность насыпки составляла 0,2 г/см<sup>2</sup>. Вневакуумную электронно-лучевую обработку проводили с использованием промышленного ускорителя электронов ЭЛВ-6 в Институте ядерной физики СО РАН по следующим режимам: ток пучка (I) – 4, 6, 8 мА, скорость перемещения электронного пучка (v) – 10 мм/с, расстояние от выпускного окна до обрабатываемой поверхности (h) – 90 мм, энергия пучка (E) – 1,4 МэВ. С целью защиты поверхностных слоев от интенсивного воздействия кислорода использовали флюс MgF<sub>2</sub>. Структурные исследования проводили на световом

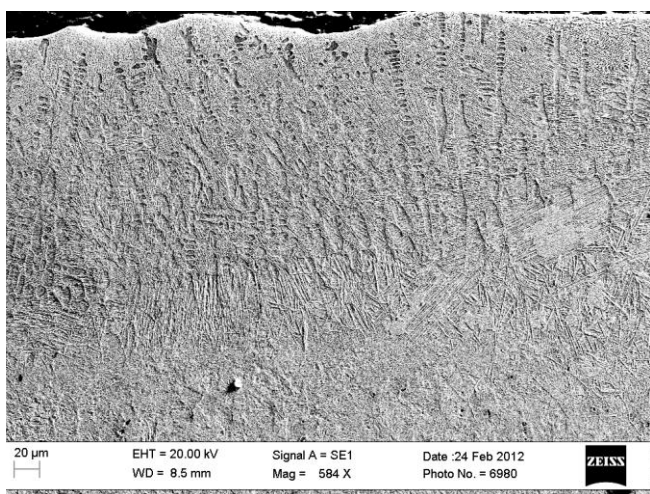
микроскопе Axio Observer A1m. Микротвердость образцов оценивали на полуавтоматическом приборе Wolpert Group 402 MVD. Износостойкость покрытий определяли в соответствии с ГОСТ 23.208-79 в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива. В качестве эталонного образца использовали сталь 20, подвергнутую печной цементации и последующей термической обработке (закалка и низкий отпуск).

Металлографические исследования показали, что в процессе вневакуумной электронно-лучевой обработки формируется градиентная структура, основными составляющими которой является упрочненный слой, насыщенный углеродом, переходная зона и основной металл. Глубина упрочненного слоя зависит от режимов цементации. При обработке с силой тока 4 мА формируется поверхностный слой толщиной  $\sim 0,4...0,5$  мм. С повышением силы тока до 6 мА толщина насыщенного слоя увеличивается до 1,3 мм. При силе тока 8 мА толщина проплавленного слоя составила около 4 мм.

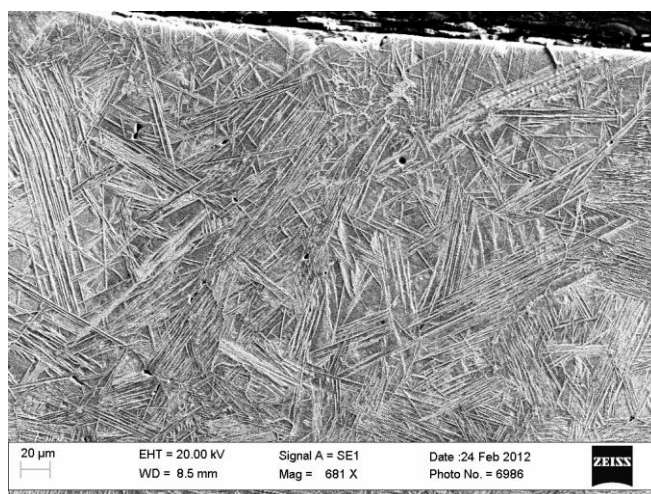
Структура поверхностного слоя, полученная при реализации режима 1 с током пучка 4 мА, представляет собой эвтектику и мелкодисперсный перлит (рис. 1, а). С удалением от поверхностного слоя концентрация углерода снижается. В центральной части упрочненного слоя наблюдается цементит видманштеттового типа и мелкодисперсный перлит. С увеличением тока пучка до 6 мА (режим 2) происходит более интенсивное перемешивание легирующих элементов в ванне жидкого расплава, что способствует формированию более однородной структуры, состоящей из мелкодисперсного перлита и вторичного цементита (рис. 1, б), что характерно для заэвтектоидной стали. Строение наплавленного слоя, формируемого при реализации режима 3 (ток пучка 8 мА), так же представляет собой структуру заэвтектоидной стали (рис. 1, в). Однако количество цементита вторичного заметно сократилось в связи с увеличением толщины упрочненного слоя и сохранения объемной доли вводимого в расплав углерода.

ДюрOMETрические испытания показали, что максимальным уровнем микротвердости обладает наплавленный слой, сформированный при режиме 1. Уровень микротвердости изменяется в пределах от 5000 до 7000 МПа. Такое колебание вызвано наличием в наплавленном слое высокопрочной эвтектики и перлита. При реализации 2 и 3 режимов уровень микротвердости снижается до 6000 МПа и 5500 МПа соответственно.

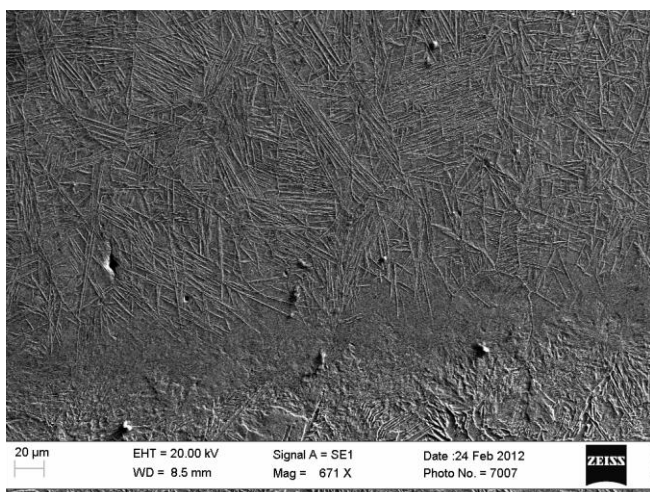
Учитывая условия эксплуатации деталей с науглероженной поверхностью, были проведены испытания на износостойкость при трении о нежестко закрепленные частицы абразива. Результаты проведенных триботехнических испытаний представлены на рисунке 1, г. По сравнению с эталонным образцом электронно-лучевая наплавка способствует увеличению стойкости в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива в 1,5...2 раза. Наиболее высокий уровень износостойкости зафиксирован при испытании сталей со структурой ледебурита и мелкодисперсного перлита. Таким образом, электронно-лучевая наплавка является эффективным методом получения высокоуглеродистых покрытий, обладающих повышенным уровнем износостойкости.



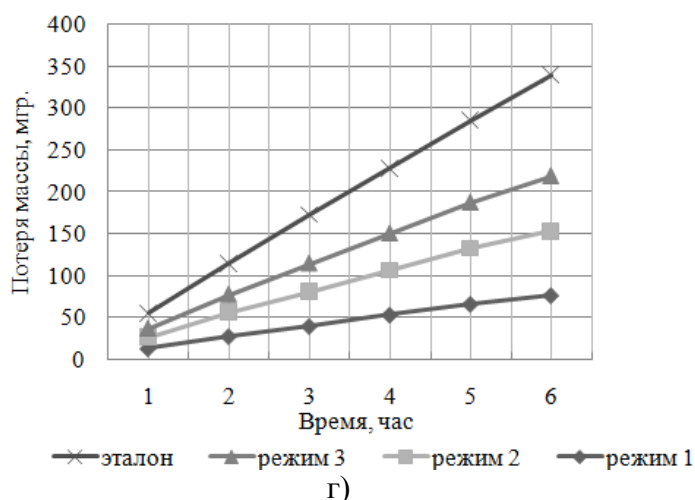
а)



б)



в)



г)

Рис. 1 – Растровая электронная микроскопия исследуемых образцов: а – режим 1, б – режим 2, в – режим 3 и г - результаты триботехнических испытаний.

Благодарности:

Автор приносит свои благодарности научному руководителю д.т.н., проф. В.А. Батаеву и коллективу кафедры Материаловедения в машиностроении НГТУ.

Литература

1. Батаев И.А., Курлаев Н.В., Бутыленкова О.А., Ленивцева О.Г., Лосинская А.А. Морфология боридов железа в поверхностном слое, наплавленном электронным лучом, Обработка металлов. Технология. Оборудование. Инструменты. - 2012. - № 1(54). - С. 85-89

2. Golkovski M.G., Petrov S.E. Proceedings of Fifth International Conference on Electron Beam Technologies, Varna, Bulgaria, 2–5 June 1997, pp. 227–232.

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИКА

Лучкин А.Г.

Россия, Казанский Федеральный Университет, [luchkin\\_a.g@mail.ru](mailto:luchkin_a.g@mail.ru)

**Актуальность** Пластик является широко применяемым конструкционным материалом в современной промышленности. В процессе эксплуатации поверхность деталей из пластика подвергается внешнему воздействию (механическому, радиационному и т.д.), что ведёт к её разрушению. Проблему упрочнения поверхности пластика решают различными способами: химическим нанесением защитных слоев, механическим или радиационным формированием структуры поверхности, нанесением слоев органических веществ, применением золь-гель метода [1-5]. На применение способов нанесения упрочняющих покрытий накладывает ограничение низкая температура плавления пластиков.

Структурирование покрытия позволяет получать уникальные характеристики. Известны наноразмерные прозрачные защитные покрытия, полученные на полимерных экранах (акриловых, полистирольных, поликарбонатных, полиметилметакрилатных) с помощью магнетронной распылительной системы [6]. Уникальность таких покрытий заключается в том, что за счет наличия нанокластеров оксидов металлов, существенно повышается адгезионная прочность покрытия к пластику и механическая прочность изделия в целом. Наличие наноразмерных кластеров в покрытиях значительно улучшает упрочняющие свойства покрытий, по сравнению с покрытиями, состоящими из сплошных плёнок.

Целью работы являлось получение наноструктурных пленок для упрочнения поверхности пластика. Для достижения цели решались следующие задачи:

выбрать материал покрытия;

отработать режим нанесения прозрачных упрочняющих пленок на пластиковые подложки;

исследовать структуру, оптические и прочностные свойства пленок.



**Методика эксперимента** Наноструктурные пленки наносились на подложки из пластика (поликарбонат, полиэтилен) на установке ВУ-700Д, в режиме  $P = 0,6 - 6$  кВт,  $p = 0,1 - 0,3$  Па,  $l = 0,15 - 0,25$  м,  $T = 300 - 570$  К,  $t < 1$  мин.

В качестве материала пленкообразующего вещества был выбран оксид титана, т.к. согласно литературным источникам он применяется для защиты пластиков от УФ [7].

**Исследования** Структура пленок исследовалась на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы Veeco. Измерение спектрального пропускания пленок осуществлялось на двухлучевом спектрофотометре Hitachi 330 с абсолютной погрешностью не более 1%. Износостойкость измерялась на специальной установке СМ-55. Метод, основывается на исследовании устойчивости пленок к истиранию резиновым наконечником (по ГОСТ 7338, марка АМС, класс 2, вид Ф, тип 1), обернутым батистовой тканью. Нагрузка на истирающий наконечник составляет 200 г, частота вращения детали с покрытием – 500 об/мин, расстояние от оси вращения детали до наконечника – 5 мм. Количество оборотов до появления сквозной царапины определяет группу механической прочности (ОСТ 3-1901-95). Данный метод применим для исследования антикоррозионных и защитных покрытий.

**Результаты** Структура получаемых покрытий является островковой с некоторыми выделенными направлениями в виде кластеров размерами не более 100 нм.

Коэффициент пропускания пленок с покрытием в видимом диапазоне не менее 80%.

Проведенные измерения на износостойкость показали увеличение прочности пластика на истирание - пленка имеет наивысшую группу износостойкости, т.е. выдерживает более 3000 оборотов.

**Выводы** Наноструктурные пленки оксида титана, полученные с помощью магнетронного распыления на пластиках, обладают высокими эксплуатационными характеристиками (высшая группа износостойкости по ОСТ 3-1901-95) и прозрачностью в оптическом диапазоне (не менее 80%). Следовательно, данные пленки можно применять для защиты прозрачных пластиков, контактирующих с атмосферой и подвергающихся механическому трению. Использование наноструктурированных пленок повысит срок службы пластиков.

**Выражение благодарности** За помощь при проведении исследований автор выражает благодарность своему научному руководителю Кашапову Н.Ф. и консультанту Лучкину Г.С..

#### Список источников

1. Preparation and characterization of organic layers for UV protection of polycarbonate, Präfke, C. , Schulz, U. , Kaiser, N. ,Thin Solid Films Volume 520, Issue 12, 2 April 2012, Pages 4180-4183
2. Scratch resistant and transparent UV-protective coating on polycarbonate, Hwang, D.K.a, Moon, J.H.a, Shul, Y.G.a, Jung, K.T.b, Kim, D.H.c, Lee, D.W.c, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Volume 26, Issue 1-3, January 2003, Pages 783-787
3. Protection of polymer from atomic-oxygen erosion using  $Al_2O_3$  atomic layer deposition coatings ( Letter ) / Cooper, R.a, Upadhyaya, H.P.a, Minton, T.K.a , Berman, M.R.b , Du, X.c, George, S.M.c / Thin Solid Films, Volume 516, Issue 12, 30 April 2008, Pages 4036-4039
4.  $SiO_2$  protective coatings on plastic optics deposited with plasma IAD ( Conference Paper ) / Schulz, Ulrike, Jakobs, Stefan, Kaiser, Norbert / Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Volume 2776, 1996, Pages 169-174, Developments in Optical Component Coatings;Glasgow, UK;15 May 1996 through16 May 1996;Code22619
5. Coating of polymers with titanium-based layers by a novel plasma-assisted chemical vapor deposition process / Breme, F.a , Buttstaedt, J.a, Emig, G.b / Thin Solid Films Volume 377-378, 1 December 2000, Pages 755-759
6. Technology of Sputtering High-Reflection Coatings on Abs-Plastic Articles/ R. T. Galyautdinov, N. F. Kashapov, G. S. Luchkin/ Journal of Engineering Physics and Thermophysics" (JEPTER) National Academy of Sciences of Belarus. 2002 vol. 75 №5 pp. 170-173
7. Photocatalytic functional coatings of  $TiO_2$  thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition / Lee, C.-S.a, Kim, J.b, Son, J.Y.a, Choi, W.b, Kim, H.a / Applied Catalysis B: Environmental Volume 91, Issue 3-4, 28 September 2009, Pages 628-633.



# ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АЛМАЗНОЙ ПЛЕНКИ ИЗ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЖИДКОГО УГЛЕРОДА НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Лысенко И.Ю.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, iul87@mail.ru

Прогресс в исследовании углеродных материалов связан с постоянным поиском новых методов синтеза различных форм углерода. Единственной стабильной формой углерода при нормальных условиях является графит. Все другие формы углерода – алмаз, карбин, молекулярные структуры (фуллерены, нанотрубки, графен) и др. – метастабильны при нормальных условиях. Известным, но нетрадиционным для углерода способом получения метастабильной твердой фазы является затвердевание расплава, переохлажденного ниже температуры плавления метастабильной фазы. Например, из переохлажденного расплава была получена фаза высокого давления висмута  $Bi(II)$  при давлении *ниже* давления стабильности  $Bi(II)$  [1]. Применительно к углероду этот метод почти не исследовался, вероятно, из-за высокого давления  $p_{TT} = 10.7$  МПа [2] и температуры  $T_{TT} = 4800$  К [3] в тройной точке графит–жидкость–пар. Однако исследование кристаллизации метастабильных углеродных фаз из переохлажденного расплава углерода при относительно низких давлениях имеет как фундаментальное, так и практическое значение. В настоящей работе для решения этой задачи исследуются возможности применения локального плавления лазерным импульсом островков графита на алмазной подложке.

Представляется перспективным использовать закалку жидкого углерода для получения именно алмаза. Это связано с тем, что энергия образования алмаза превышает энергию образования графита всего на 2.52 кДж/моль [4], в то время как для большинства других метастабильных форм углерода эта разница значительно больше.

В работе [5] исследовалась плавление грани (1010) НОРГ лазерным импульсом в атмосфере гелия с давлением  $p_{He} = 15$  МПа. Затвердевшее вещество представляло собой разупорядоченный графитоподобный  $sp^2$ -углерод с включениями карбина, чаоита и кубического алмаза, идентифицированными с помощью метода микродифракции электронов. В работе [6] сделан акцент на обнаруженном в переплаве алмазе и поставлен вопрос о том, почему алмаз образуется при давлении 15 МПа, которое значительно ниже давления стабильности алмаза  $p_D > 10$  МПа. На основании проведенного анализа утверждается, что образование алмаза единственным образом может быть объяснено переохлаждением жидкого углерода ниже температуры плавления метастабильного алмаза  $T_{DM}$  – температуры, при которой сравниваются потенциалы Гиббса метастабильного алмаза и переохлажденного жидкого углерода. Оценка этой температуры в рамках классической термодинамики на основании справочных данных дала величину  $T_{DM} = 4160 \pm 50$  К при давлении 12 МПа.

Для достижения переохлаждения ниже  $T_{DM}$  необходима высокая скорость охлаждения расплава. При недостаточно высокой скорости охлаждения начнется образование в расплаве графитовых зародышей, и расплав закристаллизуется в графит раньше достижения температуры ниже  $T_{DM}$ . Для выполнения этого условия было решено использовать алмазную подложку. Во-первых, алмаз обладает высочайшей теплопроводностью (около 2000 Вт/(м·К) [7]), что обеспечивает интенсивный теплоотвод. Во-вторых, использование алмаза исключит внесение примесей в расплав.

В качестве алмазной подложки использовались бесцветные природные алмазы из Якутского месторождения. Форма алмазов была близка к плоской правильной треугольной призме толщиной около 1 мм и длиной ребра у основания 3.3 мм. Высокоориентированный пирографит (НОРГ) размалывался в вибрационной мельнице до получения чешуек с размерами от 1–100 мкм. Чешуйки раскладывались в форме островков по поверхности большей грани алмазной подложки и прижимались к алмазу с помощью ручного пресса. В результате на алмазной подложке получались несвязанные между собой островки дисперсного графита, которые имели произвольную форму, латеральные размеры 5–100 мкм и толщину не более 3 мкм и удерживались на подложке адгезионными силами. Образцы устанавливались в камере высокого давления островками к источнику лазерного излучения и облучались однократным импульсом ( $\approx 1$  мс) лазера с длиной волны  $\lambda = 1.064$  мкм в атмосфере гелия при давлении  $p_{He} = 30$  МПа на установке, описанной в [3].

При наблюдении поверхности переплавленного углерода в оптическом микроскопе были обнаружены ограненные гексагональные частицы с латеральным размером до 40 мкм, обладающие характерным металлическим блеском. В спектре комбинационного рассеяния света (КРС) этих частиц присутствовала единственная линия  $1579$   $cm^{-1}$  шириной  $15$   $cm^{-1}$ , соответствующая G-линии графита. Это позволяет утверждать, что такие частицы имеют структуру монокристаллического графита. Спектр КРС исходных островков кроме G-линии всегда содержал линию  $1350$   $cm^{-1}$  (D-линию), свидетельствующую о

поликристаллической структуре. Монокристаллическая структура кристаллов доказывает их жидкофазное происхождение и, следовательно, достижение плавления в процессе нагрева.

С помощью обработки облученного образца в ультразвуковой ванне удалялся графит, плохо связанный с подложкой. В образованных просветах на месте островков непосредственно на алмазной подложке были найдены полупрозрачные в видимом свете пленки с латеральными размерами 10–20 мкм. По данным, полученным с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), было выявлено, что их толщина составляет 100–250 нм. Также на АСМ-изображениях были хорошо различимы отдельные кристаллиты размером в 10–20 нм. Минимально различимый размер в 10 нм был ограничен радиусом закругления зонда микроскопа.

Типичный спектр КРС пленок содержал *D*- и *G*-линии графита, линию 1332 см<sup>-1</sup> алмаза, а также линию с центром около 1327 см<sup>-1</sup>, относимую в литературе к наноалмазу (например, [8]). Ширина линии 1332 см<sup>-1</sup> величиной около 5 см<sup>-1</sup> характерна для моно- и микрокристаллического алмаза и, по-видимому, относится к подложке, а не к полученной пленке. Интенсивности линии 1327 см<sup>-1</sup> и *G*-линии были сопоставимы, однако сечение КРС *sp*<sup>2</sup>-углерода 50–230 раз превышает сечение *sp*<sup>3</sup>-углерода [9]. Следовательно, пленка имеет структуру нанокристаллического алмаза с включениями *sp*<sup>2</sup>-углерода в виде микрокристаллического графита, содержание которого по нашим оценкам не превышает 10%.

Таким образом, в результате кристаллизации быстро охлаждаемого жидкого углерода при давлении  $p \ll p_D$  впервые получена нанокристаллическая пленка. Обсуждаются механизмы кристаллизации жидкого углерода в выбранных условиях и возможности дальнейшего развития описанного метода.

Автор выражает благодарность научному руководителю Башарину А.Ю., Спицину Б.В. за помощь в проведении эксперимента.

Работа поддержана грантом РФФИ 10-08-01-266.

Литература:

1. Yoon W., Paik J.S., LaCourt D., Perepezko J.H. The Effect of Pressure on Phase Selection During Nucleation in Undercooled Bismuth // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. №10. P. 3489.
2. Турчанинов М.А. Механизмы кристаллизации жидкого углерода, полученного при плавлении графита импульсом лазера в газовых средах с давлением ~ 10 МПа // Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук. Москва, 2010.
3. Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю., Пахамов И.С., Ситников С.Ф. Пути повышения точности измерений при экспериментальном определении температуры плавления графита // *ТВТ.* 2004. Т. 42. №1. С. 64–71.
4. Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Alexenko A.E. Origin state of the art and some prospects of the diamond CVD // *Braz. J. Phys.* 2000. V. 30. №3. P. 471–481.
5. Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Дубинчук В.Т., Кириллин А.В., Лысенко И.Ю., Турчанинов М.А. Фазы быстрой закалки жидкого углерода // *ПЖТФ.* 2009. Т. 35. В. 9. С. 84–92.
6. Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Кириллин А.В., Турчанинов М.А., Фокин Л.Р. Фазовая диаграмма углерода с областью метастабильных состояний жидкий углерод–алмаз // *ПЖТФ.* 2010. Т. 36. В. 12. С. 39–47.
7. Wei L., Kuo P.K., Thomas R.L., Anthony T.R., Banholzer W.F. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 70 P. 3764–3767.
8. Osswald S., Mochalin V. N., Havel M., Yushin G., Gogotsi Y. Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. Article 075419.
9. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. № 12. P. 14095–14107.

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА МИШЕНЕЙ ИЗ РЕЗИСТИВНОГО СПЛАВА Si-54%Cr-6%Co ДЛЯ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Майоров Л.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,  
mayor\_la@chemy.kolasc.net.ru

Мишени из резистивных сплавов на основе хрома становятся в последнее время все более востребованными в микроэлектронной промышленности. Их используют для получения методом

ионно-плазменного распыления низкоомных резистивных слоев с широким диапазоном удельного сопротивления, например, в оптоэлектронике для нанесения промежуточных слоев в полупроводниках тандемного типа с целью повышения их термостойкости и светостойкости [1]. При этом материалы с нанесенными покрытиями обладают высокой стабильностью воспроизведения удельных поверхностных сопротивлений, коррозионной стойкостью и способностью к адгезии.

Среди способов производства мишеней из резистивных сплавов наиболее распространены методы порошковой металлургии, в частности, горячее прессование порошков металлов и сплавов в инертном газе или вакууме. Основными недостатками таких технологий являются присутствие в получаемых мишенях значительного количества посторонних включений (кислорода, азота), высокая пористость, низкая плотность и неупорядоченная структура. Все это приводит к нестабильному ходу процесса распыления и снижению качества конечного продукта. Альтернативой таких методов является разработанный в ИХТРЭМС КНЦ РАН способ изготовления мишеней на основе кремния методом литья на воздухе, который с успехом был применен для получения мишеней из сплавов кремний-алюминий и кремний-кобальт, а также резистивных сплавов кремний-хром-никель (РС 3710), кремний-хром-железо (РС 3001) кремний-титан-кобальт (РС 2310) [2,3].

Мишени из резистивных сплавов на основе хрома, в частности из резистивного сплава Si-54%Cr-6%Co (РС 5406) занимают особое место в номенклатуре материалов для магнетронного распыления. Основная сложность в изготовлении таких мишеней заключается в том, что они состоят из хрупких силицидов металлов, которые являются причиной возникновения внутренних напряжений и трещин как при кристаллизации и обработке, так и при распылении. Данные по производству литых мишеней из сплава РС5406 в литературных источниках отсутствуют.

Существенную роль в формировании основных свойств мишеней играет микроструктура сплава, позволяющая дать не только качественную оценку эксплуатационным характеристикам мишени, но и определить оптимальные параметры процесса плавки и литья сплава. В свою очередь, для установления наилучших технологических условий ведения плавки требуется понимание физических и физико-химических процессов, происходящих в расплаве при литье и кристаллизации.

Целью настоящей работы являлось изучение фазового состава и микроструктуры резистивного сплава Si 54%Cr-6%Co для мишеней магнетронного распыления.

В качестве исходного сырья для выплавки сплава хром-кремний-кобальт использовали отбракованные монокристаллы кремния, поликристаллический кремний (ГОСТ 2169-69), хром электролитический и металлический кобальт (ГОСТ 123-78). Плавку проводили в высокочастотной индукционной печи марки ИСТ-0.06. Процесс изготовления мишени осуществлялся в два этапа. Сначала производилась индукционная плавка сплава требуемого состава при температуре в интервале 1750-1900<sup>0</sup>С и отливка цилиндрической заготовки, затем - плавка этой заготовки при температуре, на 500-600<sup>0</sup>С превышающей температуру ликвидуса сплава, и литье мишени в подогреваемую форму. Для отделения металла от шлака использовали графитовый сепаратор, который вводился в тигель перед выливанием расплава. При этом более легкий и вязкий шлак задерживался сепаратором, а жидкий металл заполнял литейную форму. После остывания поверхность полученных заготовок отшлифовывали. Визуальный осмотр мишеней не выявил наличие трещин и неметаллических (шлаковых, графитовых) включений.

Рентгенофазовый анализ полученного сплава (рис. 1) показал, что в нем присутствуют, главным образом, силициды хрома CrSi и CrSi<sub>2</sub>. Кобальт в сплаве, предположительно, находится в виде соединения Cr<sub>3</sub>Co<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, либо изоморфно замещает хром в соединениях с кремнием. Примером могут служить некоторые соединения силицидов кобальта - CoSi и CoSi<sub>2</sub>, которые вследствие одинаковой с CrSi кристаллической решеткой и близкой температурой плавления (1768К), имеют схожие дифракционные максимумы.

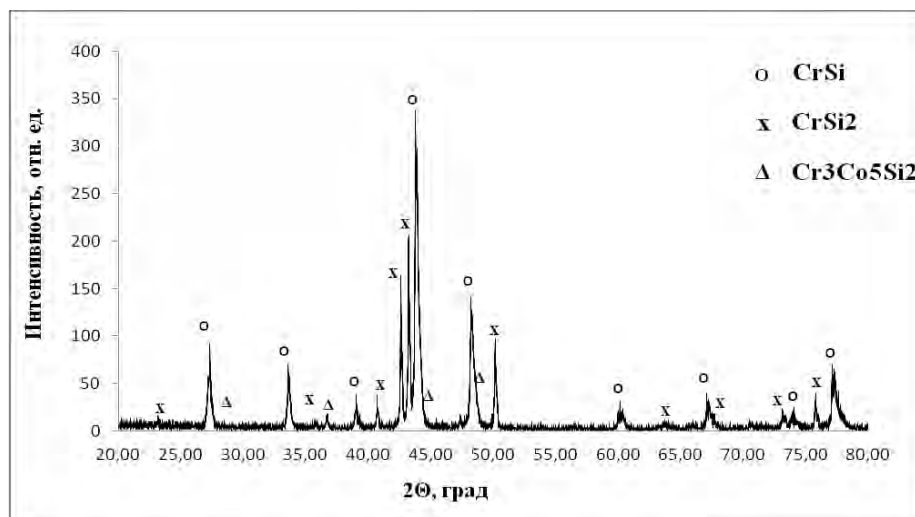


Рисунок 1 – Рентгенограмма сплава кремний-хром-кобальт

Металлографические исследования микроструктуры сплава проводили в разных точках поверхности мишени. На всех микрошлифах структура (рис. 2) была аналогичной, что говорит о равномерном охлаждении сплава в процессе остывания формы. Форма кристаллов силицида хрома – округлая, частично вытянутая. Средний размер частиц колеблется в интервале 25-40мкм.

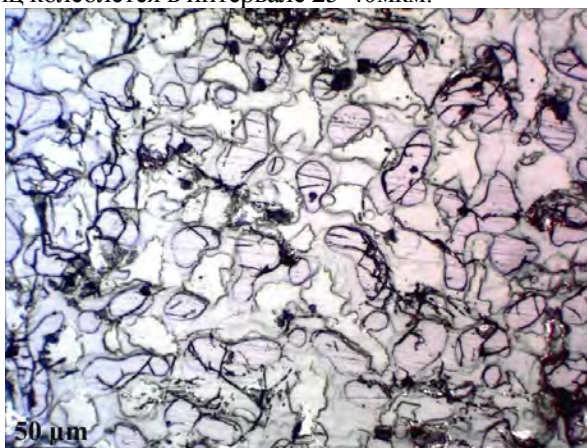


Рисунок 2 – Микроструктура сплава РС 5406

Получение крупнозернистой однородной структуры связано с условиями кристаллизации сплава. При реализации малой скорости охлаждения и, следовательно, при отсутствии переохлаждения в металле получается меньше центров кристаллизации, что и приводит к увеличению зерна сплава.

Таким образом, в работе показано, что микроструктура сплава является однородной в поверхностном слое мишени, при этом сплав представлен, главным образом, силицидами хрома  $\text{CrSi}$  и  $\text{CrSi}_2$ .

Автор выражает особую благодарность коллеге к.т.н. Колесниковой И.Г. за помощь в проведении теоретических и практических исследований.

#### Список используемых источников

1. Пат. РФ №2050632 С1 Н01L31/04 Полупроводниковое устройство тандемного типа. / Ес Такада, Минори Ямагути, Есихиса Тавада; Канегафути Кагаку Когю Кабусики Кайся. №213944/1984; заявл. 10.11.85; опубл. 20.12.1995.

2. И.Г. Колесникова, В.И. Серба, Ю.В. Кузьмич, Б.М. Фрейдин, Коротков В.Г., Ворончук С.И. Мишени магнетронного распыления из резистивного сплава. //Металлы. – 2007. №4. С.104-107.

3 И.Г. Колесникова, Б.М. Фрейдин, Ю.В. Кузьмич, Д.Л. Рогачев, Л.А. Майоров. Сплавы системы Si-Ni-Fe для мишеней магнетронного распыления //Металлы. 2010. №5. С.106-110.

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Малеева А.А.

Россия, ФГБОУ ВПО «Тихоокеанский государственный университет» maleeva\_a@inbox.ru

## Введение

Известно, что сплавы на основе никеля – особая категория сплавов, работающих при самых высоких температурах. Наибольшее применение данные сплавы нашли в авиастроительной области создания газотурбинных двигателей [1]. Лопатки из жаростойких никелевых сплавов уже долгое время занимают лидирующие позиции благодаря эксплуатационной прочности, высокой стойкости к окислению, жаростойкости. Повышения физико-механических свойств удается добиться благодаря твердорастворному упрочнению  $\gamma$ -матрицы сплава легирующими элементами, упрочнению границ зерен и микролегированию [2]. Однако, зачастую нет необходимости получать цельные детали из никелевых сплавов, достаточно сформировать функциональное покрытие на основе сплавов никеля, чтобы достичь необходимых эксплуатационных свойств. Данное решение позволяет избежать излишних энергетических и экономических затрат и позволяет создавать покрытия с заданными свойствами. Одним из способов создания таких покрытий является электроискровое легирование [3] основанное на полярном массопереносе материала анода (легирующего электрода) на катод (деталь-заготовку). В качестве электродов в данном случае предлагается использовать синтезированные никелевые сплавы заданного состава.

## Методика и материалы

В качестве материала катода использовалась Ст45; в качестве материала анода – сплавы (Ni-33,5% Al-66,3%), (Ni-79,3% Al-20,1%). Для получения слоя методом ЭИЛ применялась установка «Элитрон-52Б». Легирование выполнялось в режиме: сила тока  $I = 2,3$  А, напряжение  $U = 100$  В. Кинетика массопереноса при ЭИЛ измерялась с помощью электронных весов SHIMADZU с точностью до 0,0001 г. Микроструктура образцов исследовалась с помощью микроскопа micro 200. Фазовые составы осажденных покрытий были исследованы посредством рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре ДРОН-7 ( $Cu_{K\alpha}$  излучение, Ni фильтр).

## Результаты и обсуждение

В качестве электродных материалов для электроискрового легирования использовались сплавы Ni-Al с различным содержанием основных компонентов. Сплавы были получены методом литья в индукционной печи «Аверон» с использованием специальной графитовой формы. Форма для литья и тигли предварительно нагревались в электрической печи сопротивления до  $T=500^\circ\text{C}$ .

На рис.1 приведены данные по удельному привесу катода при электроискровом легировании. Предварительные эксперименты показали что наиболее оптимальным является режим легирования при параметрах  $I=2,3$  А,  $U=100$  В.

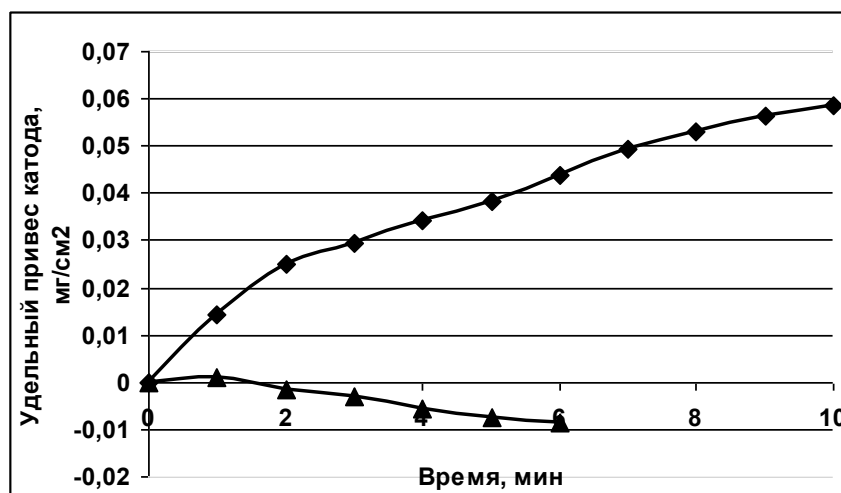


Рис. 1. Удельный привес катода. ◆ -Ni-79,3% Al-20,1%, ▲ -Ni-33,5% Al-66,3%.

Видно, что при использовании электрода с наибольшим содержанием алюминия в сплаве (Ni-33,5% Al-66,3%) положительный массоперенос практически не происходит, а порог хрупкого разрушения наступает уже на 2-й минуте обработки. Это, вероятно, связано с высокой степенью

окисления алюминия в процессе легирования и переносе вещества преимущественно в хрупкой фазе, которая удаляется из зоны легирования. Рентгенофазовый анализ показал наличие в слое фазы  $NiAl_3$ , и оксида алюминия. Поверхностный слой неравномерный по толщине, в среднем 30-45 мкм. Также отмечено наличие трещин в слое, возникших вследствие локальных напряжений, что подтверждается характерной формой пиков на дифрактограммах. Количество трещин уменьшается при использовании методики предварительного нагрева катода, т.к. происходит снижение разности рабочих температур образцов.

При увеличении содержания никеля (Ni-79,3% Al-20,1%) материал с анода переносится преимущественно в жидкой фазе, порог хрупкого разрушения не наступает, что позволяет получать необходимой толщины функциональные покрытия. Слой формируется на поверхности равномерно (рис. 2), толщиной 90-130 мкм. Структура мелкокристаллическая после травления различимы минимум две фазы. По спектрам идентифицирована фаза  $Ni_3Al$ , однако очень вероятно наличие твердого раствора алюминия в никеле и фазы чистого никеля потому, что на дифрактограммах эти фазы трудно отделимы друг от друга, т.к. имеют практически идентичный набор наиболее характерных пиков и отличаются лишь наличием (или отсутствием) на спектре рефлексов малой интенсивности.

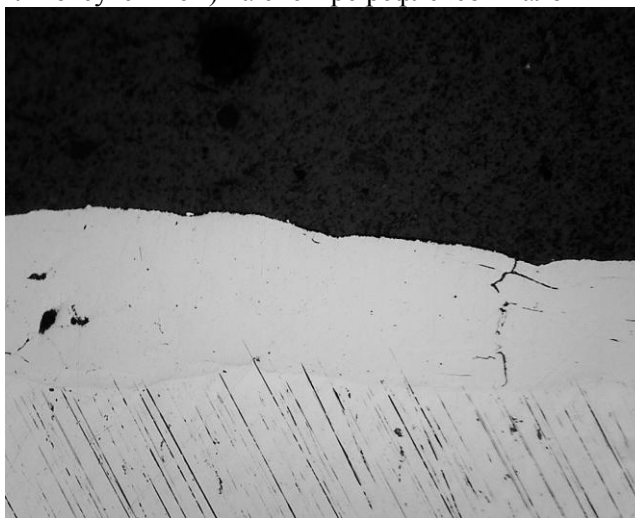


Рис. 2. Поперечное сечение слоя, полученного при ЭИЛ Ст45 электродом из сплава (Ni-79,3% Al-20,1%). x100

Проведенные исследования показали возможность создания на конструкционных и инструментальных материалах, работающих при высоких температурах, функциональных покрытий из жаростойких никелевых сплавов методом электроискрового легирования. В дальнейшем планируется установить зависимость структуры и свойств покрытий от введения в исходный сплав легирующих элементов для упрочнения  $\gamma$ -матрицы, границ зерен.

Автор выражает благодарность за помощь в написании статьи научному руководителю Астапову И.А.

#### Список литературы

1. Братухин, А. Г. Российская энциклопедия CALS. Авиационно–космическое машиностроение / А. Г. Братухин, - М.: ОАО «НИЦ АСК». – 2008. – 608 с.
2. Каблов, Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). / Е. Н. Каблов, - М.: «МИСИС». – 2001. – 632 с.
3. Верхотуров, А. Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. – Владивосток: Дальнаука, 1995. – 323 с.

# ВОЗДЕЙСТВИЕ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ИОНОВ АЗОТА И АЗОТНОЙ ПЛАЗМЫ НА ФЕРРИТО-МАРТЕНСИТНУЮ СТАЛЬ 10Х9ВФА

Морозов Е.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,  
lieutenant@list.ru

В проведённых ранее экспериментах [1, 2] с использованием образцов титанового сплава и сплавов на основе железа было показано, что облучение импульсными потоками ионов азота и азотной плазмы в установке Плазменный Фокус позволяет модифицировать тонкие поверхностные слои металла за счёт сочетания импульсного нагрева и азотирования поверхности образца путем ионной имплантации и плазменного легирования. Кроме того, исследование особенностей действия на материал ионных и плазменных пучков с плотностью потока энергии в диапазоне  $10^8 - 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> представляет интерес в плане моделирования экстремальных импульсных радиационно-термических воздействий на материалы энергонагруженных узлов термоядерных энергетических установок [3]. В настоящей работе исследовалось взаимодействие импульсных потоков быстрых (~ 100 кэВ) ионов азота и плотной высокотемпературной азотной плазмы с поверхностью феррито-мартенситной стали в установке ПФ-5М с энергетическим запасом 2 кДж.

Для проведения экспериментов использовались образцы нормализованной малоактивируемой феррито-мартенситной стали 10Х9ВФА. Нормализация проводилась при 1050° С в течение 30 мин. После нормализации часть образцов подвергалась отпуску при 780° С в течение 1 час. Остальные образцы отжигались при 600° С в течение 600 час с последующим охлаждением на воздухе. Химический состав стали представлен в Таблице 1. Облучение проводилось сериями по 5, 10 и 20 импульсов

Таблица 1

Химический состав исследуемой стали

Сталь	Элементы, масс%									
	C	Cr	Mn	Si	W	V	Ta	N	P	S
10Cr9WV	0,11	9,2	0,65	0,3	1,0	0,15	0,1	0,03	0,02	0,007

Образцы исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов, сканирующей туннельной микроскопии, а также с помощью измерения нанотвёрдости в поверхностных слоях.

Металлографический анализ поверхности образцов после облучения показал, что в результате воздействия потоков быстрых ионов азота и плотной высокотемпературной азотной плазмы происходило оплавление поверхностного слоя, исчезли следы механической обработки, шлифовки, прокатки. Азотирование тонкого поверхностного слоя в зоне облучения привело к формированию на поверхности стали нитридной плёнки. На рис. 1 представлены снимки характерных участков поверхности изучаемых образцов стали 10Х9ВФА полученные на Сканирующем Мульти-Микроскопе 2000 (СММ-2000), в режиме сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Для образцов исследуемой стали после облучения наблюдается явное «сглаживание» поверхностного рельефа на наномасштабном уровне, связанное, вероятно, с оплавлением и азотированием поверхностного слоя при взаимодействии высокотемпературной азотной плазмы с облучаемой поверхностью.

Результаты измерения нанотвёрдости в тонких поверхностных слоях исходных и облучённых образцов стали при различных величинах глубины вдавливания индентора показали, что азотирование поверхностного слоя, в сочетании с импульсным термическим воздействием и легированием поверхности образцов атомами испарённых с анода элементов (титана), не привело к существенному изменению твёрдости обрабатываемого материала.

Рентгеноструктурный анализ исходных и облучённых образцов стали показал, что в результате воздействия импульсных потоков быстрых ионов азота и плотной высокотемпературной азотной плазмы в поверхностном слое материала происходит существенное изменение фазового состава. В исходном состоянии сталь 10Х9ВФА (и после отпуска, и после отжига) имеет однофазную структуру, основу которой составляет  $\alpha$ -фаза.



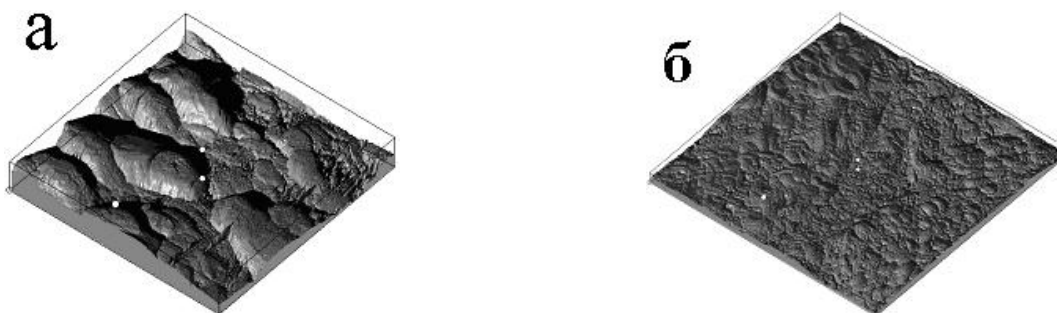


Рис.1. Образец нормализованной стали 10X9VФА (3D-представление); (а) – исходная поверхность (после отпуска), (б) – поверхность после 10-кратного облучения. Размеры: 3мкм x 3мкм x 136нм (сканирующая туннельная микроскопия)

После облучения пятью импульсами ионов азота и азотной плазмы на дифрактограммах в обоих случаях появляются пики  $\gamma$ -фазы достаточно высокой интенсивности. Появление в составе стали  $\gamma$ -фазы может быть связано с разогревом материала до жидкого состояния, в котором эта фаза является стабильной, и при высокой скорости затвердевания частично сохраняется в составе стали как вторая фаза. Вероятно этому обстоятельству содействует имплантированный в материал азот, являющийся стабилизатором  $\gamma$ -фазы.

Рентгеноспектральное исследование поверхностного слоя стали позволило установить, что после облучения образцов в установке ПФ-5М, анод которой в серии данных экспериментов имел титановую вставку, состав поверхностного слоя заметно изменился: помимо железа и хрома в нём наблюдается до 3 – 4 масс. % титана. Появление достаточно высокого содержания титана на поверхности облучённых образцов связано, по-видимому, с испарением материала титанового анода под действием мощного потока быстрых электронов в установке ПФ и осаждением испарённого и распылённого титана на поверхности исследуемых образцов, размещавшихся в процессе экспериментов в катодной части ПФ.

#### Литература

1. В.Н. Пименов, В.В. Рошупкин, С.А. Масляев, Е.В. Демина, М.М. Ляховицкий, В.А. Грибков, А.В. Дубровский, И.П. Сасиновская. Поверхностные эффекты при воздействии импульсных потоков ионов азота и азотной плазмы на сплав системы Ti-Al-V, Перспективные материалы, 2011, №4, 77-85.

2. Е.В. Демина, В.Н.Пименов, С.А.Масляев, В.А.Грибков, А.В.Дубровский, И.П.Сасиновская, Ю.Э. Угасте, Т.И. Лаас, М. Шольц “Структурные изменения и образование нитридных фаз в поверхностном слое сплавов на основе Fe при импульсном воздействии ионов азота и азотной плазмы”, ФХОМ, 2010, №3, с 51-57

3. V.N. Pimenov, S.A. Maslyayev, Yu.M. Platov, E.V. Demina, S.Ya. Bezofen, V.A. Gribov, A.V. Dubrovskiy. Воздействие импульсов дейтериевой плазмы на материалы термоядерных реакторов в установке “Плазменный фокус”. Перспективные материалы 1998, №3, с.39 -46

Автор выражает благодарность своим научным руководителям и консультантам в данной работе В.Н.Пименову, В.А.Грибкову, С.А.Масляеву и Е.В.Дёминой.

## ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПО ДРЕВЕСИНЕ И МЕТАЛЛУ

Мостовой А.С.

*Россия, Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., Mostovoy19@rambler.ru, xt@techn.sstu.ru*

Эпоксидные смолы, обладая комплексом положительных технологических свойств (хорошая совместимость с большинством наполнителей, широкий температурный интервал отверждения – от 0 до 200 °С, большой выбор отвердителей, низкая усадка при отверждении, хорошая адгезия к большинству материалов) и эксплуатационных свойств (устойчивость к коррозии, химическая стойкость, низкая плотность и достаточно высокий уровень деформационно-прочностных свойств), незаменимы в качестве клеев, покрытий, компаундов, используемых в различных отраслях промышленности, в том числе, определяющих технический уровень развития страны [1].

Недостатки присущие эпоксидным смолам, такие как жесткость и высокие воспламеняемость и скорость горения можно решать модификацией с использованием пластификаторов, в том числе полифункционального действия, эластификаторов, замедлителей горения и наполнителей [1].

Модификации эпоксидных матриц, обеспечивающей создание эпоксидных покрытий по древесине и металлу с повышенным комплексом свойств, пониженной горючестью, повышенными надежностью и долговечностью посвящена данная работа.

В качестве модификаторов эпоксидной смолы, отверждаемой полиэтиленполиамином (ПЭПА) применялись: фосдиол А (ФД-А) (ТУ 6-02-1329-86), фосфорсодержащий диметилакрилат (ФОМ-2) (ТУ 6-02-3-388-88), трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), полифосфат аммония (АРР-2), хлористый аммоний (ХА), терморасширенный графит (ТРГ) (ТУ 5728-006-13267785), графит тигельный (ТГ) (ГОСТ 17022-81), технический графит (сажа) (ГОСТ 18307-78).

Химический состав используемых модификаторов предопределяет возможность комплексного воздействия на эпоксидную матрицу в качестве пластификаторов и замедлителей горения (ЗГ).

Применяемые ЗГ относятся к достаточно термостойким соединениям, содержащим в составе ингибиторы горения (Р в ФД-А и ФОМ-2, Р и N в АРР-2, Р и Cl в ТХЭФ, N и Cl в ХА) что одновременно со способностью разлагаться в температурном интервале деструкции эпоксидного полимера делает их эффективными ЗГ для коксообразующего эпоксидного полимера.

Введение исследуемых соединений в эпоксидную матрицу оказывает влияние на показатели пиролиза и горения композита. При пиролизе модифицированной ЭД-20 отмечено повышение термостойкости при введении пластификаторов ФД-А, ФОМ-2 и ТХЭФ, увеличивается энергия активации деструкции, образцы не поддерживают горение на воздухе. Испытание методом «керамическая труба» показало, что выделяющиеся продукты деструкции относятся к негорючим, так как температура при испытаниях не только не возрастает, но для всех образцов отмечено ее снижение, относительно поддерживаемой в испытательной камере температуры – 200 °С, а потери массы минимальны и связаны с некоторой деструкцией образца. Следовательно, все исследуемые образцы относятся к классу трудносгораемых.

Повышение энергии активации деструкции образцов с ФД-А, ФОМ-2 и ТХЭФ, а также результаты испытаний методом ИКС показывают наличие химического взаимодействия модифицирующих компонентов с ЭД-20. Их влияние на процесс горения, особенно ФД-А и ФОМ-2, проявляется в конденсированной фазе, это приводит к изменению свойств и структуры кокса.

При сгорании немодифицированного образца, сформировавшийся кокс имеет мелкопористую однородную структуру, не разделяющуюся без разрушения. У модифицированного ФОМом образца на поверхности образуется вспененный слой кокса, который легко разрушается и удаляется, а под ним сохраняется структура образца. Наличие фосфора в коксе подтверждено методом ИКС и данными эмиссионного анализа.

Были получены образцы древесины с огнестойким покрытием. Определением показателей горючести установлено, что в пламени газовой горелки горение образцов древесины с покрытием не поддерживается. Покрытие древесины начинает вспениваться и образуется кокс. Под снятым слоем кокса сохраняется структура древесины, находящаяся под покрытием.

При определении скорости распространения пламени по поверхности неогнезащищенной и огнезащищенной древесины установлено, что древесина без покрытия загорается при поднесении пламени газовой горелки через 15 секунд и после удаления газовой горелки горение продолжается. Пламя распространяется в продольном и поперечном направлении со скоростью 30 мм/мин. На огнезащищенной древесине загорание происходит через 65 секунд, поверхность покрытия

подвспенивается (15×15 мм) и пламя после удаления источника зажигания самозатухает через 6 секунд.

Вследствие того, что разработанные составы предлагается наносить в качестве теплоизолирующих, огнезащитных покрытий на металл. Например, защищать емкости хранения или цистерны для перевозки пожароопасных жидкостей, то им необходимо придать антистатические свойства, чтобы предотвратить накопление статического электричества.

Придание эпоксидной композиции электропроводящих свойств осуществлялось введением наполнителей. Электропроводящие свойства в полимере проявляются при образовании в нем частичками наполнителя цепочечных структур. Облегчение образования таких структур достигается за счет уменьшения взаимодействия между макромолекулами полимера, между частицами наполнителя, между полимером и наполнителем. Для этих целей использовали гибридные наполнители, один из которых не является электропроводящим (АРР-2, ХА), а в качестве электропроводящего использовали графитовые наполнители. Это позволило, даже при небольших количествах электропроводящего наполнителя (5 масс.ч.), добиться значительного снижения удельного сопротивления и отнести разработанные полимерные составы к классу антистатических материалов, табл.1.

Таблица 1

Электрические свойства модифицированных эпоксидных композиций

Состав композиций, масс. ч., отвержденных 15 масс.ч. ПЭПА	Удельное сопротивление	
	объемное, $\rho_v$ , Ом·м	поверхностное, $\rho_s$ , Ом
ЭД-20	$2,16 \cdot 10^{15}$	$8,16 \cdot 10^{14}$
ЭД-20+30NH <sub>4</sub> Cl+5ТРГ+30ФД	$7,6 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^6$
ЭД-20+30NH <sub>4</sub> Cl+5ТРГ+30ФОМ	$3,4 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^6$
ЭД-20+30ПФА+5ТРГ+30ФОМ	$8,9 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^8$
ЭД-20+30ПФА+5сажа+30ФОМ	$2,4 \cdot 10^8$	$4,5 \cdot 10^9$
ЭД-20+30NH <sub>4</sub> Cl+5ТРГ+20ФД	$1 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^6$
ЭД-20+30NH <sub>4</sub> Cl+5ТРГ+30ТХЭФ	$3,9 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^5$
ЭД-20+30ПФА+35ФОМ	$1,8 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{10}$
ЭД-20+30ПФА+5ГТ+25ФОМ	$1,6 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^{11}$

Кроме того, из анализа показателей удельного сопротивления, очевидно, что на придание антистатических свойств влияет как природа неэлектропроводящего наполнителя, так и природа графитового наполнителя. Графитовые наполнители имеют слабо связанную слоистую структуру, способную образовывать слоистые соединения с соединениями «внедрения»: хлоридами металлов, щелочными металлами, галогенами, некоторыми окислами. При нагревании ионы соединения внедрения раздвигают слои кристаллической решетки графита, что приводит к увеличению объема графита [2].

Терморасширенный графит (ТРГ) представляет собой пеноподобные чисто углеродные структуры. Графит тигельный – это бисульфат углерода, представляющий собой электролитическое соединение внедрения графит. Технический углерод (сажа) представляет собой турбостатическую (неупорядоченно-слоевую) форму углерода.

Вследствие разности структур электропроводимость материалов существенно различается, так у составов содержащих ТРГ она на 2-3 порядка меньше, чем у содержащих, в таком же количестве, графит тигельный.

Таким образом, получены составы, обеспечивающие придание эпоксидным полимерам диэлектрических и антистатических свойств и пониженной горючести, которые предлагается использовать для огнезащиты дерева, для покрытия по металлу.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.хим.н., профессору Пановой Л.Г. и консультанту к.техн.н., доценту Плакуновой Е.В.

#### Литература

Физическая модификация эпоксидных компаундов с целью улучшения эксплуатационных свойств. М.В. Пинкас, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова. Пластические массы, 2008, № 1, с 11-13.

Тензометрическое изучение электростатического образования биосульфата графита / А.В. Краснов, В.А. Настасин, А.И. Финаенов и др. // Актуальные проблемы электрохимической технологии: Сб. статей молодых ученых / Саратов. гос. ун-т, Саратов, 2000, с. 168-170.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ Ta И Ti НА НИТИНОЛ

Насакина Е.О.

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

Магнетронный метод является эффективным способом получения различных, в том числе защитных покрытий, что весьма важно для современной науки и промышленности. Выбирая режим и время процесса можно получать самые разные поверхностные слои очень хорошего качества (по составу, структуре, степени сцепления с поверхностью подложки и т.д.) практически из любого материала. При этом за короткий (по сравнению с другими методами) срок.

Отработку режима нанесения поверхностного слоя методом магнетронного напыления осуществляли на пластинах нитинола, титана и меди в газовой среде аргона при остаточном давлении  $\sim 6 \times 10^{-3}$  Па и нулевом напряжении смещения. Аксиальный магнетрон с мишенью из химически чистого тантала и титана работал на постоянном токе при дистанции напыления порядка 15 см. Максимальное напряжение составляло 1 кВ, исследования проводились на образцах, полученных при мощности 70 % от максимально возможной. Исследования послойного элементного состава проводились на атомно-эмиссионном спектрометре GDS-850A и рентгеновском дифрактометре "Ultima IV".

На рисунке 1 приведены результаты рентгеноструктурного исследования образцов нитинола в исходном состоянии, после ионного травления поверхности подложки и композита с поверхностным танталовым слоем, полученным за 30 и 10 минут распыления при мощности, подаваемой на магнетрон, 70 % от максимально возможной и без вращения образца (слой на одной стороне).

Рентгенограммы нитинола до и после травления показывают, что фазовый состав сплава состоит из B19' (моноклинной) и R фаз (при этом образцы находились при температуре около 20 °С) и не меняется после обработки. В случае образца с поверхностным слоем, полученным в течение 10 минут распыления, наблюдается  $\beta$  Ta и небольшое содержание кислорода, что соотносится с данными по послойному элементному составу образцов. В образце нитинола с поверхностным слоем, полученным в течение 30 минут распыления наблюдалось преобладание  $\alpha$  Ta.

На всех зависимостях послойного элементного состава было четко видно наличие переходного слоя, где присутствуют и нитинол (то есть никель, титан и примеси сплава), и тантал, что гарантирует лучшую адгезию поверхностного слоя с нитиноловой основой. Присутствие переходного слоя под поверхностным предполагает лучшее сцепление последнего с основой из нитинола: пленка имеет высокую адгезию к имплантату, обусловленную тем, что атомы тантала не просто «прилипают» к поверхности имплантата, а вбиваются в его поверхность, поскольку подлетают к ней на большой скорости. Чем выше (в процентном отношении к максимально возможной) была подаваемая на магнетрон мощность, тем толще получался поверхностный слой приблизительно одинакового состава. При этом по литературным данным и данным предыдущих исследований механизм образования первых слоев покрытия носил островковый характер, когда, оказываясь у поверхности подложки, атомы и ионы тантала сразу присоединялись к ней (в том числе к участкам, уже образованным предыдущими ионами тантала). При большей мощности, обладая большей энергией, они, подчиняясь взаимным соударениям и столкновениям с неровностями поверхности, некоторое время перемещались вдоль последней, заполняя ее более равномерно, а следовательно, структура слоя получалась однороднее.

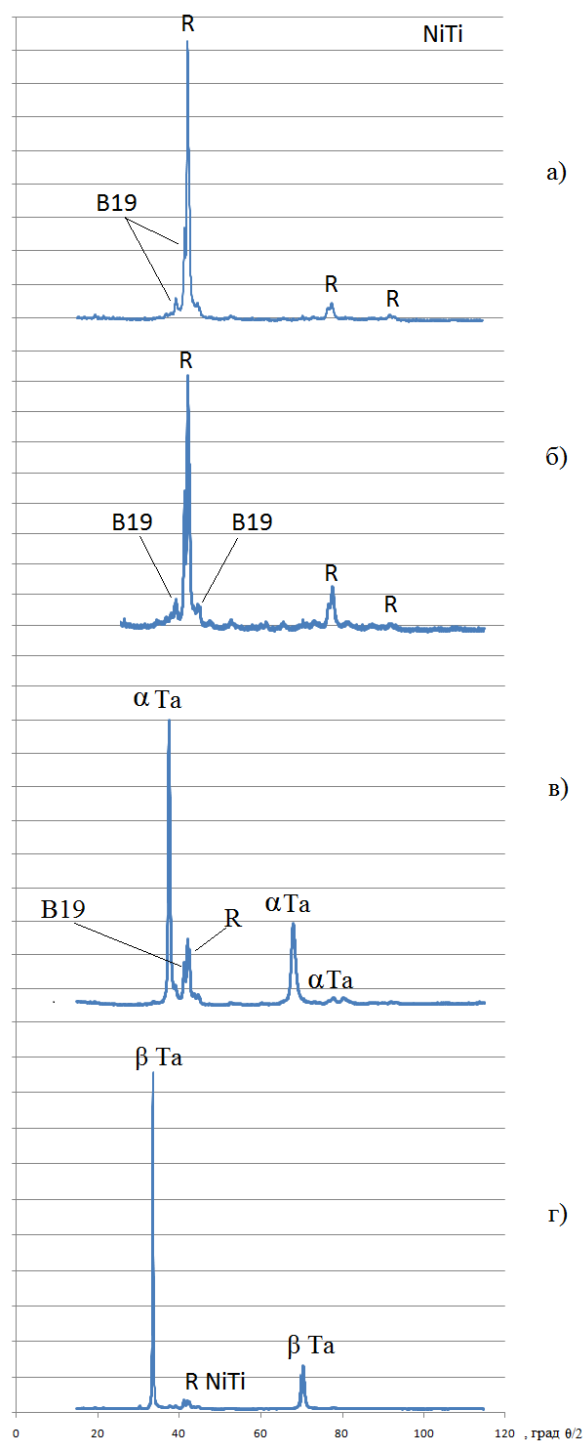


Рисунок 1. Результаты рентгеноструктурного анализа: а) исходного нитинола; б) нитинола после ионного травления поверхности; в) композита, полученного за 30 минут распыления и г) за 10 минут.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов Б.А. Гончаренко и д.т.н. А.Г. Колмакову.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-5 и программы ОХНМ РАН ОХ-2.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛАДКИХ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ВЫСОКООБОРОТНОМ РОТОРЕ МИНИТУРБОГЕНЕРАТОРА

Проскурина О. И.

Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, mailbox\_pro@mail.ru

В настоящее время интенсивно развивается децентрализованная энергетика, одним из преимуществ которой является уменьшение количества энергии, передаваемой на дальние расстояния. Сейчас для этого применяются микротурбогенераторы. Они работают на высоких скоростях вращения ротора, вызывающих значительные потери на трение поверхности ротора о воздух в зазоре между ротором и статором. Увеличение выработки электроэнергии такими компактными генераторами происходит за счет увеличения частоты вращения ротора, при этом потери на трение возрастают.

Задачей нашего исследования является получение покрытия, которое способно уменьшить потери на трение о воздух ротора высокооборотного электромеханического преобразователя энергии. На основе анализа литературных данных и собственного опыта нами было выбрано 3 направления исследований.

- Синтез гладких покрытий, исходя из предположения об уменьшении силы трения.
- Синтез супергидрофобных покрытий, поскольку покрытия с низкой энергией мало связаны со средой.

Для создания покрытий использовались методы и подходы принятые в зольгель технологии. Исходя из золь на основе алкоксисилана и алкоксититана было синтезировано 2 гладких покрытия и 2 супергидрофобных, поскольку он позволяет получать тонкослойные композиционные органико-неорганические покрытия. Гладкие покрытия были синтезированы с применением эпоксидной смолы и тетрабутоксититана, а супергидрофобные на основе метилтриэтоксисилана и аэросила.

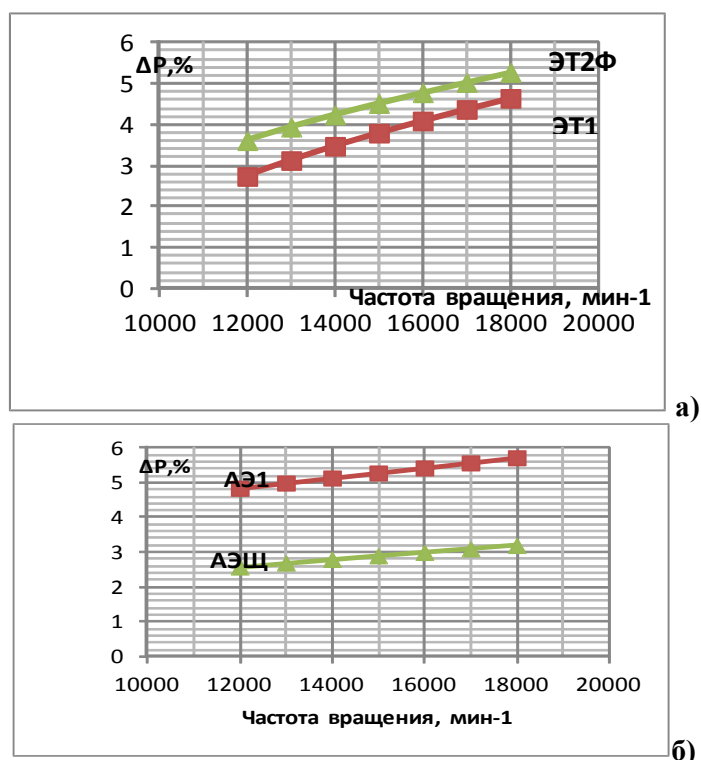


Рис.1 Результаты снижения аэродинамических потерь в зависимости от частоты вращения ротора а) с эпоксититанатными покрытиями ЭТ1, и после обработки фторсодержащими полимерами ЭТ2Ф. б) с супергидрофобными покрытиями с аэросилом АЭС1 и без АЭЩ.

Все покрытия были исследованы на гидрофобность и морфологию поверхности. Гидрофобность была измерена методом «сидящей» капли, а морфология поверхности с помощью АСМ микроскопа, на оборудовании центра коллективного пользования ИХС РАН.

По результатам исследования для нанесения на ротор были выбраны 4 покрытия, которые обладают заданными свойствами необходимыми для решения нашей задачи. Два покрытия на основе алкоксититана которые обладают очень высокой гладкостью (шероховатость по 3м точкам  $\approx 40$  нм), и

два покрытия супергидрофобных на основе кремнезоля с аэросилом и без (угол смачивания 100°, 150°). Все покрытия были исследованы на эффект уменьшения потерь на трение о воздух. Для гладких эпоксититанатных от 2,5% до 5%, для супергидрофобных от 3% до 6%. Планируются испытания данных покрытий на более высоких скоростях вращения ротора, и проверка гипотезы «воздушной подушки».

Все покрытия были нанесены на поверхность ротора модельной машины минитурбогенератора и исследованы на степень уменьшения потерь на трения в режиме холостого хода.

#### Заключение

В результате исследования были разработаны составы на основе тетрабутокситинтана и кремнезоля позволяющие получить покрытия с высокой гладкостью поверхность и супергидрофобностью. Введение фторсодержащей добавки увеличивают уменьшают значение шероховатости, а добавка аэросила усиливает супергидрофобные свойства. Данные покрытия уменьшают аэродинамические потери для гладких от 2,5 до 5%, для супергидрофобных от 3 до 6%(Рис.1). Планируются испытания этих покрытий на более высоких скоростях вращения ротора.

Научный руководитель - Шилова О.А., Хамова Т.В.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 11-08-00287-а).

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННЫХ WC-Co ПОКРЫТИЙ

**Радюк А.А.**

*Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, vkalita@imet.ac.ru*

Наноструктурные керметные покрытия обладают высокой микротвердостью и износостойкостью. Однако формирование наноструктурных покрытий, например, из твердого сплава WC-Co представляет собой достаточно сложную задачу, для решения которой требуется разработка новых составов керметов и новых технологических процессов. При высокоскоростном газопламенном напылении наноструктурных порошков методом HVOF (HighVelocityOxygenFuel) из-за взаимодействия карбидов с кислородом окружающей среды в WC-Co покрытия сохраняется от 50 до 15% наноразмерных карбидов WC, тогда как при использовании частиц WC микронных размеров их содержание в покрытии достигает 85%. Традиционные технологии получения WC-Co твердых сплавов методом жидкофазного спекания, разработанные для микронных частиц WC, также необходимо модифицировать в случае применения нанопорошков, так как наноразмерные частицы WC интенсивно растворяются в жидкой фазе, а в процессе последующей перекристаллизации существенно вырастают в размерах. В процессе формирования покрытия необходимо сохранять номинальное содержание углерода и контролировать его фазовый состав. Процесс напыления, в отличие от жидкофазного спекания твердых сплавов, протекает при более высоких температурах и в условиях наличия в струе остаточного кислорода. Необходимо разобраться в механизмах уменьшения содержание WC монокарбида в покрытиях. Происходит ли это вследствие растворения этого карбида в жидкой фазе напыляемых частиц или определенное значение имеет потеря углерода при полете напыляемых частиц. Для решения этих задач поставлен эксперимент с герметизацией напылительного пространства и использованием инертных и химически активных к остаточному кислороду газов: азота, водорода и метана. После выполнения этих задач можно будет наметить пути формирования нано структурных керметных покрытий, упрочненных карбидами вольфрама и титана. Может быть, и нет необходимости готовить порошки с нано размерными карбидами, а нано структурные покрытия формировать из быстрозакаленных структур.



Опыт, №	Герметизация	Плазмообразующий газ		Транспорт газ	КИМ, %	
		Вид	Расход, д.р.		Текущий	Средний
1016	Нет	Ar-N <sub>2</sub>	82	Ar-N <sub>2</sub>	77,5	76,06
1017	Нет	Ar-N <sub>2</sub>	75	Ar-N <sub>2</sub>	75,6	
1018	Нет	Ar-N <sub>2</sub>	68	Ar-N <sub>2</sub>	75,1	
1019	Да	Ar-N <sub>2</sub>	82	Ar-N <sub>2</sub>	78,6	74,4
1020	Да	Ar-N <sub>2</sub>	75	Ar-N <sub>2</sub>	72,5	
1021	Да	Ar-N <sub>2</sub>	68	Ar-N <sub>2</sub>	72,1	
1028	Да	Ar-H <sub>2</sub>	82	Ar	69,0	68,8
1029	Да	Ar-H <sub>2</sub>	75	Ar	67,7	
1030	Да	Ar-H <sub>2</sub>	68	Ar	69,8	
1031	Да	Ar-N <sub>2</sub>	82	CH <sub>4</sub>	79,1	80,67
1032	Да	Ar-N <sub>2</sub>	75	CH <sub>4</sub>	77,4	
1033	Да	Ar-N <sub>2</sub>	68	CH <sub>4</sub>	85,5	

Все эксперименты по напылению покрытий проводились на универсальной плазменной установке УПУ-3д с использованием насадки, пристыкованной к плазматрону (Рис. 1).

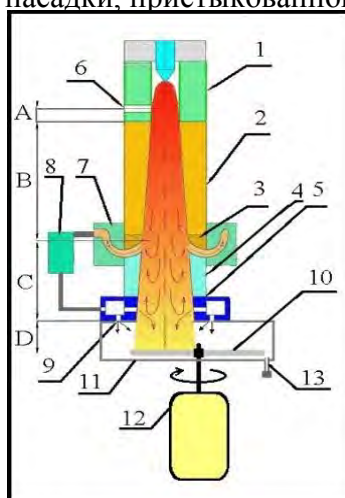


Рис. 1. Схема процесса напыления с насадкой, с герметичным выходным торцом.

1 – плазматрон, 2 – сопло № 2, 3 – сопло № 3, 4 – сопло № 4, 5 – сопло № 5, 6 – ввод порошка, 7 – узел охлаждения газа, 8 – компрессор, 9 – возвратный газ в насадку, 10 – подложка, 11 – мини-камера, 12 – двигатель вращения, 13 – выхлоп.

Этот способ напыления с местной защитой от атмосферного воздуха, разработанный в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, позволяет вдвое повысить коэффициент передачи тепла от плазменного потока к напыляемым частицам и уменьшить содержание кислорода воздуха в зоне формирования покрытия.

Целью настоящих экспериментов было установление влияния используемых для напыления плазмообразующего и транспортирующего газов, Ar-N<sub>2</sub>, Ar-H<sub>2</sub> - Ar или Ar-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, и расхода плазмообразующего газа. Эксперименты проведены как базовым способом напыления с насадкой, так и с герметизацией торца насадки: была пристыкована миниатюрная камера диаметром 120 мм и высотой 30 мм (Рис. 1.).

Часть экспериментов по напылению проводилась с открытым торцом насадки, собственно способ напыления с местной защитой, первая серия экспериментов. Вторую часть экспериментов, вторая - четвертая серии экспериментов выполнили с герметичным торцом насадки, по существу напыление в камере. Во всех четырех сериях экспериментов мощность дуги плазматрона была одинаковой: ток 350 А и напряжение 60 В (Табл. 1). Исходя из предыдущих экспериментов своих исследований для системы WC-Co, предполагали, что при увеличении расхода плазмообразующего газа при постоянной мощности дуги плазматрона снижается температура плазменной струи.

Для исследования микроструктуры напыленных покрытий и исходного порошка для напыления были изготовлены шлифы. Основная часть напыленных покрытий была измельчена и подвергнута углеродному и рентгенофазовому анализу. При напылении покрытия без герметизации торца, первая серия опытов, содержание кислорода после фильтра по трем опытам было равно 7,8%. При напылении покрытия с герметизацией торца при используемом газе Ar-N<sub>2</sub>, вторая серия опытов, среднее содержание кислорода по трем опытам было равно 0,2%.

Основные изменения фазового состава покрытия зависят от расхода плазмообразующего газа, герметизации торца насадки и вида плазмообразующего и транспортирующего газов (Табл.2). При плазменном напылении при увеличении расхода плазмообразующего газа с минимального до максимального содержание неравновесного карбида  $WC_{1-x}$  снижается с (64,9-56,2)% до (16-36)%, а содержание равновесного карбида  $WC$  возрастает с (5,3-9,9)% до (23,3-61,4)% (Табл.2). Герметизация торца насадки уменьшает средние значения потери общего содержания углерода в процессе напыления с 10,3% до 2,8% (Табл.2). Вследствие чего при герметизации торца насадки содержание чистого  $W$  в напылённом покрытии снижается с 10-17% до 0,4-1,3% (Табл.2).

Режимы плазменного напыления покрытий из порошка  $WC-12\%Co$  и их фазовый состав.

Опыт №	WC	WC*	$WC_{1-x}$	$WC_{1-x}$ *	$WC+$ $WC_{1-x}$	$WC+$ $WC_{1-x}$ *	$W_2C$	$W_2C$ *	W	W*	Co	C	C*
1016	23,6	13,9	35,7	44,5	59,3	58,4	26,4	25,6	10,0	12,4	1,8	2,5	2,0
1017	8,3		48,5		56,8		23,3		17,0		1,5	1,5	
1018	9,9		49,3		59,2		27,1		10,3		1,5	2,0	
1019	61,4	33	16,0	39,8	77,4	72,8	17,8	22,8	0,6	0,76	2,5	1,8	1,7
1020	30,5		38,6		69,1		26,6		0,4		1,9	1,9	
1021	7,1		64,9		72,0		24,0		1,3		1,3	1,3	
1028	23,3		41,7		65,0		31,3		0,4		1,7	1,7	
1029	8,1	12,2	53,8	51,6	61,9	63,8	34,4	32,7	0,5	0,5	1,6	1,6	1,5
1030	5,3		59,2		64,5		32,5		0,6		1,2	1,2	
1031	25,2		36,0		61,9		33,1		1,1		2,2	2,5	
1032	19,2	17,4	42,6	44,9	61,8	62,3	33,6	33,1	0,9	0,87	1,7	2,1	2,1
1033	7,9		56,2		64,1		32,6		0,6		1,1	1,7	

Примечание: \* - средние значения по трем опытам

Исходя из результатов напыления покрытий в первой серии, можно предположить, что структура напыленных частиц в покрытии, близкая к структуре исходного порошка, скорее всего к таковой не относится. Поскольку при плазменном напылении покрытие формируется из расплавленных частиц, то и частицы со структурой близкой к исходной структуре были расплавлены при достижении температуры выше солидуса, а жидкая фаза содержала эвтектический состав  $Co - 36\%WC$ . По мере повышения температуры частиц содержание  $WC$  в жидкой фазе повышается и после температуры ликвидуса в частицах нет исходных карбидных фаз. Затвердевание и охлаждение при высоких скоростях приводят к закалке из жидкого состояния и фиксации пересыщенного твердого раствора, аморфной фазы, нано размерных карбидов. Это белые однофазные частицы покрытия.

#### Вывод.

1) Плазменное напыление с насадкой при герметизации ее выходного торца имеет преимущества перед вариантом без герметизации, потери углерода снижаются с 10,3% до (2,8 - 6,7) %,

2) При увеличении расхода плазмообразующего газа с 68 дел до 82 дел температура плазменного потока уменьшается, а содержание  $WC$  моно карбида повышается с 5,3 – 9,9% до 23,3 – 61,4%. При этом содержание неравновесного карбида  $WC_{1-x}$  изменяется в противоположную сторону с (49,3 – 64,9)% до (16 – 41,7)%.

3) Содержание углерода в покрытиях уменьшается на (2,4 - 12,3)%, в то время как потери  $WC$  монокарбида составляют 30 – 96%. Эти данные предполагают, что при последующей термопластической обработке покрытий может быть увеличена их когезия, а фазовый состав приведен в заданное состояние, например, равновесное.

4) При напылении с герметичным торцом насадки средние значения микротвердости увеличилась с 15871,6 МПа до 17138,9 – 18988 МПа, и с 6857,4 МПа до 8100,9 – 8924,3 МПа при нагрузке на индентор в 20г и 200г соответственно, что объяснили большим содержанием углерода в покрытии.

Автор благодарит своих руководителей и консультантов за содействие в работе: д.т.н. Калиту В.И., к.т.н. Комлева Д.И., к.т.н. Иванникова А.Ю..

# НАПРАВЛЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МСМ-41 В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

Роик Н.В.

Украина, Киев, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, roik\_nadya@ukr.net

Химическое модифицирование поверхности мезопористого кремнезема марки МСМ-41 аминосодержащими алкоксисиланами, осуществляемое в результате взаимодействия реакционноспособных силанольных групп с якорными группами модификатора, – перспективный путь создания катализаторов, адсорбентов и носителей биологически активных соединений. Одновременная функционализация поверхности пор и внешней поверхности частиц может быть реализована как в процессе золь-гель синтеза, так и путем пост-синтетической обработки МСМ-41 [1–5]. При этом, несмотря на ограниченную доступность части аминогрупп вследствие их встраивания в матрицу носителя, золь-гель метод позволяет получать органокремнеземы с достаточно равномерным распределением активных центров [3]. Достичь аналогичного эффекта в результате пост-синтетической обработки удастся путем тщательного подбора растворителя [6–8] или осуществлением модифицирования в паровой фазе [9]. Пост-синтетическую функционализацию поверхности кремнезема аминогруппами проводят, главным образом, в среде растворителя, и лишь немногочисленные работы посвящены прививке аминосодержащих алкоксисиланов из паровой фазы [5, 9–12]. Вместе с тем известно, что парофазный метод обладает целым рядом преимуществ: исключается гидролиз и олигомеризация алкоксисилана, упрощается процедура очистки органокремнезема от избытка модификатора и побочных продуктов реакции.

По сравнению с созданием однородного монофункционального покрытия, направленное модифицирование поверхности мезопористого кремнезема представляет собой более сложную задачу. Вместе с тем, все чаще возникает необходимость получения кремнеземных материалов, химические свойства внутренней и внешней поверхности которых существенно отличаются. Если природа внешней поверхности частиц определяет их взаимодействие между собой и с окружающей средой, то путем изменения функционального покрытия поверхности пор можно влиять на прочность удерживания, а, следовательно, и на скорость высвобождения молекул адсорбата, заполняющих внутрисферический объем.

Наиболее перспективным путем получения кремнеземных носителей с четко разграниченным равномерным функциональным покрытием поверхности пор и внешней поверхности частиц, по-видимому, является сочетание золь-гель метода с пост-синтетическим модифицированием темплатсодержащего мезопористого кремнезема/органокремнезема в паровой фазе. В данной работе был осуществлен многостадийный синтез мезопористых органокремнеземов типа МСМ-41, внутренняя поверхность которых покрыта силанольными/хлоропропильными, а внешняя – N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильными группами (схема).

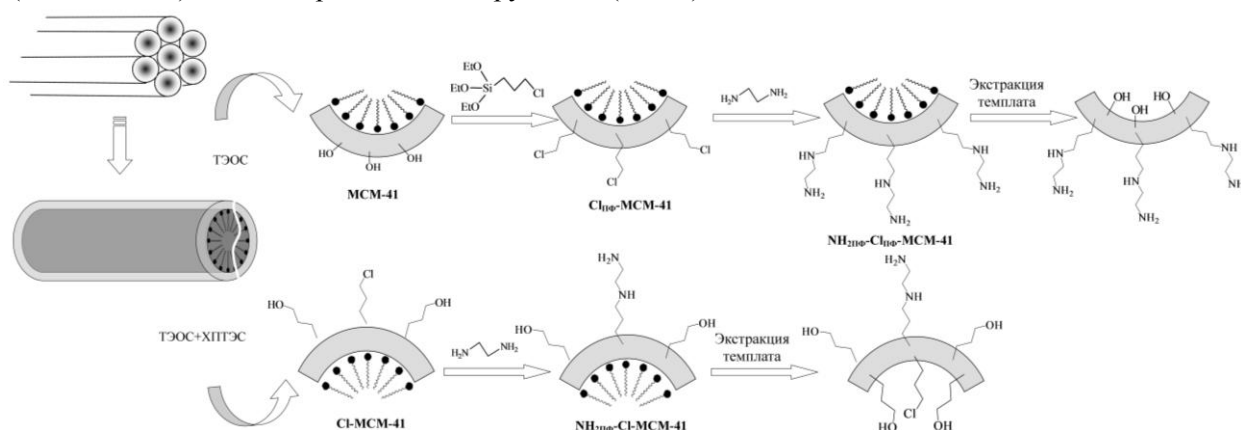


Рисунок 1. Синтез направленно модифицированных мезопористых кремнеземов.

На первом этапе, в результате золь-гель синтеза в водно-этанольно-аммиачной среде, с использованием цетилтриметиламмоний бромид в качестве темплата были синтезированы исходные мезопористые кремнеземы МСМ-41 и Cl-MCM-41, в поверхностном слое которых находятся силанольные и хлоропропильные функциональные группы соответственно. Направленную функционализацию внешней поверхности частиц темплатсодержащих кремнеземных материалов

аминогруппами осуществляли в паровой фазе методом поверхностной сборки с использованием (3-хлоропропил)триэтоксисилана и/или 1,2-этилендиамина в качестве модификаторов (схема).

Контроль за протеканием химических реакций в поверхностном слое мезопористых кремнезёмов осуществляли с использованием ИК спектроскопии (Thermo Nicolet NEXUS FT-IR, Nicolet, США). Введение хлоропропильных групп в структуру кремнезёма приводит к появлению в ИК спектрах Cl-MCM-41 и Cl<sub>ПФ</sub>-MCM-41 интенсивных полос поглощения в области 2800–3000 см<sup>-1</sup>, вызванных валентными колебаниями C–H связи в метиленовых группах привитого (3-хлоропропил)триэтоксисилана. Кроме того, регистрируются полосы поглощения при 1474, 1443, 1411 и 1354 см<sup>-1</sup>, обусловленные деформационными колебаниями C–H связи в этих группах. В ИК спектрах NH<sub>2ПФ</sub>-Cl-MCM-41 и NH<sub>2ПФ</sub>-Cl<sub>ПФ</sub>-MCM-41, вследствие увеличения содержания химически закрепленных в поверхностном слое метиленовых звеньев, наблюдается возрастание относительной интенсивности полос поглощения валентных и деформационных колебаний C–H связи при 2950, 2890 и 1474, 1443, 1411, 1354 см<sup>-1</sup> соответственно.

Согласно данным туннельной электронной микроскопии (JEM-100СХII, Япония), полученные золь-гель методом кремнезёма MCM-41 и Cl-MCM-41 характеризуются наличием гексагонально упорядоченной структуры цилиндрических мезопор, которая сохраняется после парофазного пост-синтетического модифицирования.

Концентрацию хлоропропильных групп, химически закрепленных в поверхностном слое кремнезёма, определяли методом меркуриметрического титрования галогена, выделяющегося в результате щелочного гидролиза связей C–Cl [13, 14]. Содержание привитых N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп рассчитывали по результатам потенциометрического титрования (Иономер И-120.1, Россия).

Направленное модифицирование внешней поверхности частиц MCM-41 открывает возможности получения мезопористых кремнезёмных материалов, характеризующихся регулируемым расположением, содержанием и равномерностью прививки активных центров заданной химической природы.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Беляковой Л.А.

#### Литература

1. Etienne M., Lebeau B., Walcarius A. // *New J. Chem.* – 2002. – V. 26. – P. 384–386.
2. Macquarrie D. J., Jackson D.B., Mdoe J.E.G., Clark J.H. // *New J. Chem.* – 1999. – V. 23. – P. 539–544.
3. Yokoi T., Yoshitake H., Tatsumi T. // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 951–957.
4. Juvaste H., Iiskola E.I., Pakkanen T.T. // *J. Mol. Catalys. A: Chem.* – 1999. – V. 150. – P. 1–9.
5. Ek S., Iiskola E.I., Niinisto L. // *Langmuir.* – 2003. – V. 19. – P. 3461–3471.
6. Sharma K.K., Anan A., Buckley R.P., Ouellette W., Asefa T. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 218–228.
7. Salmio H., Bruhwiler D. // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 923–929.
8. Gartmann N., Bruhwiler D. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 6354–6356.
9. Ritter H., Nieminen M., Karppinen M., Bruhwiler D. // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2009. – V. 121 – P. 79–83.
10. Juvaste H., Iiskola E.I., Pakkanen T.T. // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – V. 587. – P. 38–45.
11. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезёма. – Киев: Наук. думка, 1991. – 261 с.
12. White L.D., Tripp C.P. // *J. Coll. Int. Sci.* – 2000. – V. 232. – P. 400–407.
13. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. – Ленинград: Химия, 1981. – 624 с.
14. Уильямс У.Дж. Определение анионов. – Москва: Химия, 1982. – 624 с.

## КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Ti-Ta ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ

Руктуев А.А.

*РФ, Новосибирский государственный технический университет, alex47@211.ru*

Титан и его сплавы являются перспективными конструкционными материалами. Они широко применяются в авиа- и ракетостроении, медицине, химическом машиностроении. Преимуществами этих материалов являются высокая удельная прочность и высокая коррозионная стойкость [1]. Однако следует отметить, что для некоторых ответственных деталей работающих в агрессивных средах коррозионная стойкость титана является недостаточной. Большой коррозионной стойкостью, чем титан обладает тантал. Тантал стоек практически ко всем неорганическим кислотам, жидким металлам, однако его широкое применение ограничено дороговизной (цена одного килограмма порошка тантала составляет ~35000 руб.) В литературе сообщается, что сплав титана с 5% тантала обладает коррозионной стойкостью на уровне чистого тантала [2]. Таким образом, целесообразным является исследование покрытий системы Ti-Ta для работы в агрессивных средах.

В работе изучались покрытия полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Наплавка осуществлялась на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Смесь порошков Ti, Ta, CaF<sub>2</sub> и LiF наносилась на пластины размером 50x100x10 мм из титана марки BT1-0. Порошки CaF<sub>2</sub> и LiF применялись в качестве флюса, для того чтобы минимизировать влияние воздушной атмосферы на покрытие. Пластина с порошковой смесью помещалась на подвижный столик, поступательно перемещающийся под пучком электронов. Для ускорения процесса обработки и обеспечения равномерного расплавления порошка электронному лучу задавалась развертка с амплитудой 50 мм и частотой 50 Гц. Были полученные образцы с содержанием тантала в поверхностном слое 4 %, 11 %, 17 % и 22,5 %.

Металлографический анализ показал, что в результате оплавления электронным лучом, формируются практически бездефектные покрытия толщиной ~3 мм. Структура покрытий имеет мелкодисперсное пластинчатое строение, предположительно представляющие собой  $\alpha'$ ( $\alpha''$ )+ $\beta$  фазы. На фоне дисперсных пластинок выделяются границы бывших  $\beta$  зерен, размеры таких зерен достигают нескольких миллиметров.

Для исследования коррозионной стойкости из полученных покрытий на расстоянии 1 мм от поверхности вырезались образцы размером 10x10x1 мм. В качестве эталонных материалов использовались образцы из титана марки BT1-0 и технически чистого тантала. Образцы шлифовались на наждачной бумаге вплоть до зернистости 1000 Grit. Контроль размеров проводился на инструментальном микроскопе с точностью 0,001 мм, масса контролировалась с точностью 0,0001 г. Испытания проводились в 68 % растворе азотной кислоты при температуре 120 °С, что соответствует температуре кипения для данной концентрации. Образцы подвешивались в растворе при помощи нити из инертного материала (фторопласт Ф-4). Время выдержки перед каждым взвешиванием составляло 48 часов, общее время выдержки в растворе составило 240 часов. После 96 часов испытаний была проведена замена рабочей среды. Перед каждым взвешиванием образцы промывались в дистиллированной воде, очищались в ацетоне от продуктов коррозии и высушивались горячим воздухом. Скорость коррозии в мм/год представлена в таблице 1.

Исходя из данных результатов, можно сделать вывод, что вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковой смеси тантала и титана представляет собой эффективный высокопроизводительный метод повышения коррозионной стойкости титана, который может быть использован для обработки крупногабаритных элементов конструкций ответственного назначения. Введение в титан даже 4 % (вес.) тантала снижает скорость коррозии материала в 68 %-ном кипящем растворе азотной кислоты в 15,8 раз. Скорость коррозии материала поверхностного слоя, содержащего 22,5 % Ta, в 190 раз меньше по сравнению с технически чистым титаном BT1-0.

Таблица 1

Исследуемый материал	Скорость коррозии
	мм/год
Титан BT1-0	0,570
Тантал	0,001
Наплавленный слой 3,9 % Ta	0,036
Наплавленный слой 10,8 % Ta	0,0066
Наплавленный слой 17,0 % Ta	0,012
Наплавленный слой 22,4 % Ta	0,003

## Литература

1. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials [Электрон. ресурс]: Volume 2. – (ASM Handbook). – Электрон. Дан. – ASM International, 1992. – 3470 с.
2. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. – М: Металлургия, 1980. – 464 с.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. Батаеву А.А.

## АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОД ГАЗОПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПРИ РЕМОНТЕ

**Ситникова М.Н.**

*Россия, Рыбинский государственный авиационный технологический университет имени П. А. Соловьева,  
rsvva@yandex.ru*

Для повышения ресурса работы двигателя и улучшения его КПД большое значение уделяется уменьшению зазоров. Минимальный зазор обеспечивается допусками на изготовление детали и теплофизическими свойствами материала, из которого она изготовлена. Создание новых технологий ремонта, способных обеспечить необходимое качество восстановленных деталей, удовлетворяющих высоким техническим требованиям, открывает дорогу для конструктивного совершенствования газотурбинных двигателей.

Целью данной работы является исследование качества подготовки поверхностей под наносимые истираемые материалы на внутренние и наружные посадочные поверхности детали с целью восстановления зазоров при сборке в узле после ремонта.

Были проведены опытные работы по отработке технологии ремонта методом газоплазменного напыления для сравнительной оценки защитных свойств покрытий. Критериями эффективности покрытия служат внешний вид образцов, твердость покрытия и изменение прочностных характеристик образцов.

При подготовке деталей к напылению производилась механическая обработка наружной поверхности. Напыляемая поверхность перед нанесением покрытия подвергалась пескоструйной обдувке электрокорундом. При большой шероховатости поверхности в результате смятия гребешков обеспечивается большая адгезия. При малой шероховатости (Ra 0,63 мкм) не обеспечивается необходимое сцепление материала детали, поэтому для каждого материала детали существует своя оптимальная шероховатость поверхности, обеспечивающая высокую надежность эксплуатации.

Для удаления абразивной пыли производилась обдувка сухим сжатым воздухом и обезжиривание нефрасом. Напыление выполнялось на роботизированном комплексе для газотермических покрытий MultiCoat.

На подготовленную поверхность наносили газоплазменное прирабатываемое покрытие  $Al_2O_3TiO_2$  с терморегулирующим подслоем Ni5%Al.

При просмотре макро и микроструктуры внутренних дефектов в покрытии и на границе покрытие – подложка в виде трещин, отслаивания и т. д. не обнаружено. Для объективности исследований были изготовлены десять шлифов. Нанесенное рабочее покрытие однородное, пористость менее 15%, диаметр пор менее 25 мкм, нерасплавленные частицы составили менее 15%, обнаружены 3 частицы диаметром до 45 мкм. Подслоя Ni5%Al однородный, пористость



менее 5%, диаметр пор менее 13 мкм, нерасплавленные частицы составили менее 3%, обнаружены 2 частицы диаметром до 28 мкм. Результаты исследований соответствуют требованиям нормативной документации.

Толщина покрытия  $Al_2O_3TiO_2$  составила 0,15...0,22 мм, толщина подслоя Ni5%Al – 0,07...0,12 мм, наибольшая толщина покрытия и подслоя имела в радиусах.

Шлифы для проведения металлографического анализа изготавливались по месту напыления (рис. 1 и 2).

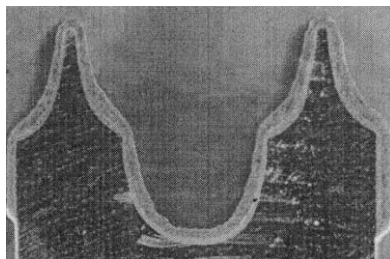
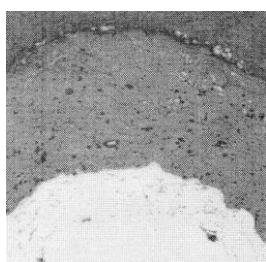
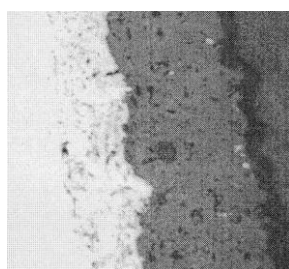


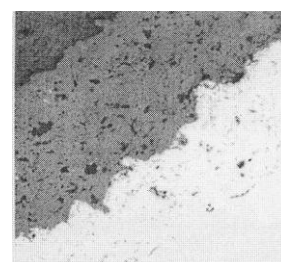
Рис. 1 Макроструктура покрытия



Вершина гребешка



Боковая стенка



Радиус гребешка

Рис. 2 Микроструктура покрытия

Основными критериями для оценки покрытия служат твердость покрытия и прочность сцепления покрытия с деталью.

Микротвердость покрытия HV<sub>0,3</sub> составила: 841-778-728-777-841-742 (среднее значение HV<sub>0,3</sub>-784,5). Для деталей, работающих в аналогичных условиях микротвердость должна быть не менее 650.

Испытание прочности сцепления напыленного покрытия с основным материалом проводилось по клеевой методике на трех образцах. Методика определения адгезии состоит в следующем: покрытие 3 напыляется на поверхность цилиндрического опытного образца 1, цилиндрический контр-образец 2 приклеивается к покрытию с помощью специального клея 4 (рис. 3). Затем опытный образец подвергается испытанию при помощи разрывной машины Р-5.

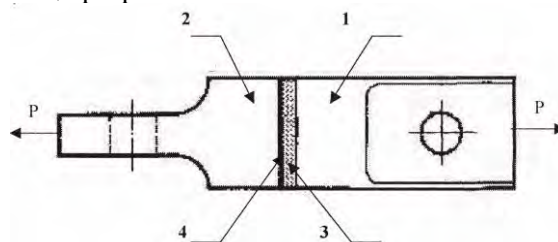


Рис. 3 Схема определения прочности

Прочность сцепления покрытия с основным материалом составила 17,2...19,3 МПа. Величина предела прочности примененного покрытия должна быть не менее 15 МПа.

Полученные результаты исследований позволили установить, что адгезия покрытия с основным материалом зависит от подготовки поверхности (обеспечения необходимой шероховатости, отсутствии загрязнений), толщины нанесенного покрытия и метода механической обработки. Целенаправленное исследование износа и изыскание новых методов ремонта с рациональным использованием имеющихся материалов входит в перечень наиболее важных задач восстановительного ремонта деталей авиационных двигателей.

Выражаю благодарность научному руководителю, к.т.н. доценту РГАТУт Аверьянову И. Н.



# ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА ФЕРРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА

Страумал П.Б.

Россия, ИМЕТ РАН, [straumal.peter@yandex.ru](mailto:straumal.peter@yandex.ru)

Создание ферромагнитных прозрачных полупроводников с температурой Кюри выше 300 К является важнейшей задачей современной спинтроники. Наиболее многообещающим с этой точки зрения является оксид цинка. Теоретическое предсказание Томашем Дитлом ферромагнитных свойств при комнатной температуре в оксиде цинка, легированном кобальтом, марганцем или железом [1], вызвало настоящий шквал экспериментальных публикаций [2]. Как отмечается в обзоре [2], наличие или отсутствие высокотемпературного ферромагнетизма у оксида цинка контролируется дефектами кристаллического строения и его причины остаются во многом непонятными. Поэтому исследование влияния ГЗ на ферромагнетизм в оксиде цинка является одной из наиболее актуальных тем современной физики конденсированного состояния и физического материаловедения.

Несмотря на то, что к настоящему времени опубликовано более статей, посвященных поиску ферромагнетизма в чистом и легированном оксиде цинка, экспериментальные результаты очень противоречивы. Анализ опубликованных литературных данных показал, что чистые и легированные монокристаллы оксида цинка, а также образцы, полученные спеканием обычных крупных порошков (с размером частиц выше 10 мкм) всегда остаются диамагнитными или парамагнитными. Образцы, полученные с помощью импульсной лазерной абляции, почти всегда обнаруживают ферромагнетизм при комнатной температуре. Образцы оксида цинка, синтезированные методами «мокрой химии» или химического напыления из газовой фазы (CVD), обладают промежуточными свойствами, они могут быть как парамагнитными, так и ферромагнитными.

Мы предположили, что наличие ферромагнитных свойств у оксида цинка коррелирует с удельной площадью границ зерен в единице объема  $s_{GB}$ . Мы определили эту величину, основываясь на данных опубликованных работ по ферромагнетизму в оксиде цинка, как в чистом, так и в легированном марганцем. Результаты таких расчетов для чистого и легированного марганцем оксида цинка приведены на рис 1. в координатах «температура» – «удельная плотность границ  $s_{GB}$ ». «Температура» обозначает температуру отжига или изготовления образцов.

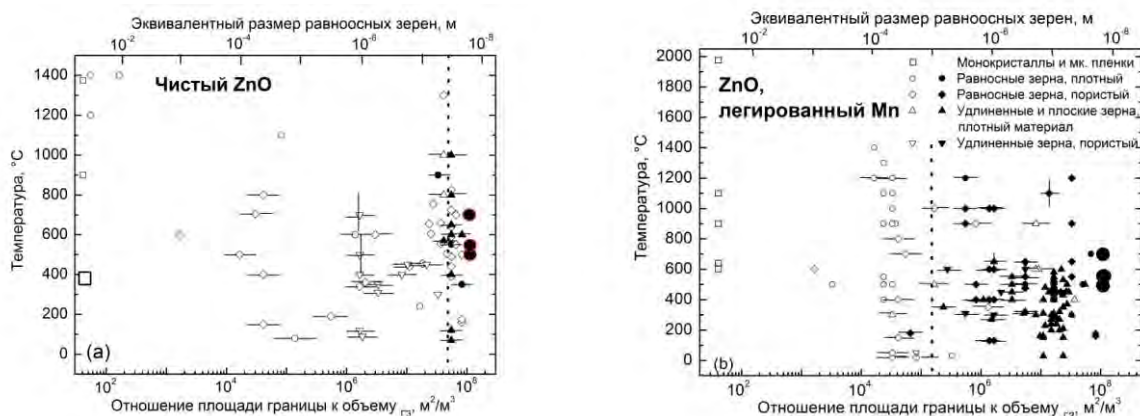


Рис. 1. Ферромагнитное (залитые символы) и парамагнитное или диамагнитное (открытые символы) поведение чистых пленок оксида цинка и оксида цинка, легированного марганцем, в зависимости от удельной площади границ зерен  $s_{GB}$  (отношения площади границ к объему) при разных температурах приготовления образцов  $T$ . Вертикальные пунктирные линии обозначают величину порогового значения  $s_{th}$ . Увеличенные символы означают экспериментальные данные, полученные в работе.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о зависимости ферромагнитных свойств чистых и легированных образцов оксида цинка от удельной площади границ. Образцы обладают ферромагнитными свойствами лишь том случае, если удельная площадь границ превышает некоторое пороговое значение  $s_{th}$ . Аналогичные результаты были получены и для образцов оксида цинка, легированных кобальтом. Таким образом, наличие марганца или кобальта не является необходимым для ферромагнитных свойств оксида цинка. Даже чистый оксид цинка может быть ферромагнитным, критическую роль при этом играет малый размер зерен (или высокая удельная плотность  $s_{GB}$ ), а не легирование «магнитными» атомами, как это первоначально предполагалось. Тем не менее, наличие

марганца или кобальта в решетке оксида цинка облегчает переход в ферромагнитное состояние и смещает критический размер в сторону большего размера зерен (рис. 1).

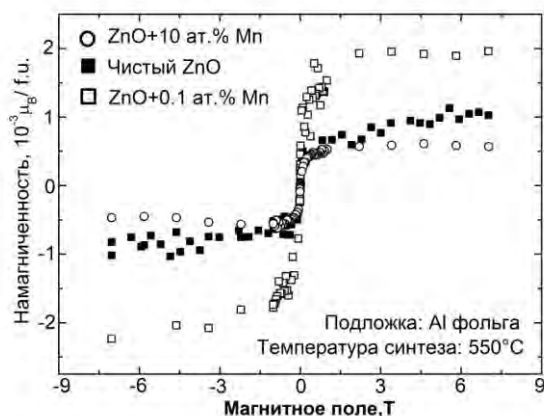


Рис. 2. Намагниченность при комнатной температуре (в единицах  $10^{-3} \mu\text{B}/\text{f.u.}$ ) для чистых пленок оксида цинка и пленок оксида цинка, легированных 0,1 и 10 ат.% марганца.

В нашей работе в качестве прекурсора для изготовления чистых пленок оксида цинка и пленок оксида цинка, легированных 0,1 и 10 ат.% Mn использовались металлоорганические растворы цинка и марганца. Прекурсор наносился на поликристаллические алюминиевые фольги и на монокристаллы сапфира. Затем следовал термический пиролиз в электрической печи (на воздухе) при температурах  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $550^{\circ}\text{C}$  и  $600^{\circ}\text{C}$ . Концентрация других магнитных примесей не превышала 0,01 ат.%. Пленки были толщиной между 50 и 900 нм.

На рис. 2 приведены кривые намагниченности при комнатной температуре для чистых пленок оксида цинка и пленок оксида цинка, легированных 0,1 и 10 ат.% марганца. Кривые были получены после вычитания магнитного вклада подложки и держателя образца. Намагниченность составляет  $2 \times 10^{-3} \mu\text{B}/\text{f.u.} = 0,16 \text{ эму/г}$  для пленок оксида цинка, легированных 0,1 ат.% марганца,  $0,8 \times 10^{-3} \mu\text{B}/\text{f.u.} = 0,04 \text{ эму/г}$  для пленок оксида цинка, легированных 10 ат.% марганца и  $1 \times 10^{-3} \mu\text{B}/\text{f.u.} = 0,06 \text{ эму/г}$  для чистого оксида цинка, нанесенного на алюминиевую подложку. Таким образом, чрезвычайно малый размер зерен в наших беспористых пленках (а значит – высокая удельная плотность границ) позволила наблюдать ферромагнитное поведение как легированных, так и нелегированных пленок оксида цинка.

Намагниченность насыщения линейно возрастает с ростом толщины (т.е. массы) пленки оксида цинка. На кривых намагниченности пленок чистого оксида цинка наблюдается гистерезис с коэрцитивной силой  $H_c$  около 0,02 Т (пленка оксида цинка на сапфировой подложке) и  $H_c$  около 0,01 Т для пленки оксида цинка на алюминиевой подложке. Эти значения близки или превышают величину коэрцитивной силы, наблюдавшуюся в работах других авторов на чистом оксиде цинка ( $H_c=0,005-0,02$ ). При температуре 40 К намагниченность насыщения чистых пленок оксида цинка, нанесенных на сапфировую подложку, всего лишь на 40% выше, чем при комнатной температуре. Это означает, что температура Кюри наших пленок лежит намного выше комнатной.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Мятиеву А.А., а также консультантам к.ф.-м.н. Мазилкина А.А. и к.ф.-м.н. Протасову С.Г.

Список литературы:

1. Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D. Science 287, 1019 (2000).
2. T. Dietl, Nature Mater., 9, 965 (2010).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК

Стручков Н.Ф.

Россия, г. Якутск, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН,  
struchkov\_n@rambler.ru

**Введение.** Электродуговая металлизация порошковых проволок является одним из перспективных методов нанесения износостойких покрытий на детали машин и механизмов. В качестве материала для нанесения износостойких покрытий в основном используются самофлюсующиеся сплавы и их смеси с модификаторами из тугоплавких металлов, карбидов, нитридов, оксидов и др., которые обеспечивают образование упрочняющих фаз и улучшают структуру покрытия. Одной из актуальных задач данного направления является изучение состояния частиц порошка в покрытии с учетом их нагрева в процессе электродуговой металлизации для выбора оптимального состава напыляемого порошкового материала. Целью данной работы является анализ состояния тугоплавких частиц в износостойком покрытии и оценка степени их нагрева при электродуговой металлизации порошковой проволоки.

**Методика экспериментальных исследований.** В работе изучена структура износостойкого покрытия, полученного электродуговой металлизацией порошковой проволоки разработки Института физико-технических проблем Севера СО РАН (ИФТПС) с тугоплавкими добавками  $Al_2O_3$ . В износостойком покрытии были исследованы состояния частиц тугоплавких добавок ( $Al_2O_3$ , размеры ~40-100 мкм) и шихты порошковой проволоки (феррохром, размеры ~40-100 мкм).

Фазовый состав покрытия определен с помощью микрорентгеноспектрального анализа на электронном сканирующем микроскопе Jeol JSM-6480LV с аналитическими приставками фирмы Oxford и на установке «Сamebax».

**Обсуждение результатов.** По результатам микрорентгеноспектральных исследований изучено состояние тугоплавких частиц оксида алюминия в структуре износостойкого покрытия. Анализом элементной карты выявлено, что при формировании покрытия тугоплавкие частицы расплавляются и при застывании принимают разнообразные диспергированные формы (рис. 1).

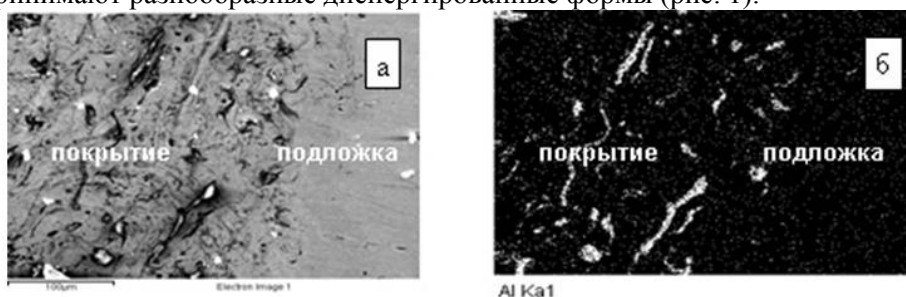


Рис. 1. Структура покрытия в области сплавления с подложкой (а) и микрорентгеноспектральные данные алюминия (б).

Также в структуре износостойкого покрытия наблюдаются более мелкие тугоплавкие частицы  $Al_2O_3$  с округлой формой, которые могут представлять собой остатки твердого ядра тугоплавких частиц. Присутствие в структуре мелких включений неправильной формы обусловлено тем, что тугоплавкие частицы в процессе электродуговой металлизации порошковой проволоки нагреваются до температуры плавления, расплавляются и диспергируются с образованием частиц меньшего размера.

В работе проведены оценочные расчеты нагрева тугоплавких частиц оксида алюминия в высокотемпературной газовой среде. Расчеты проведены по модели нагрева частицы порошка в ламинарном потоке низкотемпературной плазмы, разработанной в работе [1].

Для упрощения в данной математической модели были приняты следующие допущения:

- частицы имеют сферическую форму или близкую к ней;
- частица кондуктивно взаимодействует с изотермическим ламинарным потоком плазмы;
- при расчете температуры теплота фазовых переходов не учитывается;
- в ламинарном потоке на частицу действует только сила аэродинамического сопротивления.

При данных допущениях уравнения движения и нагрева сферической частицы в ламинарном потоке низкотемпературной плазмы имеют вид [1]:

$$m \frac{dv}{dt} = C_x \rho_{II} \frac{(w-v)^2}{2} S \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3\alpha}{c\rho r} (T_{II} - T) \quad (2)$$

$$\rho L \frac{dr}{dt} = -\alpha (T_{II} - T) \quad (3)$$

Решением данных уравнений (1-3) можно вычислить скорость движения и температуру нагрева (рис.2) частиц оксида алюминия. В начальном условии уравнения (1) предположено, что частицы разгоняются с состояния покоя. Интегрированием уравнения движения оценена зависимость скорости от времени; далее, из уравнений кинематики можно найти пройденный путь частицы.

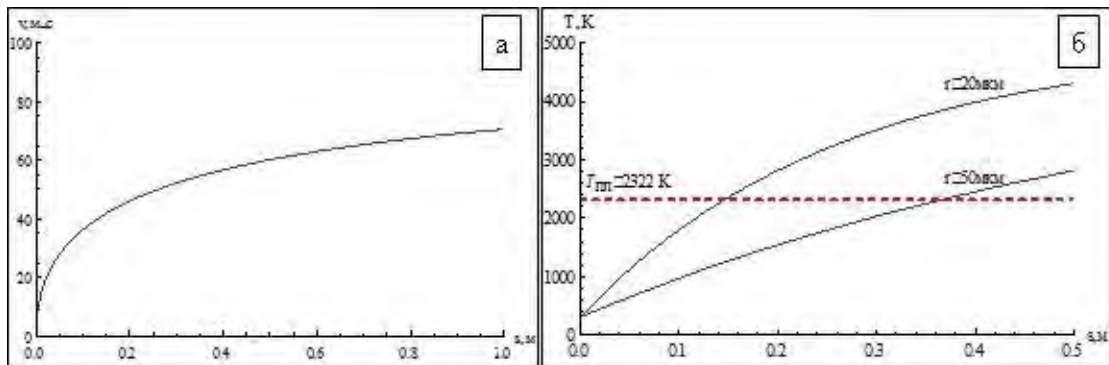


Рис. 2. Зависимость скорости (а) частицы  $Al_2O_3$  и температуры (б) тугоплавкой частицы  $Al_2O_3$  с различными радиусами от пути.

Как видно из графика на рис. 2,а, при достижении подложки тугоплавкие частицы приобретают скорость порядка  $\sim 45-50$  м/с, что может способствовать растеканию с частичным диспергированием расплавленного материала частиц, появлению застывших тугоплавких частиц в виде прослоек (рис. 1,б). При решении уравнения (2) было допущено, что частицы нагреваются из начальной комнатной температуры  $T_0$  до температуры дуги  $T_{II}$ , интегрированием можно получить зависимость температуры частицы от времени  $T(t)$  (рис.2,б).

Как видно из рисунка 2,б, нагрев частицы с радиусом  $\sim 20$  мкм происходит интенсивно и практически достигается температура плавления в момент соударения с подложкой. Более крупные частицы с радиусом  $\sim 50$  мкм не достигают температуры плавления, в реальности возможно только частичное оплавление. Поскольку дисперсность тугоплавких частиц порошкового материала составляет  $\sim 40-100$  мкм, следует предположить, что твердые ядра не расплавленных частиц могут образовать в структуре покрытия темные области фазы в виде мелких дисперсных включений округлой формы (рис.1).

**Заключение.** Выявлено, что под воздействием дуги в процессе электродуговой металлизации тугоплавкие частицы  $Al_2O_3$  интенсивно нагреваются и частично расплавляются. Расплавленный материал частиц растекается, образуя включения в виде прослоек; также возможно частичное диспергирование на мелкие частицы, которые формируют включения неправильной формы. Твердые ядра полностью не расплавленных частиц образуют в структуре покрытия темные области фазы также в виде дисперсных включений изометричной формы. Состояние после интенсивного нагрева тугоплавких частиц  $Al_2O_3$  в процессе электродуговой металлизации согласуется с результатами оценочных расчетов нагрева тугоплавкой частицы в плазме электрической дуги.

#### Литература

1. Куртуков Г.В., Корнилов А.А. Приближенное решение задачи движения, нагрева и испарения частицы в неизотермическом потоке газа / Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по генераторам низкотемпературной плазмы.

**Выражение благодарности** Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю, заведующему сектором 4.1. отдела материаловедения ИФТПС СО РАН, в.н.с., к.т.н. Винокурову Геннадию Георгиевичу.

## БИОСОВМЕСТИМЫЕ ВЧ-МАГНЕТРОННЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Сурменев Р.А.

*Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Центр технологий кафедры теоретической и экспериментальной физики, surmenev@tpu.ru*

Проблема биосовместимости медицинских имплантатов является особенно острой в настоящее время [1]. Использование гидроксилapatита (ГА,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) в качестве покрытия для имплантатов, применяемых в дентальной и костной хирургии, основано на его химическом сходстве с неорганической составляющей костей и зубов, что позволяет объединить высокие механические свойства подложки и биосовместимые свойства покрытия [2]. Установлено, что покрытие из ГА на металлических имплантатах улучшает их биосовместимость и остеоиндуктивность [3]. Однако проблема отторжения имплантатов костной тканью не теряет свою актуальность. Бактериальные инфекции, возникающие при имплантации, наиболее распространенная причина неуспеха операций [4]. Решением этой проблемы является создание биосовместимых покрытий, обладающих антимикробными свойствами. В настоящей работе проведены комплексные исследования свойств покрытий на основе ГА, а также ГА, модифицированного ионами  $\text{Ag}^+$  или  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

Метод ВЧ-магнетронного распыления является эффективным методом модифицирования металлической поверхности имплантатов [5-7]. Он позволяет, управляя режимом напыления, получать покрытия с заданными свойствами. Исходный механохимически синтезированный порошок для изготовления мишени для распыления представляет собой однофазный кристаллический серебросодержащий гидроксилapatит (Ag-ГА) с химической формулой:  $\text{Ca}_{10-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}$ ,  $x=0,3$  ( $\text{Ca}/\text{P}=1,616$ ), кремнийсодержащий ГА (Si-ГА) с химической формулой  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ ,  $x=0,5$  и ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Мишени для ВЧ-магнетронного распыления были приготовлены по керамической технологии: прессование порошка при давлении 70 МПа, затем отжиг полученной заготовки при температуре 1100°C на воздухе в течение 6 часов.

Для напыления покрытий в плазме высокочастотного (5,28 МГц) магнетронного разряда использовалась модифицированная промышленная установка «08ПХО-100Т-005» с магнетронным источником. Напыление проводилось в атмосфере аргона в течение 3 часов, при мощности 290 Вт, расстоянии между мишенью и подложкой составляло 40мм. В качестве подложек для исследования свойств покрытий использовали пластины кремния, кристаллы КВг, титана ВТ1-0 и медицинской нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Покрытия исследовались методами рентгеноструктурного анализа (РФА), растровой электронной микроскопии с EDX-анализом, ИК-спектроскопии. Адгезионная прочность покрытий определялась методом на отрыв с использованием цифрового адгезиометра PosiTest AT.

Исследования морфологии поверхности позволили установить, что все напыляемые покрытия сплошные, беспористые, плотные [8]. Изменение параметров напыления, в частности, использование для этих целей дополнительного электрического смещения на подложке, позволяет варьировать морфологию поверхности покрытий и отношение Ca/P [9].

Изменение мощности ВЧ-разряда позволяет получать кристаллические и аморфные покрытия. В частности, результаты РФА демонстрируют наличие в покрытии фазы кристаллического ГА (ICDD 09-432) с рефлексами при 31,8°, 53,1° и рефлексом максимальной интенсивности при 25,9°, что соответствует направлению (002) кристаллографической ориентации. Аналогичные рефлексы обнаружены также в случае Si-ГА и Ag-ГА покрытий. В случае Ag-ГА-покрытий при углах дифракции 38.08°, 44.2° разрешаются линии металлического серебра. Изменение отрицательного электрического смещения на подложке согласно данным рентгеновской дифракции влияет на его структуру. В зависимости от параметров напыления (смещение и температура подложки) реализуется столбчатая, равноосная и смешанная микроструктура пленок (рис. 1).

Типичные ИК-спектры покрытий показывают полосы поглощения P-O и O-H групп, соответствующие ГА. Вид полос поглощения изменяется при увеличении отрицательного электрического смещения что, видимо, связано с изменениями в окружении фосфат-ионов в составе элементарной ячейки ГА.

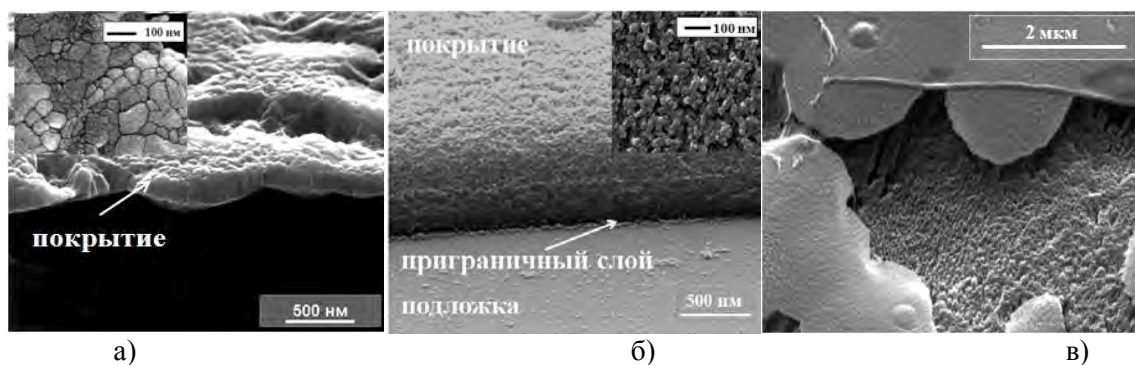


Рис. 1. Морфология Si-KF покрытия после травления (а), полученного при разных условиях осаждения: (а) стандартные условия; (б) смещение -50 В; (в) предварительный нагрев подложки Si до температуры 200С

Установлено, что ГА-покрытие толщиной (50020) нм на подложках NiTi в 7-10 раз снижает выход токсичного никеля из поверхностных слоев металла [7]. Более подробная информация о механизмах роста ГА-покрытий приведена в работах [1, 10]. Установлено, что адгезионная прочность покрытий превышает 40 МПа [10]. Биологические исследования показали, что сформированные ГА-покрытия нетоксичны, способствуют образованию костной ткани [8]. Дальнейшим этапом работы является установление оптимальной концентрации серебра в покрытии, обеспечивающей максимальный антибактериальный эффект при минимальной цитотоксичности, а также исследование влияния кремния на изменение биоактивности ГА-пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы № 16.740.11.0205 от 24.09.2010г., грантом президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук МК-МК-1149.2012.8, а также Томского политехнического университета (№ 11-03/2012).

#### Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф. В.Ф. Пичугину, проф. Чайкиной М.В. (Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия), проф. И.А. Хлусову (Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск, Россия), М.А. Сурменево, А.А. Ивановой, И.Ю. Грубовой, А.А. Шароновой (все Томский политехнический университет), А. Пеетчу, А. Ковтун, О. Примак, проф. М. Эппле (Университет Дуйсбург-Эссен, институт неорганической химии, Центр наноинтеграции, г. Эссен, Германия).

#### Список использованных источников:

1. Surmenev R.A., Surf. Coat. Technol. – V. 206. – I. 8-9. – 2012. – P. 2035.
2. Surmenev, R.A., Surmeneva, et. al. Surf. Coat. Technol. – 2011. – V. 205. – P. 3600.
3. Dorozhkin, S.V., Epple, M. Angewandte Chemie International Edition in English. – 2002. – V. 41. – P. 3130
4. Sun, L., Berndt, et. al. J. Biomed. Mater. Res. – 2001. – V. 58. – P. 570.
5. Сурменев Р.А., Сурменова М.А., и др. Патент РФ на изобретение «Способ получения кальций-фосфатного покрытия на образце», № 2400423 от 27.09.2010. Дата приоритета 2.06.2009.
6. Сурменев, Р.А., Сурменова, и др. Физика и химия обработки материалов. – 2010. V. 4. – P. 57.
7. Surmenev, R.A., Ryabtseva, M.A., et. al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2010. V. 21. – P. 1233.
8. Сурменова, М.А., Сурменев, Р.А., и др. Известия Томского политехнического университета. – 2010. –№ 317. – С. 101.
9. Сурменев Р.А., Сурменова М.А., и др. Патент РФ на изобретение «Способ получения кальций-фосфатных микро/наноструктур на образце», №2421245 от 20.06.2011. Дата приоритета 30.04.2010
10. Pichugin, V.F., Surmenev, R.A., et. al. Surf. Coat. Technol. – 2008. V. 202. – P. 3913.



## УПРОЧНЯЮЩИЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$

Трегубов И.М.

Россия, Воронежский государственный технический университет, [ilia.tregubov@mail.ru](mailto:ilia.tregubov@mail.ru)

Проведено исследование износостойкости, микротвердости и адгезионной прочности тонкопленочных наноконпозиционных покрытий  $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$  в широком интервале концентраций металлической фазы ( $30 \leq x$  ат. %  $\leq 95$ ).

Образцы наноконпозиционных покрытий были получены методом ионно-лучевого распыления составных мишеней. Совместное осаждение компонент материала производилось на ситалловые (СТ-50) и стальные (12Х18Н10Т) подложки, на поверхности которых, в результате процессов самоорганизации, происходило формирование двухфазной структуры. Химический состав образцов контролировался рентгеновским электронно-зондовым микроанализом. Толщина полученных покрытий составляла  $\sim 6 \div 8$  мкм.

Исследование структуры композитов производилось на более тонких образцах (600 – 800 Å), напыленных на монокристаллы NaCl, с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai G2 20F S TWIN. Исследование износостойкости композиционных покрытий, нанесенных на стальные подложки, проводилось с помощью автоматизированной машины трения (High-Temperature Tribometer, CSM Instruments, Швейцария) по схеме испытания “шарик-диск”. Измерение микротвердости наноконпозиционных покрытий, нанесенных на ситалловые подложки осуществлялось на приборе ПМТ-3М при нагрузке 0,245 Н и 0,49 Н с использованием индентора Кнупа.

Анализ электронограмм показывает, что фазовый состав плёнок с минимальным (30 ат. %) и максимальным (95 ат. %) содержанием металлической фазы не отличается. В композитах присутствуют две фазы: железо и оксид алюминия, меняется лишь их соотношение. Фаза железа во всех случаях кристаллическая, однако изменение состава композита приводит к изменению степени её дисперсности. Оксид алюминия является аморфным, что подтверждается наличием характерного гало на электронограммах, полученных от композитов (рис.1).

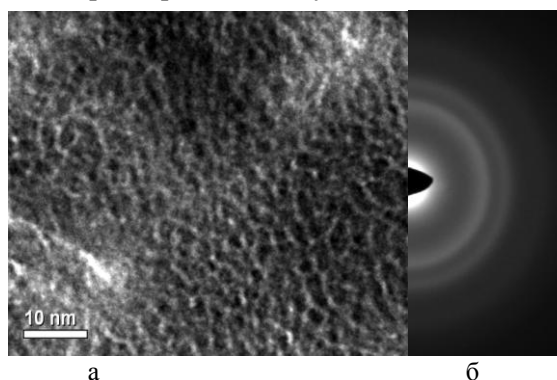


Рисунок 1 - Микрофотография (а) и электронная дифракция (б) композита  $(Fe)_{54}(Al_2O_3)_{46}$

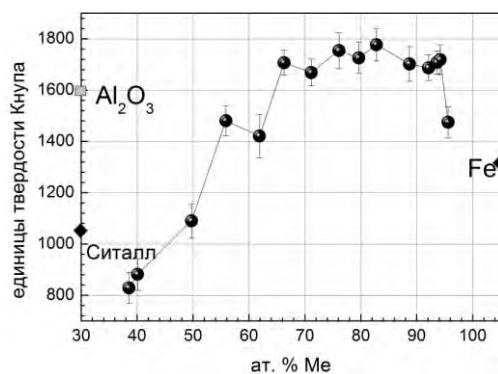


Рисунок 2 - Концентрационная зависимость микротвердости наноконпозиционных покрытий  $(Fe)_x(Al_2O_3)_{100-x}$  в единицах Кнупа при нагрузке на индентор 0,245 Н

Исследование износостойкости стальной подложки и композиционных покрытий  $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$  показало, что износостойкость композитов выше износостойкости стали. Для стали фактор износа составил:  $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , при прикладываемой нагрузке на контртело 2 Н. Нанесение на стальную подложку наногранулированного композита  $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$  приводит к снижению фактора износа, измеряемого при нагрузке на держатель контр тела 2 Н до  $3,5 \cdot 10^{-5} \div 11,63 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , в зависимости от содержания металлической фазы. Исследование концентрационной зависимости микротвердости наноконпозиционных покрытий (рис.2)  $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ , нанесенных на ситалловые подложки, показало, что микротвердость композитов, независимо от количества металлической фазы, выше, чем микротвердость чистой ситалловой подложки и выше микротвердости покрытия из чистого напыленного железа и покрытия из напыленного оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ). Полученные результаты свидетельствуют о том, что микротвердость наногранулированных композитов  $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$  достигает максимального значения (1800 единиц твердости по Кнупу) при концентрации железа 80 ат. %. Можно предположить, что такое изменение значений микротвердости обусловлено особенностями структуры материала, а так же специфической природой деформации в таких системах.

Научный руководитель работы – Стогней Олег Владимирович.



## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

Третьякова Н.А.

*Россия, Екатеринбург, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России  
Б.Н. Ельцина», n-tretyakova@mail.ru*

Селениды металлов на основе соединений свинца являются функциональными материалами среднего и дальнего ИК-диапазона.

На протяжении многих лет основным видом использования PbSe была оборонная техника: различные системы обнаружения и наведения на цель.

Наряду с селенидом свинца широкое применение в излучающих и детектирующих приборах, работающих в инфракрасном диапазоне спектра, находят твердые растворы замещения  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ . Вследствие возможности получения на основе твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  материалов с малой шириной запрещенной зоны, данные соединения могут быть использованы в более длинноволновой области спектра по сравнению с индивидуальным селенидом свинца.

В работе осаждение пленок  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  проводилось методом гидрохимического синтеза. Для этого использовались водные растворы, содержащие ацетат свинца (II), хлорид олова (II), цитрат натрия, гидроксид аммония, селеномочевину, сульфит натрия. Синтез осуществлялся 60 мин при температуре 333 К.

Важную информацию о полупроводниковой природе осаждаемых пленок могут дать их низкотемпературные исследования.

Данные низкотемпературных исследований пленок твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  в интервале 220–295 К показали, что зависимость их проводимости от температуры может иметь различный характер, определяемый условиями осаждения, в первую очередь, составом реакционной смеси. При низкой концентрации хлорида олова в реакционной смеси пленка твердого раствора, обладает полупроводниковым типом проводимости. При увеличении содержания  $SnCl_2$  до 0,02–0,06 моль/л были получены слои  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  с металлическим типом проводимости, а также пленки, проводимость которых меняет знак в зависимости от температурного диапазона: при относительно низких температурах пленка твердого раствора обладает металлическим типом проводимости, а при более высоких – меняет его на полупроводниковый. Причиной такой инверсии является, на наш взгляд, выраженный примесный характер пленок, проводимость которых при низких температурах определяется вкладом в нее наиболее легко активируемых включений, образующих в запрещенной щели протяженную примесную зону. С повышением температуры происходит активация примесей с большей энергией, уровни которых не так многочисленны, и проводимость приобретает полупроводниковый характер.

Значения термической ширины запрещенной зоны рассчитанные по данным низкотемпературных исследований, являются косвенным подтверждением образования твердых растворов замещения в системе PbSe–SnSe. Во всех случаях на фоне легирующей роли олова наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны слоев, осажденных из реакционных смесей, содержащих соль олова, по сравнению с шириной запрещенной зоны индивидуального селенида свинца, осажденного в ее отсутствие.

Уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации олова в реакционной смеси наряду с его легирующим действием может быть связано с инверсией зон PbSe при образовании твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ , что является характерной особенностью этого соединения.

Выражение благодарности

Автор выражает признательность своему научному руководителю д.х.н., проф. Маркову Вячеславу Филипповичу.

# АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

Троицкий А.А.

*Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), andrei.troitskiy@gmail.com*

Последние два десятилетия ознаменовались быстрым темпом развития микроэлектроники, который можно наблюдать как в совершенствовании материальной, так и программной (логической) базы. Однако настоящий прогресс обнажил проблему, связанную в первую очередь с кремнием – главным материалом всех электронных устройств. Проблема заключается в том, что постепенное уменьшение размеров кристалла (сейчас технология производства подошла к рубежу 22–30 нм) приводит к ухудшению характеристик устройств, как например возникновение токов утечки в транзисторах.

В качестве замены кремния как основного материала микро- и нанoeлектроники рассматривается множество различных материалов и композитов, но самым привлекательным материалом считается **графен**. Графен представляет собой монослой кристаллического графита и состоит из атомов углерода, составляющих правильную гексагональную элементарную ячейку. Детальное теоретическое описание зонной структуры, проводимости, зоны Бриллюэна графита (и графена в частности) было проведено в 1947 году, но сам материал был получен микромеханическим методом лишь в 2004 году, что дало мощнейший толчок изучению различных свойств и созданию всевозможных прототипных устройств на его основе.

Основными замечательными свойствами этого материала являются высокая подвижность носителей заряда (при нормальных условиях в 10 раз больше чем в кремнии), амбиполярный полевой эффект, баллистический транспорт при нормальных условиях, возможность изучения квантового эффекта Холла и др. Однако с графеном не все так просто. Во-первых, вблизи границы зоны Бриллюэна закон дисперсии имеет линейную зависимость, а зона проводимости и валентная зона смыкаются в точке Дирака – таким образом, графен обладает нулевой запрещенной зоной.

На данный момент существует несколько принципиально различных методов получения данного материала. Эти методы можно разделить на три большие группы:

1. Механическое отшелушивание (расслоение), является наиболее распространённым методом для производства больших образцов с размером ~10 мкм, пригодных для транспортных и оптических измерений, в первое время механическое отщепление или отшелушивание было основным способом получения материала;
2. Химические методы: отличаются большим процентом выхода материала, но малыми размерами плёнок ~10–100 нм;
3. Эпитаксиальные методы и метод термического разложения SiC подложки, благодаря которым можно вырастить плёнки графена.

Развитие методик 2-й и 3-группы привело к повышению интереса к графену и созданию всевозможных прототипных устройств на его основе. Например, уже сейчас есть прототипы интегральных схем (ИС) на графене, работающих на частоте до 10 ГГц при комнатной температуре (300–400 К) Площадь всей микросхемы вместе с контактными площадками составила менее 1 мм<sup>2</sup>, а работоспособность была проверена в заданном диапазоне.

В настоящее время не существует технологий эффективного получения графена. Самый большой лист графена, который удалось получить в лабораторных условиях, имеет прямоугольную форму с диагональю 20 сантиметров. В свою очередь для промышленного применения (например, в производстве сенсорных экранов) необходимо уметь получать графеновые листы больших линейных размеров.

В данной статье предлагается еще один метод получения графеноподобных пленок. Метод заключается в том, что углеродосодержащий источник (в нашем эксперименте использовались кристалл графита и спрессованный вспененный графит) распыляется в вакууме электронным пучком (electron beam evaporation) и осаждается на подложке. Конечно, в виду значительной площади формируемой пленки, шероховатости поверхности стекла, и динамики режимов распыления сразу получить абсолютно однородную пленку не представляется возможным. Однако мы считаем, что при помощи более точной калибровки оборудования, последующей химической или другой обработки можно получить графеновые структуры достаточной площади для различных применений в нанoeлектронике.

На рисунках 1-3 представлены AFM-изображения 3 углеродных пленок разной толщины (1- 10 нм, 2- 20 нм, 3 – 50 нм). Толщина измерялась акустическим датчиком толщины.

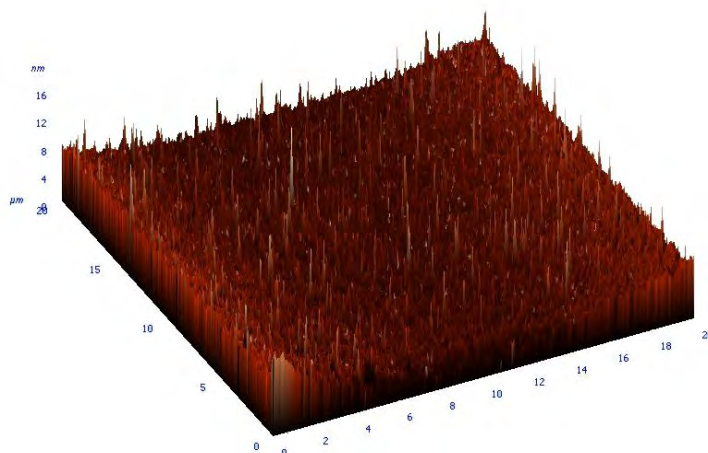


Рисунок 1 – AFM-изображение пленки, толщина 10 нм

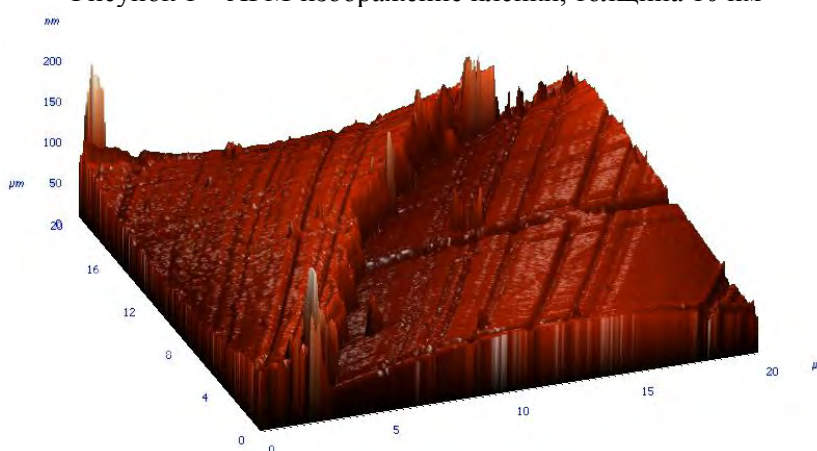


Рисунок 2 – AFM-изображение пленки, толщина 20 нм

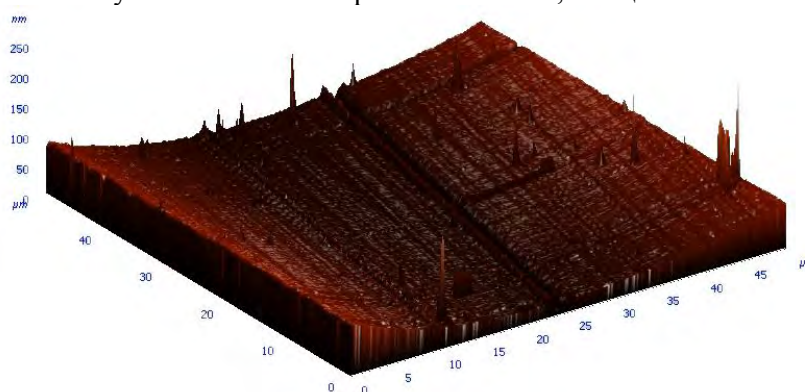


Рисунок 3 – AFM-изображение пленки, толщина 50 нм

Из рисунков видно, что чем больше толщина напыляемой пленки, тем ровнее ее поверхность. Для пленки толщиной 10 нм отличаются равномерные пики и перепады высоты, что может свидетельствовать о кристаллической структуре в пленке и формировании на ней различных зародышей. Относительно гладкая поверхность более толстых пленок, скорее всего, свидетельствует об аморфном состоянии, т.к. аморфные пленки имеют крайне низкую шероховатость.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.м.н, профессору Березину В.М.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

Уласевич С.А.

Беларусь, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, e-mail: musskaja@jgic.bas-net.by

Титановые имплантаты широко используются в ортопедии и челюстно-лицевой хирургии, благодаря механической прочности, антикоррозионной стойкости, низким модулям упругости, высокой биосовместимости и нетоксичности. Однако данные имплантаты не поддерживают процессов остеогенеза. В связи с этим для обеспечения максимальной остеоинтеграции с костной тканью на их поверхность наносят кальцийфосфатные покрытия [1–3]. Одним из удобных методов нанесения кальцийфосфатных покрытий является электрохимическое осаждение, которое позволяет получить равномерные покрытия на крупных изделиях сложной формы. Кроме того, электроосажденные покрытия характеризуются нанометровыми размерами кристаллитов и высокой биоактивностью. Недостатком электроосажденных покрытий является преобладание фазы брушита. До настоящего времени не удалось получить покрытие, обогащенное основными фосфатами кальция [4–5].

**Целью данной работы было** получение обогащенных средними и основными фосфатами кальция покрытий на поверхности титана методом электрохимического осаждения в различных электролитах и исследование их физико-химических свойств, состава и морфологии поверхности.

Электрохимическое осаждение фосфатов кальция проводили при комнатной температуре при плотностях тока 10–80 мА/см<sup>2</sup> в течение 5–20 мин в водных электролитах:

0,1 М Са(ОН)<sub>2</sub> / 0,06М Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> с рН 2,0–2,5;

0,1М Са(Н<sub>2</sub>Р<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / 0,37М Са(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с рН 2,8–3,0;

0,67–0,68 М Са(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / 0,40–0,41 М NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Р<sub>4</sub> с рН 3,4–3,5;

0,83–0,84 М Са(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / 0,49–0,50 М NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Р<sub>4</sub>, приготовленного на основе фосфатного буфера NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Р<sub>4</sub> / (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>НР<sub>4</sub> с рН 6,0–6,5.

Выбор указанных концентраций обусловлен необходимостью обеспечения соотношения Са/Р = 1,67 и величины рН, при незначительном повышении которой на поверхности электрода начинает формироваться покрытие фосфата кальция. В качестве рабочего электрода (катода) использовался титан (марки ВТ-1-0), а в качестве анода – нержавеющая сталь (марки АСТМ–306) либо титан (марки ВТ-1-0).

В результате электрохимического осаждения кальцийфосфатных покрытий на титан в электролите Са(ОН)<sub>2</sub> / Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> при плотности тока 30–60 мА/см<sup>2</sup> наблюдается постепенное увеличение массы и толщины покрытия до 21 мкм, при плотности тока 60–70 мА/см<sup>2</sup> скорость роста резко возрастает и толщина покрытия составляет 37 мкм, а затем при 70–80 мА/см<sup>2</sup> из-за интенсивного выделения водорода покрытие начинает разрыхляться и разрушаться, что приводит к уменьшению его массы и толщины. Кроме того, значительное количество фосфатов кальция выделяется в объеме электролитической ячейки.

Согласно данным рентгенофазового анализа при невысокой плотности тока (до 30 мА/см<sup>2</sup>) в составе кальцийфосфатных покрытий преобладает брушит (86%) с небольшим количеством трикальцийфосфата (ТКФ) – 14%. С увеличением плотности тока до 40–80 мА/см<sup>2</sup> содержание брушита уменьшается до 60%, а доля ТКФ возрастает до 40%.

Наличие значительной доли брушита в осажденном кальцийфосфатном покрытии может быть связано с кислой средой электролита (2,0–2,5), что сдвигает равновесие в сторону образования кислых фосфатов кальция. Для увеличения рН электролита к Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> по каплям добавляли Са(ОН)<sub>2</sub> до рН 6,0–7,0, однако при достижении такого рН соотношение Са/Р снижается с 1,67 до 1, что способствует образованию кислых фосфатов кальция. В связи с этим для увеличения рН было решено опробовать другой электролит.

При осаждении в электролите Са(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / Са(Н<sub>2</sub>Р<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при плотности тока 20–60 мА/см<sup>2</sup> происходит постепенное увеличение толщины покрытия до 35 мкм, однако покрытие, как и в предыдущем случае, состоит из 75% брушита и 25% ТКФ. При плотности тока 60–80 мА/см<sup>2</sup> наблюдается резкое увеличение толщины покрытия до 75 мкм, а содержание брушита уменьшается с 75 до 55 %, а доля ТКФ увеличивается с 25 до 45 %.

При использовании Са(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / Са(Н<sub>2</sub>Р<sub>4</sub>)<sub>2</sub> содержание брушита в электроосажденных покрытиях было большим, а рН электролита составляет рН 2,9–3,1, поэтому в дальнейшем использовали электролит на основе нитрата кальция и дигидрофосфата аммония.

При использовании электролита Са(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Р<sub>4</sub> при плотностях тока 20–50 мА/см<sup>2</sup> масса и, следовательно, толщины покрытий постепенно возрастает до 28–36 мкм. В их состав входят брушит

(50–80%) и ТКФ (20–50%). С увеличением плотности тока до 70–80 мА/см<sup>2</sup> вследствие выделения на катоде водорода наблюдается разрыхление и разрушение покрытия, и, как следствие, уменьшение его массы и толщины до 20–23 мкм, при этом массовая доля брусита в покрытии снижается до 30–60%, а массовая доля ТКФ увеличивается до 40–60% и появляется 5–15% ГА.

Приготовление электролита Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> на основе фосфатного буфера позволяет увеличить его pH с 3,4–3,5 до 6,0–6,5. В результате электрохимического осаждения при плотностях тока 20–50 мА/см<sup>2</sup> образуются покрытия толщиной до 33–55 мкм. В состав данных покрытий входят 30–75% брусита и 25–65% ТКФ. С увеличением плотности тока до 70–80 мА/см<sup>2</sup> происходит постепенное разрушение покрытия и уменьшение его толщины до 22–32 мкм, в то же время снижается количество брусита до 20–33%, увеличивается содержание ТКФ до 65–80% и появляется 5–15% ГА. Таким образом, использование электролита на основе фосфатного буфера с pH 6,0–6,5 позволяет сместить равновесие в сторону образования основных фосфатов.

Как видно из рисунка, наибольшей толщиной обладают кальцийфосфатные покрытия, электроосажденные из электролитов Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, полученного на основе фосфатного буфера. Однако следует отметить, что в фазовом составе покрытий, полученных в Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, преобладает значительная доля брусита. Максимальное содержание ТКФ достигается при использовании электролитов на основе нитрата кальция и дигидрофосфата аммония, приготовленного на основе дистиллированной воды либо фосфатного буфера.

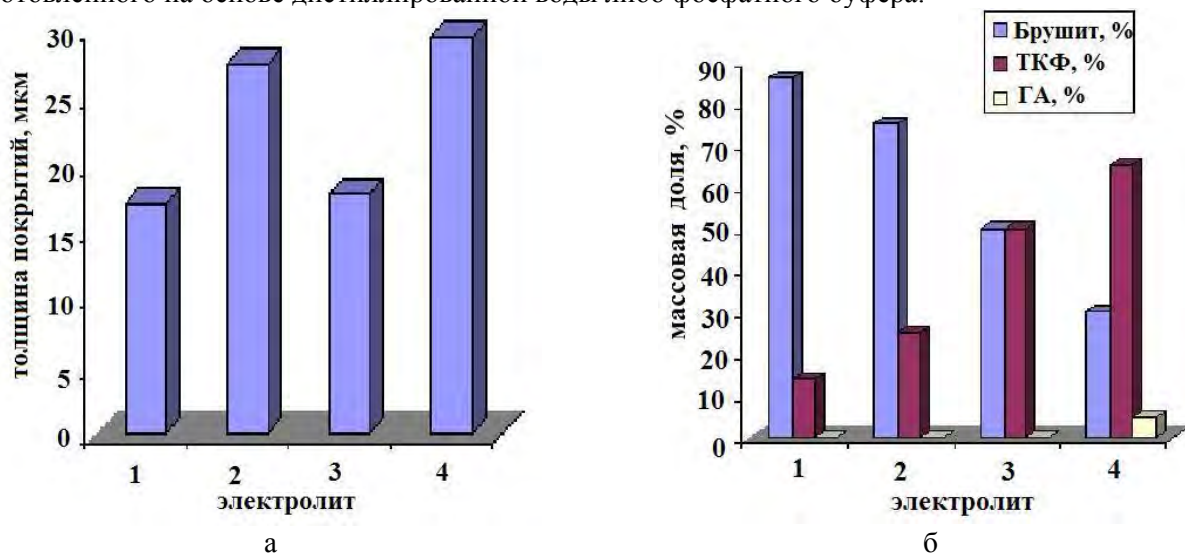


Рисунок. Толщина (а) и фазовый состав (б) покрытий, полученных при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup> в течение 10 мин из электролитов: 1 – Ca(OH)<sub>2</sub> / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 2 – Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 3 – Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 4 – Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, приготовленный на основе фосфатного буфера NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> / (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Таким образом, оптимальным электролитом для получения покрытий, обогащенных основными фосфатами кальция, является Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, приготовленный на основе фосфатного буфера NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> / (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору Кулаку А.И. и ведущему научному сотруднику ИОНХ НАН Беларуси Лесникович Л.А. за ценные замечания и помощь в работе.

1. Combes C. C., Freche M. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 1999. Vol. 10. P. 153–160.
2. Сафронова Т. В., Шехирев М. А., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. // Неорг. матер. 2007. № 8. С. 1–8.
3. Buckwalter J. A., Glimcher I. J., Cooper R. R. et al. // J. Bone Joint Surg. [Am]. 1996. Vol. 77A. P. 1256–1275.
4. Shirkhanzaden M. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 1998. Vol. 9. P. 67–72.
5. Баринов С. М. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 1. С. 15–31.

# ЛОКАЛЬНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ Fe

Харин Е.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, harin-eugene@ya.ru

Во внешнем статическом магнитном поле поведение намагниченности  $M(H)$  всех ферромагнетов зависит от присущей им плотности энергии магнитной анизотропии  $K_{eff}$ . В материалах, в которых содержится одна ферромагнитная фаза и одна или несколько неферромагнитных фаз,  $K_{eff}$  можно представить суммой трёх главных слагаемых: магнитокристаллическая энергия  $K$ , магнитоупругая энергия  $K_{ME}$  и магнитоэластическая энергия  $K_{MS}$ , вызванная магнитными зарядами, возникающими на поверхности зёрен неферромагнитных фаз, расположенных в ферромагнитной матрице. Каждой из этих энергий соответствует своё поле анизотропии вида  $H_K = 2K/M_S$ , где  $M_S$  – намагниченность насыщения ферромагнитной фазы.

В нанокристаллических ферромагнетиках размер зерна ферромагнитной фазы может быть меньше длины обменного взаимодействия. В этом случае обменное взаимодействие вызывает относительно однородное выравнивание намагниченности на масштабах больше размера зерна, образуя т.н. стохастические домены [1]. Тогда размер зерна определяет структурный корреляционный радиус  $R_c$ , а обменное взаимодействие – радиус стохастического домена  $R_L$ . Радиусу  $R_c$  соответствуют локальные (внутризеренные) слагаемые  $K_{eff}$ .

Данная работа посвящена изучению параметров локальной магнитной анизотропии и их количественной оценке в плёнках Ni, Fe и Fe, легированного Zr и N.

Плёнки для исследований получены магнетронным распылением литых мишеней Ni, Fe и Fe-Zr на подложки из покровных стёкол. Давление остаточной атмосферы в распылительной камере  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. Давление Ar  $\sim 3,5 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст. Давление N<sub>2</sub> при напылении плёнок с азотом  $\sim 2,5 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст. Химический состав, скорость роста и толщины плёнок приведены в табл. 1. Фазовый состав, размер зерна  $2R_c$  и микродеформация  $\varepsilon$  плёнок изучены методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (табл. 1). Статические магнитные свойства измерены при комнатной температуре на вибрационном магнитометре в полях до 10 кЭ. Локальная и макроскопическая магнитные структуры оценены методом корреляционной магнитометрии [1]. Полевая зависимость магнитострикции плёнок в полях до 80 Э измерена консольным методом на атомно-силовом микроскопе [2].

Табл. 1. Характеристики структуры изученных плёнок

Хим. состав, ат.%	Толщина плёнки, нм	Фазовый состав, об.%	Периоды решётки, Å	Размер зерна $2R_c$ , нм	Микродеформация $\varepsilon$ , %
Ni	180	ГЦК-Ni	3,5163±0,0002	10±1	0,05±0,05
Fe	370	ОЦК-Fe	2,824±0,003	39±11	0,56±0,04
Fe <sub>90</sub> N <sub>10</sub>	300	ОЦК-Fe(N) ~ 95	2,873	15	0,53
		Fe <sub>2</sub> N ~ 5	a = 2,759; c = 4,429	78	0,07
Fe <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	370	ОЦК-Fe(Zr)	a = 2,857±0,008	34±3	0,23±0,02
Fe <sub>85</sub> Zr <sub>5</sub> N <sub>10</sub>	500	ОЦК-Fe(N,Zr) ~ 93	a = 2,899±0,007	11±1	0,24±0,09
		Fe <sub>2</sub> N ~ 7	a = 2,738; c = 4,560	35	1,05

Во всех образцах в соответствии с теорией корреляционной магнитометрии [1], дисперсия намагниченности  $d_m = (M_S - M) / M_S$  в сильных полях описывается двумя степенными функциями (рис. 1). В поле  $H > H_R$  дисперсия намагниченности в образцах следует закону Акулова  $d_m = (1/2)a(H_a/H)^2$ , где  $H_a$  – эффективное локальное поле анизотропии (табл. 2), соответствующее радиусу  $R_c$ , который сопоставим с радиусом зерна. В поле  $H < H_R$  кривая намагниченности описывается функцией  $d_m = (1/2)aH_a^2 / (H_R^{3/2} H^{1/2})$ , что указывает на существование в материале стохастических доменов. Из полученных результатов (табл. 2) видно, что величины  $H_a$  для исследованных плёнок значительно превышают значения поля магнитокристаллической анизотропии для монокристаллов Fe и Ni (~600 и ~200 Э, соответственно) [3]. Для объяснения наблюдаемого явления учитывали вклады в эффективное локальное поле анизотропии  $H_a$  от магнитоупругой анизотропии ( $H_{ME}$ ) и магнитоэластической анизотропии ( $H_{MS}$ ), при этом вклад от магнитокристаллической анизотропии принят равным величине, соответствующей монокристаллу.



Оценка локального поля магнитоупругой анизотропии  $H_{ME}$  для всех исследованных образцов рассчитана на формуле

$$H_{ME} = 3\varepsilon \frac{\lambda_s}{M_s} \frac{E_f}{1+\nu_f},$$

где  $E_f$  – модуль Юнга плёнки (принятый равным  $2 \cdot 10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup> для Ni и  $1,42 \cdot 10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup> для Fe) и  $\nu_f$  – коэффициент Пуассона (принят равным 0,3). Магнитострикция насыщения  $\lambda_s$  и микродеформация  $\varepsilon$  определены экспериментально (табл. 2 и 1, соответственно).

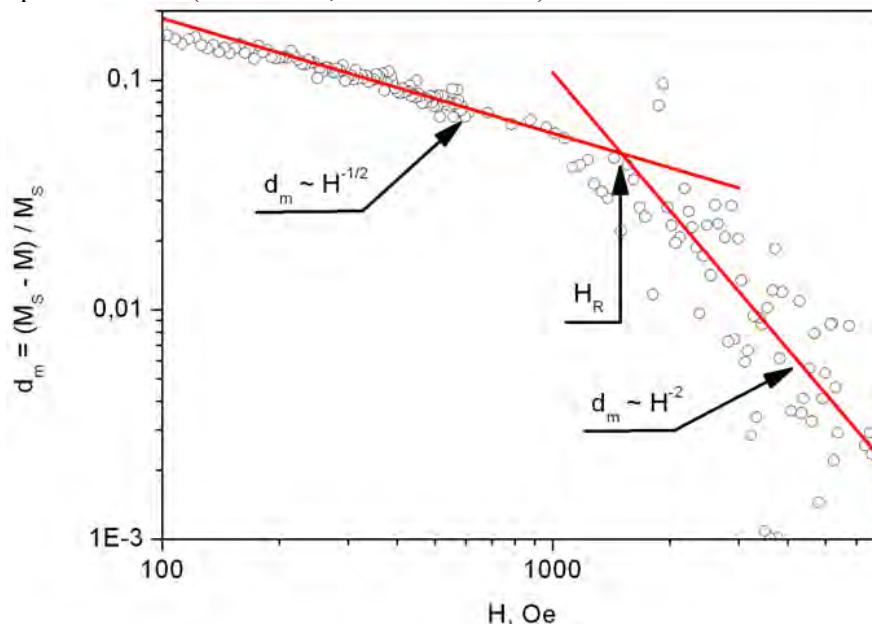


Рис. 1. Приближение намагниченности к насыщению в плёнке Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub>

Следует отметить, что в плёнках Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub> и Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub>, помимо ферромагнитной фазы ОЦК-Fe, образуется немагнитная фаза Fe<sub>2</sub>N (табл. 1). Согласно [4], в материале с ферромагнитной матрицей содержащей неферромагнитные включения, могут возникать магнитостатические заряды на поверхностях немагнитных включений, вызывающие локальное поле анизотропии  $H_{MS} = 3M_s V_{Fe_2N}^{2/3}$ , где  $V_{Fe_2N}$  – объёмная доля фазы Fe<sub>2</sub>N. Полученные величины  $H_{MS}$  приведены в табл. 2.

Табл. 2. Характеристики локальной магнитной структуры исследованных образцов

Образец	Ni	Fe	Fe <sub>90</sub> N <sub>10</sub>	Fe <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	Fe <sub>85</sub> Zr <sub>5</sub> N <sub>10</sub>
$M_s$ , Гс	472±5	1683±8	1332±20	1598±9	1310±7
$H_a$ , Э	1600±100	1200±400	1800±400	800±100	1600±100
$H_{ME}$ , Э	72±68	190±36	105±30	35±4	127±47
$H_{MS}$ , Э			524		646
$\lambda_s$ , 10 <sup>-6</sup>	-14±2	17±3	-8±2	7,5±0,5	21±2

Полученные для исследованных плёнок на основе Fe величины  $H_a$ , по всей видимости, помимо вклада от магнитокристаллической анизотропии, включают в себя вклады от  $H_{ME}$  и  $H_{MS}$ .

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-02-00116а) и Научной школы РФ (НШ-3050.2012.3). Выражаю благодарность своему научному руководителю д.т.н. Шефтель Е.Н. и к.т.н. Крикунову А.И., изготовившему исследованные плёнки.

1. R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev. Physics of Metals and Metallography, 2011, 112, 666–681.
2. E.N. Sheftel', E.V. Harin, S.V. Komogortsev. Russian Metallurgy (Metally), 2011, 875–881.
3. D. Wei. Micromagnetics and Recording Materials, Springer, 2012, 113 p.
4. С.В. Вонсовский, Я.С. Шур. Ферромагнетизм, М.-Л.: ОГИЗ, 1948, 817 с.



**СЕКЦИЯ 8 «ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ  
ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ  
ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И  
НАНОМАТЕРИАЛОВ»**

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА КАЛИБРОВКИ ЧЕТЫРЕХВАЛКОВЫХ КЛЕТЕЙ ДЛЯ ПРОФИЛИРОВАНИЯ СТАЛЬНОЙ ТРУБЫ КВАДРАТНОГО СЕЧЕНИЯ

Акопян К.Э.

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

В настоящее время объем производства профильных стальных труб квадратного и прямоугольного сечения постоянно растет. Их широко используют в строительстве и других отраслях промышленности. Многие предприятия производят такие трубы, однако в литературе мало сведений относительно технологии производства профильных труб, в особенности, когда дело касается методики расчета калибровки.

Получить профильную трубу квадратного сечения можно разными способами. В данной работе рассматривается профилирование в потоке ТЭСА 127-426 в ОАО «Северсталь ТПЗ - Шексна» [1,2] за четыре прохода в калибрах, образованных двумя горизонтальными приводными и двумя вертикальными неприводными валками. Методика расчета калибровки в данном случае сводится к расчету геометрии калибров во всех четырех клетях. При расчете калибровки были установлены следующие допущения:

- 1) периметр заготовки по средней линии сечения не изменяется в процессе профилирования;
- 2) длина участков  $L_1$  и  $L_2$  во время профилирования не меняется (рис. 1);

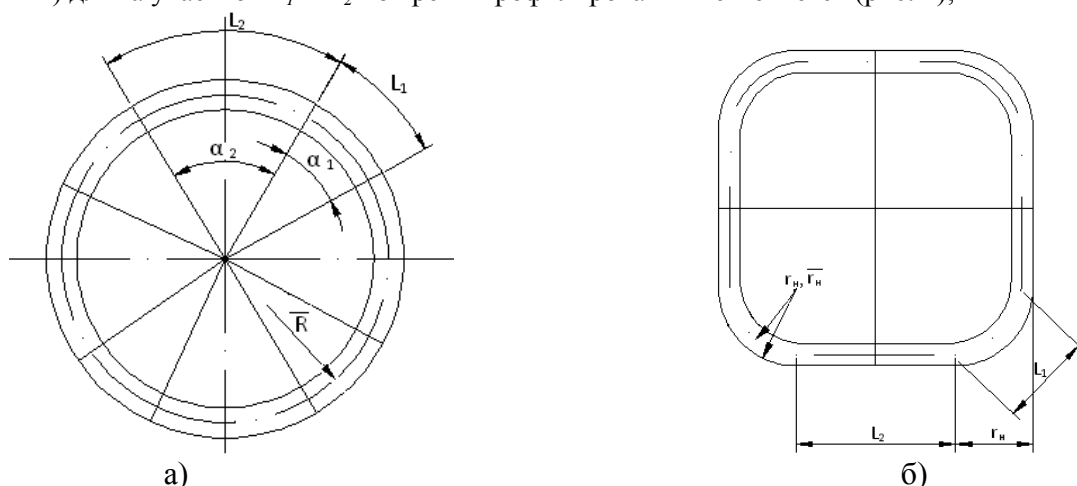


Рис. 1. Схема сечения исходной заготовки (а) и конечного профиля (б) с обозначением участков разгиба  $L_2$  и сгиба  $L_1$

Из рис. 1 видно, что:

$$\frac{1}{\alpha_1} = \frac{2\pi\bar{R}}{L_1} \text{ и } \frac{1}{\alpha_2} = \frac{2\pi\bar{R}}{L_2} \quad \text{и} \quad \alpha_1 + \alpha_2 = \pi/2 \quad (1)$$

- 3) Валки последней клетки КК4 должны быть плоскими (или иметь цилиндрическую бочку). Форму валков клеток КК1-КК3 принимаем однорадиусными, с радиусом проточки  $R_{np}$  (рис. 2, а)

В каждом из 1-3 калибров участок:

$$\bar{L}_2 = \bar{R}_{np} \times \alpha_{2i} = \frac{\pi(\bar{R} - r_{Hi})}{2}, \quad \text{то есть} \quad r_{Hi} = \frac{\bar{L}_1}{\pi/2 - \alpha_{2i}} \quad (2)$$

Из схемы на рис. 2(б) ширину калибра определим как:

$$\begin{aligned} \bar{H}_{\text{кал}} &= H_2 + 2 \frac{H_1}{\sqrt{2}} + 2H_3 \\ H_{\text{кал}} &= \bar{H}_{\text{кал}} + S \end{aligned} \quad (3)$$

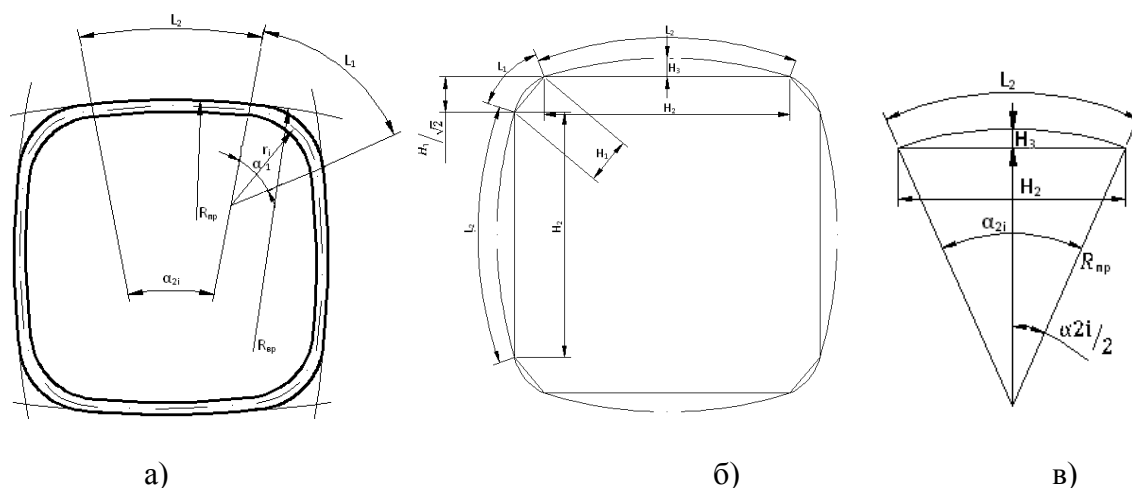


Рис. 2. Схема поперечного сечения заготовки в калибрах КК1-КК4, разбитая на участки разгиба и сгиба (а); схемы к расчету высоты калибра (б, в)

Найдем каждое из слагаемых:

$$H_2 = 2R_{npi} \times \sin \frac{L_2}{2R_{npi}} \quad (4)$$

Причем для всех калибров:

$$\alpha_{21} \times R_{npi} = \alpha_{22} \times R_{np2} = \alpha_{2i} \times R_{npi} = L_2,$$

поскольку  $L_2$  – постоянная величина.

$$H_1 = 2\overline{r_{Hi}} \times \sin \frac{\alpha_{1i}}{2},$$

где  $\overline{r_{Hi}} = \frac{L_1}{\alpha_{1i}}$ , а  $\alpha_{1i} = \frac{\pi}{2} - \alpha_{2i} = \frac{\pi}{2} - \frac{L_2}{R_{npi}}$

тогда из схемы на рис. 2 (в) видно:

$$\begin{aligned} \overline{H}_{кали} = H_2 + 2\frac{H_1}{\sqrt{2}} + 2H_3 = 2R_{npi} \times \sin \frac{L_2}{2R_{npi}} + \frac{2}{\sqrt{2}} \times \frac{2L_1}{\frac{\pi}{2} - \frac{L_2}{R_{npi}}} \times \sin \left[ \frac{\left( \frac{\pi}{2} - \frac{L_2}{R_{npi}} \right)}{2} \right] + \\ + 2R_{npi} \left( 1 - \cos \frac{L_2}{R_{npi}} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

Эта зависимость  $\overline{H}_{кали}$  - высоты  $i$ -ого калибра (расстояния по дну калибра) от радиуса проточки вала. Отсюда можно определить  $R_{npi}$  по заданной  $\overline{H}_{кали}$ .

Теперь, если принять режим обжатий, то можно найти все размеры калибров.

4) Принимаем режим абсолютных обжатий:

$$\Delta h_1 = \Delta h_2 = \Delta h_3 = 2\Delta h_4,$$

то есть во всех клетях абсолютное обжатие одинаковое, а в последней – в два раза меньше, чтобы обеспечить точность геометрических размеров и снижение возможности прогиба стенок.

Список литературы

1. Новый трубоэлектросварочный агрегат ТЭСА 127-426 ЗАО «Северсталь ТПЗ-Шексна» Шестаков В.В., Колобов А.В., Селезнев М.С., Трусков В.С., Юсупов В.С. Вторая международная научно-техническая конференция «Павловские чтения», 2010г.

2. Официальный сайт SMS MEER Group

Выражаю благодарность своему научному руководителю Юсупову Владимиру Сабитовичу

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ДРОБЕСТРУЙНОЙ ОБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДЕТАЛЕЙ

Бардинова С.Н.

Россия, Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П.А.Соловьева,  
bardinova.sn@yandex.ru

Отбраковка лопаток двигателей, эксплуатирующихся на протяжении многих лет, составляет свыше пятидесяти процентов в связи с наличием эрозионных повреждений и отсутствием припуска на механическую обработку при ремонте. Для комплектования двигателей ставится задача либо изготовление новых лопаток, либо разработка принципиально новой технологии ремонта.

Наличие на поверхности пера лопаток упрочненных и неупрочненных заполированных зон не позволяет производить упрочняющую обработку всей поверхности пера во избежание перенаклепа уже упрочненных участков. Для повышения послеремонтного ресурса таких лопаток необходимо упрочнение именно заполированных участков с плавным переходом по интенсивности упрочнения при выходе на упрочненные участки.

На работоспособность лопатки решающее влияние оказывает шероховатость поверхности, этот параметр приемлем в качестве критерия оптимизации. Назначение режимов обработки при дробеструйном методе упрочнения будет определяться, исходя из обеспечения требуемой шероховатости с последующей проверкой возможности получения при выбранных режимах остальных характеристик поверхностного слоя (прироста твердости и толщины упрочненного слоя, а также получения остаточных сжимающих напряжений).

Многочисленные лунки, являющиеся следами удара дробинок, обычно снижают чистоту поверхности, что может в отдельных случаях препятствовать нормальной эксплуатации, наклепанной дробью детали.

С целью определения влияния ППД на физико-механические характеристики лопаток ротора КВД были проведены исследования на опытных плоских образцах размерами 80 x 20 x 2 мм, изготовленных из материала ВТ6.

Давление, расстояние до сопла, угол атаки, количество проходов детали устанавливали различными для определения оптимальных режимов, при которых происходит необходимое упрочнение металла и обеспечивается необходимая шероховатость поверхности. Давление воздуха регулировали в диапазоне от 0,2 до 0,6 МПа. Угол атаки  $\beta$ , т.е. угол между соплом установки, из которого подавалась дробь и образцом лопатки составлял 45° и 90°. Расход дроби составлял 3 кг/мин., диаметр дроби – 0,315 мм.

После проведения эксперимента проводился замер параметра шероховатости обработанных поверхностей образцов при помощи электронного профилометра - профилографом «Talysurf»

Зависимость шероховатости поверхности от расстояния сопла до поверхности детали и давления воздуха представлена на рисунках 1 и 2.

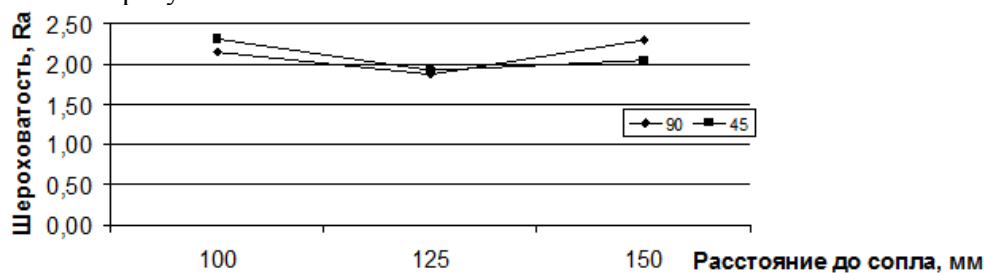


Рисунок 1 - Зависимость шероховатости поверхности от расстояния при ППД

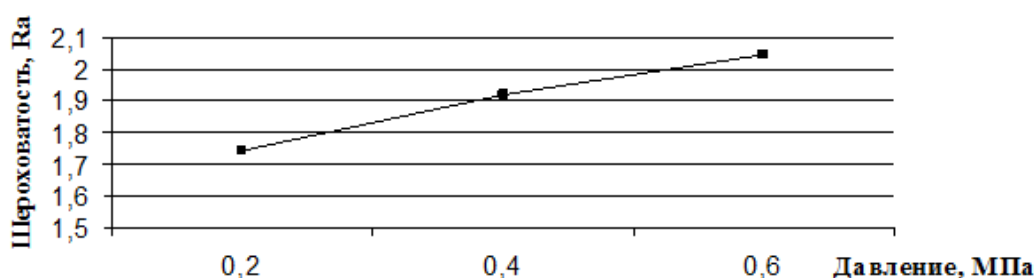


Рисунок 2 - Зависимость шероховатости поверхности от давления воздуха при ППД

При анализе результатов шероховатости образцов можно сделать вывод, что при увеличении давления воздуха увеличивается шероховатость поверхности. Кроме того, при изменении расстояния от сопла до поверхности детали, шероховатость поверхности падает, затем снова увеличивается, т.е. существует некоторое оптимальное расстояние при котором поток воздуха успевает стабилизироваться, т.е. скорости полета дробинки в центре и периферии выравниваются и стремятся к некоторой средней величине.

Результаты поверхностных напряжений после проведения обработки определялись на дифрактометре «ИРИС» и представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты поверхностных напряжений после обработки

№ образца	Режимы обработки	Шероховатость, Ra	Напряжения, МПа
1	P-0,4 МПа; l-100 мм; $\beta$ - 90°	2,298	-689
2	P-0,4 МПа; l-125 мм; $\beta$ - 90°	1,875	-705
3	P-0,4 МПа; l-150 мм; $\beta$ - 90°	2,149	-583
4	P-0,4 МПа; l-100 мм; $\beta$ - 45°	2,308	-675
5	P-0,4 МПа; l-125 мм; $\beta$ - 45°	2,044	-668
6	P-0,4 МПа; l-150 мм; $\beta$ - 45°	1,919	-642

Эксперименты по определению поверхностных напряжений показали следующее: на поверхностях всех образцов напряжения были сжимающие. В поверхностном слое образцов, обработка которых велась при угле атаки 90°, обнаружены большие сжимающие остаточные напряжения, по сравнению с поверхностным слоем образцов, обработка которых велась при угле атаки 45°. Для заданных расхода воздуха, размера частиц существует некоторое критическое расстояние от среза сопла до обрабатываемой поверхности. На очень близких расстояниях из-за экранирующего влияния отраженного от поверхности сжатого воздуха с частицами эффективность обработки также снижается. В тоже время, превышение этого расстояния нецелесообразно, т.к. это приводит к резкому уменьшению скорости частиц, и соответственно, потере энергии удара. С увеличением времени дробеструйной обработки шероховатость поверхности изменяется незначительно, но не достигает исходной. Дробеструйный наклеп сглаживает острые надрезы и риски на поверхности детали, являющиеся следами предшествующей механической обработки.

Автор выражает благодарность в подготовке материала доктору технических наук, профессору В.Ф. Безъязычному.

## **ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА**

**Глинский В.В.**

*Россия, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ),  
SkvortsovAA2009@yandex.ru*

Задача проводимой работы - изучить влияние постоянного магнитного поля на механические свойства алюминиевого сплава АК-1.

Известно [1,2], что слабое магнитное поле при комнатной температуре может существенно влиять на механические свойства диамагнитных материалов. Экспериментально установлено, что в ряде металлов (Al, Zn, Nb, Mo) движение дислокаций можно стимулировать магнитными полями ( $B \sim 1$  Тл) при комнатной температуре. Так, в работе [3] экспериментально обнаружено разупрочняющее действие постоянного магнитного поля ( $B=1.2$  Тл) на монокристаллы алюминия. Вместе с тем, влияние магнитных полей на поликристаллические материалы практически не изучено.

Поэтому целью работы было экспериментальное изучение влияния постоянного магнитного поля ( $\sim 0.7$  Тл) на механические свойства алюминиевого сплава АК-1. Следует также подчеркнуть, что ввиду широкого использования конструкционных материалов на основе алюминия, необходимо знать и понимать, как внешние возмущения (в том числе магнитное поле) способны повлиять на их пластические свойства.

В поставленных нами экспериментах рассматривались тела двутавровой формы (длина  $\sim 15$  мм, диаметр  $\sim 3$  мм), изготовленные из сплава алюминия АК-1.

Перед механическими испытаниями образцы помещались в постоянное магнитное поле величиной 0,7 Тл при комнатной температуре. Магнитное поле создавалось с помощью постоянных магнитов. В ходе проведения экспериментов время нахождения образцов в магнитном поле менялось от 10 до 60 минут. Образцы-свидетели в магнитное поле не помещались.

Механические испытания проводилось на разрывной машине (20 кН). В экспериментах регистрировались относительное удлинение, истинное сопротивление разрыву, предел прочности и предел пропорциональности. Ввиду отсутствия площадки текучести (рис.1) рассматривался условный предел текучести. Сравнению также подлежали формы образовавшихся после разрыва шеек.

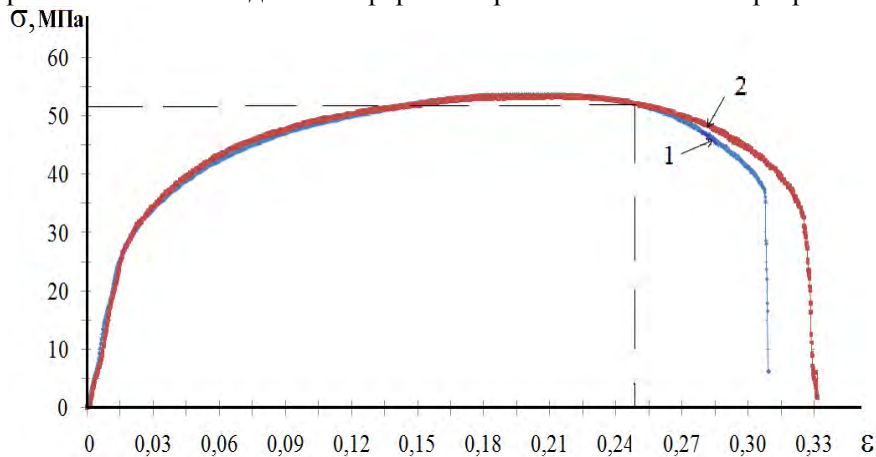


Рис.1. Диаграмма растяжения алюминиевого сплава АК-1:

1- образец-свидетель; 2- образец после выдержки в постоянном МП индукцией 0,7 Тл в течении 1 часа при комнатной температуре

На полученных диаграммах растяжения (рис.1) можно видеть, что до удлинения, соответствующего пределу прочности, поведение диаграмм одинаково. Однако с началом образования шейки значения начинают стремительно расходиться. В результате мы получили, что образцы, испытавшие действие магнитного поля (2, рис.1), являются более пластичными по сравнению с образцами-свидетелями (1, рис.1). Полученный результат качественно согласуется с данными работы [3], в которой обнаружено разупрочнение монокристаллов Al после воздействия на них постоянного магнитного поля.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» ГК №16.740.11.0514) и НИР в рамках государственного задания по проекту 7.5397.2011.

1. В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик. Магнитопластический эффект: основные свойства и физические механизмы. / Кристаллография. 2003. № 5. С. 826–854.

2. Р.Б. Моргунов. Спиновая микромеханика в физике пластичности. //УФН Т. 174. 2004. С.131-153.

3. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Петржик Е.А. Магнитопластический эффект в монокристаллах алюминия.//ФТТ. 1992. Т.24. №1. С.155–158.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ ПРОВОЛОКИ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ДЕФОРМАЦИОННОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИИ

Гулин А.Е.

Россия, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, walter\_chel@mail.ru

Внедрение существующих методов деформационного наноструктурирования в действующие технологические процессы производства металлоизделий во многом сдерживается их низкой технологичностью и рядом технических проблем, связанных с невозможностью их реализации на действующем промышленном оборудовании. Исследование структуры и свойств высокоуглеродистой проволоки после непрерывного деформационного наноструктурирования показало, что использование знакопеременной деформации приводит к измельчению структурных составляющих и повышению

прочностных и пластических свойств проволоки, а использование инструмента, применяемого на различных операциях метизного передела, позволяет судить о возможности внедрения разработанного метода деформационного наноструктурирования в действующие промышленные технологии производства проволоки. Особенностью разработанного метода является последовательное деформационное воздействие на проволоку волочением и кручением. Причем в ходе кручения проволока подвергается также деформации изгибом [1 - 3]. На разработанный метод подана заявка на изобретение. Получена приоритетная справка.

Был проведен комплекс исследований по изучению влияния степени деформации кручением на изменение структуры и свойств высокоуглеродистой проволоки из стали марки 75 диаметром 3,05 мм со структурой пластинчатого перлита в исходном состоянии. Исходная структура является характерной для данной марки стали и представляет перлитные колонии, в которых цементитные пластины имеют одинаковую направленность в области одного зерна. Структура характерна для процесса волочения. При деформировании проволоки кручением в объеме проволоки начинают появляться зерна с явными следами деформации после кручения. Начинается процесс дробления цементитных пластин. Границы зерен сильно изогнуты и деформированы. При увеличении степени деформации кручением происходит образование полос сброса, деформация и разрушение цементитных пластин. Происходит дальнейшая деформация и дробление цементитных пластин. Направление цементитных пластин сильно изогнуто. Происходит дробление перлитных колоний. Следует отметить, что структура однородная по всему сечению проволоки, без видимых нарушений сплошности и пор. Чем больше деформация кручением, тем круглее и менее вытянуты зерна. Это свидетельствует о сохранении высокого ресурса пластичности проволоки при данном методе деформационного воздействия (рисунок 1).



Рисунок 1. Микроструктура стали марки 75 при различной степени деформации кручением в ходе совмещенного процесса деформационного наноструктурирования

В ходе проведения механических испытаний установлено, что проволока из высокоуглеродистой стали марки 75 обладает высокими значениями прочностных свойств при сохранении достаточно высокого уровня пластических свойств (рисунок 2). Однако зависимость механических свойств от степени деформации кручением имеет циклический характер. По всей вероятности это можно объяснить циклическим характером деформационного воздействия в ходе разработанного процесса деформационного наноструктурирования.

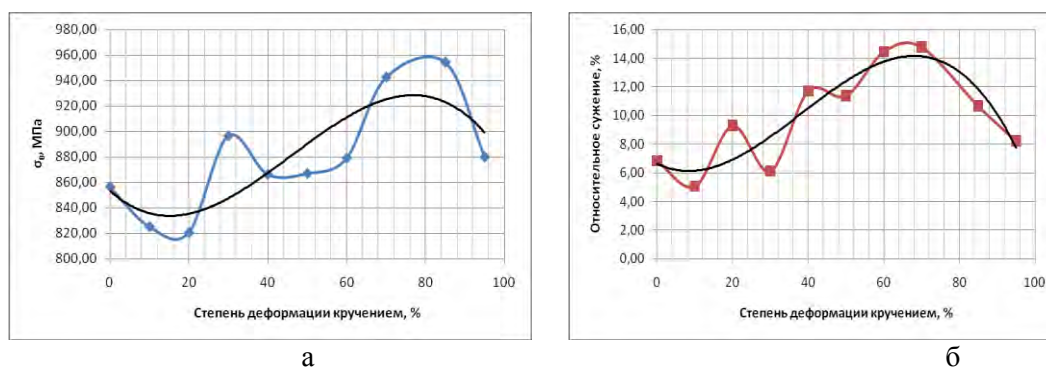


Рисунок 2. Влияние степени деформации кручением на механические свойства высокоуглеродистой проволоки в процессе деформационного наноструктурирования:  
 а – влияние степени деформации кручением на предел прочности при растяжении;  
 б - влияние степени деформации кручением на относительное сужение



Как видно из рисунка 2, при небольших степенях деформации кручением происходит разупрочнение материала и снижение уровня пластических свойств. При увеличении степени деформации кручением значения прочностных и пластических свойств увеличиваются. При этом наибольшие значения прочностных и пластических свойств проволоки наблюдаются при степени деформации кручением 60 – 80%. Достигнутый уровень механических свойств позволяет судить о перспективности применения данного метода деформационного наноструктурирования вместо промежуточных отжигов, которые являются обязательной операцией технологического процесса производства проволоки.

Полученные результаты могут быть полезны при назначении технологических режимов производства проволоки из высокоуглеродистой стали.

**Выражение благодарности.** Автор выражает благодарность научному руководителю кандидату технических наук, доценту кафедры машиностроительных и металлургических технологий Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова Поляковой Марине Андреевне.

#### Библиографический список

1. Полякова М.А., Голубчик Э.М., Гулин А.Е. Возможности совмещения технологических операций метизного передела для конструирования непрерывных процессов наноструктурирования проволоки / Четвертый международный промышленный форум «Реконструкция промышленных предприятий – прорывные технологии в металлургии и машиностроении»: сб. докл. конф. «Инновационные технологии в обеспечении качества, энергоэффективности и экологической безопасности. Повышение конкурентоспособности металлургических и машиностроительных предприятий в современных условиях». Челябинск, 12 – 15 апреля 2011. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова. С. 47 – 49.

2. Гулин А.Е. Проектирование метода деформационного наноструктурирования проволоки / VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. С. 651 – 653.

3. Гулин А.Е., Никитенко О.А., Полякова М.А. Влияние знакопеременной деформации на микроструктуру и механические свойства проволоки / Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов: материалы XXI Уральской школы металловедов-термистов. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова. 2011. С. 242 – 243.

## ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Nb-Al И Cu-Al ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Денисов К.И.

*Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томский государственный университет, denisov\_ki@mail.ru*

Одним из основных достоинств механической активации (МА) порошков металлов в шаровых мельницах является возможность глубокого перемешивания компонентов исходной смеси, в том числе несмешиваемых систем [1]. Кроме того, МА, являясь методом деформационной обработки, позволяет достигать больших степеней деформации, что часто сопровождается формированием в материалах субмикроструктурных состояний. Создание из полученных методом МА прекурсоров компактов с сохранением высокодефектных субмикроструктурных состояний, возможно при использовании метода кручения под высоким квазигидростатическим давлением при комнатной температуре. Таким образом, подавляя дислокационную и диффузионную активность, достигаются условия экстремального деформационного воздействия.

В настоящей работе использовались порошки Nb (99,98%), Cu (ПМС-1, 99,5%) и Al (ПА-4, >98%). Смеси порошков Cu+Al и Nb+Al, взятых в эквимолярной пропорции, были подвергнуты механической активации в планетарной шаровой мельнице АГО-2 продолжительностью от 0,5 до 6 минут. При обработке использовалась стальная оснастка, атмосфера Ar, центробежное ускорение шаров составляло 400 м/с<sup>2</sup>. Дальнейшая обработка осуществлялась кручением под давлением 7 ГПа при комнатной температуре. Структурные исследования порошков и компактов проведены методами рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Особенности

упрочнения материалов изучены путем измерения параметров микротвердости образцов как после МА, так и после консолидации кручением под давлением.

Установлено, что после 2-3 минут МА исходные порошинки спрессовываются в слоистые конгломераты пластинчатой формы с размерами до сотен микрон. В то же время, наблюдаются фракции мелких порошинок с размерами от сотен нанометров до нескольких микрометров. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, увеличение продолжительности МА способствует уменьшению размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и росту микроискажений ( $\Delta d/d$ ) кристаллической решетки (табл. 1). Кроме того, наблюдается изменение фазового состава смесей: активируются процессы синтеза интерметаллических фаз, идентифицированных как  $Nb_2Al$  в  $Nb+Al$  и  $Cu_{3,4}Al_2$  в  $Cu+Al$ , после 1 и 1,5 минут МА соответственно.

Исследования показали, что в порошинках формируются высокодефектные субмикро- и наноструктурные состояния со сложным характером электронномикроскопического контраста. Как показано в [2, 3], для определения параметров подобных состояний требуется применение специальной методики темнопольного анализа дискретных и непрерывных разориентировок.

В работе [2] представлены результаты анализа разориентировок в порошке  $Nb+Al$  после 5 минут МА. Обнаружено формирование двухуровневых структурных состояний – нанозерен размерами от 50 до 100 нм, содержащих субзерна размерами около 20 и менее нанометров с малоугловыми границами разориентации и высокой упругой кривизной кристаллической решетки.

Таблица 1. Размер ОКР ( $L$ ), величина микроискажений решетки ( $\Delta d/d$ ) и микротвердость по Виккерсу ( $H_v$ ) механокомпозитов  $Cu+Al$  и  $Nb+Al$  после различной продолжительности МА.

$T$ активации, мин.			0,5	1	1,5	2	3	4	5	6
Cu+Al	$L$ , нм	Cu	227	179	132	122	121	80	67	
		Al	317	256	223	174	140	115	61	
	$\Delta d/d$ , %	Cu	0,15	0,16	0,30	0,22	0,39	0,43	0,61	
		Al	0,07	0,09	0,09	0,08	0,08	0,36	0,75	
	$H_v$ , ГПа			0,65	0,66	0,73	0,92	3,09	3,41	4,66
Nb+Al	$L$ , нм	Nb		64			25	22	16,6	8
		Al		>1000			500	>500	100	91
	$\Delta d/d$ , %	Nb		0,021			0,11	0,22	0,41	0,62
		Al		<0,01			0,02	<0,01	0,09	0,63
	$H_v$ , ГПа				1,1		2,7	3,2	4,6	4,8

При этом в зернах Nb размеры большинства субзерен не превышают 10 нм при кривизне решетки  $\chi_{ij} \approx (100-200)$  град/мкм., в то время как в Al размер субзерен в основном составляет от 20 до 30 нм при кривизне кристаллической решетки  $\chi_{ij} \approx (10-40)$  град/мкм.

Исследование компактированных механокомпозитов показало, что в сечении, перпендикулярном плоскости кручения, формируется полосовая структура с чередованием слоев Al и Nb (Cu) (рис. 1), подобно структуре наноламинатов, полученных вакуумной прокаткой [4]. Слои расположены преимущественно параллельно плоскости кручения, что связано с анизотропией действующих при деформации напряжений. Различия микроструктуры изученных композитов заключаются, во-первых, в ширине полос (30-300 нм в  $Cu+Al$  и 5-50 нм в  $Nb+Al$ ). Во-вторых, для  $Nb+Al$  свойственно формирование более дефектного структурного состояния, характеризуемого высокой плотностью участков с кривизной кристаллической решетки: до 200 град/мкм в зернах Nb и до 50 град/мкм в зернах Al, что согласуется с результатами структурной аттестации непосредственно после МА [2]. Следует отметить, что в механокомпозите  $Cu+Al$  встречаются практически бездефектные зерна и субзерна Cu и Al, что, по нашему мнению, является следствием протекания процессов типа динамической рекристаллизации.

Как видно из табл. 1, микротвердость механокомпозитов с увеличением продолжительности МА возрастает в несколько раз, что, по нашему мнению, связано как с уменьшением размеров структурных элементов, так и с изменением фазового состава. Измерение микротвердости компактированных образцов показало, что ее значения возрастают с увеличением расстояния до оси кручения, что соответствует росту степени деформации. Максимальные значения микротвердости, полученные в  $Cu+Al$ , составляют 4-5 ГПа, в  $Nb+Al$  они достигают 5-6 ГПа. Обнаруженные отличия структуры и

свойств механокомпозитов Nb+Al и Cu+Al, на наш взгляд, связаны с различием в исходных прочностных свойствах и релаксационной способности Nb и Cu.

Таким образом, в процессе МА в исследуемых материалах формируются высокодефектные субмикро- и наноструктурные состояния, которые при кручении под давлением трансформируются в структуры полосового типа. При этом механокомпозит Nb+Al отличается меньшим размером полос и большей степенью дефектности субструктуры. Микротвердость материалов зависит как от продолжительности предварительной МА, так и от степени деформации при кручении под давлением.

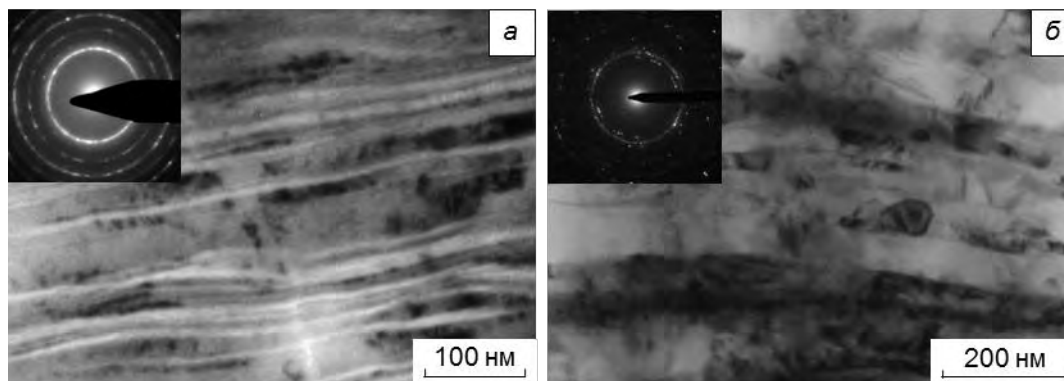


Рис.1. а) Nb+Al после 3 минут МА и 1 оборота кручения под давлением; б) Cu+Al после 3 минут МА и 2 оборотов кручения

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Дитенбергу И.А., д.ф.-м.н. Тюменцеву А.Н., д.т.н. Корзникову А.В., д.х.н. Корчагину М.А.

Работа выполнена с использованием оборудования ТМЦКП ТГУ при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-85.2011.8) и междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 72.

#### Литература

1. Suryanarayana С. // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46. – № 1-2. – Р. 1-184.
2. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Денисов К.И., Корчагин М.А.// Физическая мезомеханика. – 2011. – №. 6. – С. 53-62.
3. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 9. – С. 26-36.
4. Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Кардашев Б.К. и др. // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – №3. – С. 88-94.

### **ЭВОЛЮЦИЯ РАЗОРИЕНТИРОВОК ГРАНИЦ (СУБ)ЗЕРЕН ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ X20N80 В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

**Дудова Н.Р.**

*Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, dudova@bsu.edu.ru*

В широко исследуемых в настоящее время нанокристаллических (НК) металлических материалах, получаемых методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1], большое значение приобретает зернограничный дизайн. Пристальное внимание к зернограничному дизайну обусловлено зависимостью механических и физических свойств не только от размера зерен, но и от типа сформированных границ зерен, которые характеризуются как малоугловые или большеугловые, произвольные, специальные или двойниковые. В НК материалах доля границ зерен существенно выше, чем в крупнозернистых материалах, что обуславливает определяющую роль границ зерен во многих процессах [2]. Управление спектром границ зерен в НК материалах является одним из ключей в решении проблем термической стабильности и проявлении сверхпластичности НК материалов [3].

Необходимым инструментом в проведении зернограничного дизайна является знание карт зернограничных ансамблей в материале. В настоящее время широко используется метод анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов, проводимый с помощью растрового электронного микроскопа [4]. Он успешно используется для крупнозернистых и ультрамелкозернистых материалов, однако не применим к изучению НК материалов, что связано и с малым размером зерен (100 нм и менее) и с высоким уровнем внутренних напряжений в нанокристаллах, сформированных методами

ИПД. Для НК материалов может применяться дифракционный метод с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), использующий кикучи-линии [5], но им из-за большой трудоемкости пользуются редко и получают очень небольшой объем данных. Изучение НК материалов, в основном, ограничивается микроструктурными описаниями и качественным анализом дифракционных картин. Такая оценка не позволяет получать данные о типе границ зерен и не позволяет проследить механизм зарождения субграниц деформационного происхождения.

В данной работе проводилось изучение зернограницных ансамблей в процессе формирования НК структуры в никелевом сплаве методом анализа кикучи-линий с помощью ПЭМ. Исследовалось влияние степени ИПД кручением под высоким давлением на структуру и спектр разориентировок границ (суб)зерен в никелевом сплаве X20H80 с исходной крупнозернистой структурой (100 мкм). Для каждой степени деформации анализировалось не менее 80 границ.

Анализ экспериментальных результатов показал, что в процессе ИПД кручением под высоким давлением эволюция микроструктуры сплава X20H80 типична для материалов с низкой энергией дефекта упаковки, и в зависимости от степени деформации формируются три различных вида структур, характеризующихся различными спектрами границ.

На начальной стадии деформации до  $\varepsilon \leq 2$  развивается ламеллярная структура (рис. 1а), субзерна которой разделены тремя характерными видами границ: малоугловыми границами (МУГ), когерентными двойниковыми границами  $\Sigma 3$  с разориентировкой  $\sim 60^\circ$ , а также границами, близкими к специальным границам  $\Sigma 5$  с разориентировкой  $\sim 36.87^\circ$  вдоль направления  $\langle 001 \rangle$  (рис. 1б). Толщина двойниковых границ варьируется от 50 до 500 нм. Высокоугловые границы (ВУГ) общего типа составляют минимальную долю всех границ. Таким образом, ламеллярная субструктура является результатом развития нанодвойникования и выстраивания границ деформационного происхождения и исходных ВУГ вдоль направления пластического течения.

В интервале степеней деформации  $2 < \varepsilon \leq 4$  ламеллярная структура преобразуется в более однородную зеренную (рис. 1в) благодаря формированию поперечных ВУГ деформационного происхождения. Эти границы образуются из дислокационных границ за счет увеличения угла разориентировки в результате захвата скользящих дислокаций, о чем свидетельствуют уменьшение доли двойниковых границ и МУГ (рис. 1г), а также появление двух отчетливых пиков, соответствующих ВУГ общего типа с углами разориентировки около  $20^\circ$  и  $45^\circ$ .

Однородная НК структура со средним размером зерен 50 нм формируется после ИПД до высокой степени  $\sim 6.5$  (рис. 1д). Нанокристаллиты равноосной формы ограничены преимущественно ВУГ. Низкая доля МУГ и два пика, соответствующих ВУГ общего типа с углом разориентировки около  $17.5^\circ$  и  $42.5^\circ$  (рис. 1е), являются типичными признаками спектра разориентировок границ зерен в НК структуре сплава X20H80, сформированной методом ИПД. Все ВУГ деформационного происхождения являются неравновесными в результате высокой плотности внесенных дислокаций.

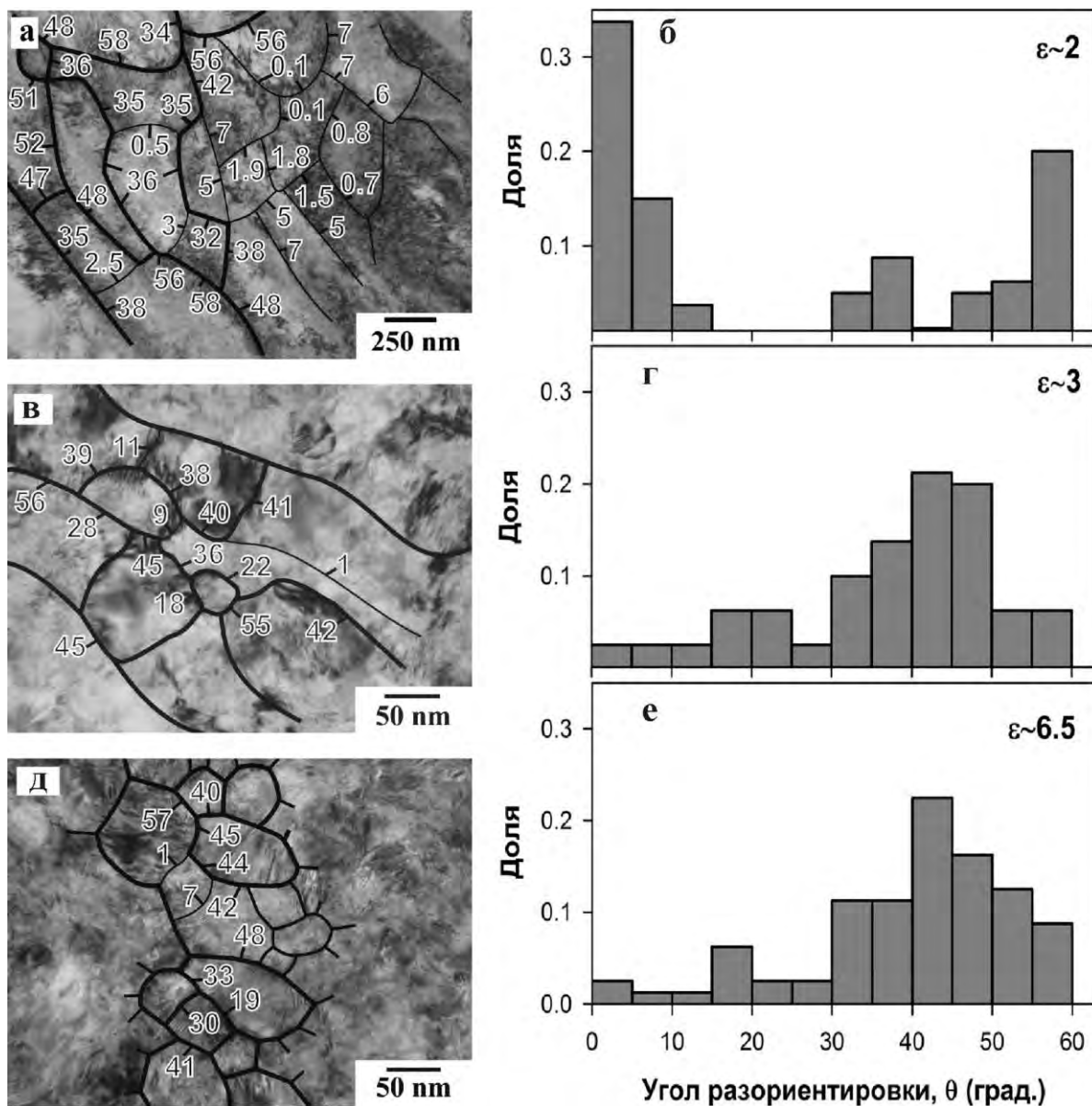


Рисунок 1 – Микроструктура сплава X20H80 после различных степеней ИПД с указанием разориентировок границ (суб)зерен и гистограммы распределения границ зерен по углу разориентировок:  $\varepsilon \sim 2$  (а, б);  $\varepsilon \sim 3$  (в, г) и  $\varepsilon \sim 6.5$  (д, е)

#### Литература

1. Valiev R.Z., Langdon T.G. Prog. Mater. Sci., 2006, V. 51, p. 881-981.
2. McFadden S.X., Mishra R.S., Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Mukherjee A.K. Nature, 1999, V. 398(6729), p. 684-686.
3. Жилиев А.П., Пшеничнюк А.И.. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. – М.: Физмалит, 2008. – 320 с.
4. Dingley D.J., Field D.P. Mat. Sci. and Technology, 1996, V. 12, p. 1-9.
5. Ball C.J. Phil. Mag. A., 1981, V. 44, p. 1307-1317.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Кайбышеву Р.О.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (г/к № 16.740.11.0323).

## КОВКА СЛИТКОВ ПРОТЯЖКОЙ С ИНТЕНСИВНЫМИ СДВИГАМИ

Жбанков Я.Г.

Украина, Донбасская государственная машиностроительная академия, yzhbankov@gmail.com

В технологическом процессе изготовления крупногабаритных деталей ответственного назначения ковка имеет важное значение и одной из основных ее задач является преобразование литой структуры слитка в деформированную, устранение некоторых дефектов присущих литой структуре. Эффективность проработки литой структуры слитка зависит от режима ковки. Наиболее эффективным режимом будет тот, который обеспечит большую величину и равномерность распределение сдвиговых деформаций [1, 2].

К способам обеспечивающим интенсивные сдвиговые деформации в заготовке при ее ковке можно отнести протяжку в бойках с дополнительным продольным смещением (рис. 1 а) предложенная В.М. Сегалом и Д.А. Павликом [3]. Изготовление инструмента такой конструкции потребует больших материальных затрат и реализация на практике такой схемы ковки весьма затруднительно. А.В. Котелкин и В.А. Петров предложили комбинированные бойки асимметричной формы, которая обеспечивает при протяжке управляемое вытеснение металла (рис. 1 б) [4]. Нижний боек имеет несимметричный вырез, а верхний боек скошен, такая конструкция бойков позволит достичь интенсивных сдвигов в заготовке при использовании инструмента относительно простой конструкции. Охрименко Я.М., и др. предложили использовать вырезные бойки с несимметричным вырезом (рис. 1 в) [5] данная схема в сравнении с предыдущей обеспечит кроме дополнительных сдвигов в заготовке более жесткую схему напряженного состояния, что будет способствовать заживлению внутренних дефектов литой заготовки. Кроме того Я.М. Охрименко и В.А. Тюриным предложены бойки, обеспечивающие при протяжке скручивание заготовки (рис. 1 г, д) [6-8]. Скручивание происходит за счет наличия в бойках двух скрещивающихся поверхностей.

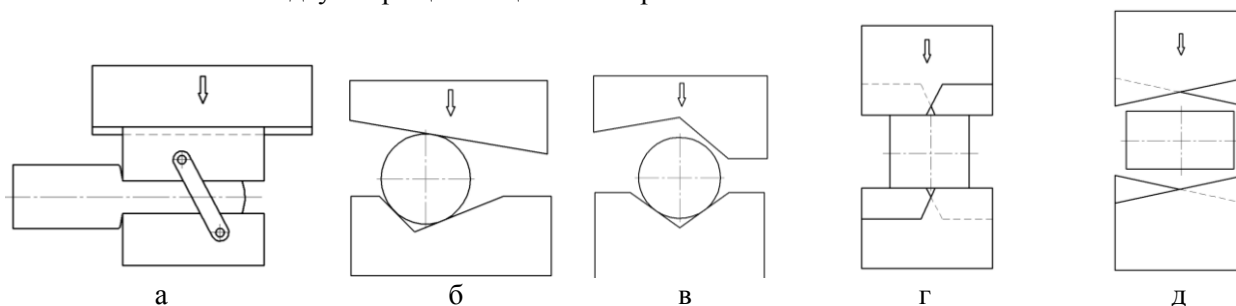


Рис. 1. Схемы, обеспечивающие дополнительный макросдвиг в заготовке при протяжке

Исследование способов протяжки обеспечивающих интенсивные сдвиговые деформации в заготовке и способствующих проработке литой структуры заготовки является актуальным.

Методом конечных элементов проведено моделирование процесса обжатия цилиндрической заготовки диаметром  $D=1000$  мм из стали 35. Исходная температура заготовки  $1100$  °С. Обжатие проводилось вырезными бойками с асимметричным вырезом (рис. 2). Рассматривалось три схемы расположения выреза в бойках: с положительным зазором между центрами выреза бойков (рис. 2 а), без зазора, когда центры углов в бойках находятся на вертикальной линии (рис. 2 б) и с отрицательным зазором между центрами углов (рис. 2 в). Ширина бойка 1000 мм (относительная подача равна 1), температура бойков задавалась равной  $20$  °С, коэффициент трения по закону Зибеля равный 0,35, коэффициент теплоотдачи равен  $5 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{°С}$ , скорость деформирования  $15 \text{ мм/с}$ .

Заготовку обжимали на 30%, т.е. ход бойка равен 300 мм. Результатами моделирования являются полученные сечения заготовки по ходу обжатия и поля распределения сдвиговых деформаций по поперечному сечению заготовки при обжатии.

В виду сложности визуального определения схемы ковки обеспечивающей в заготовке наибольший уровень сдвиговых деформаций, определялась средневзвешенная сдвиговая деформация в сечении заготовки по следующей формуле:

$$\langle \gamma_{xy} \rangle = \frac{\sum (\gamma_{xy_i} \cdot F_i)}{\sum (F_i)},$$

где  $|\gamma_{xy_i}|$  - величина сдвиговой деформации  $i$ -ой области заготовки по модулю,  $F_i$  - площадь области заготовки с величиной сдвиговых деформаций  $\gamma_{xy_i}$ .

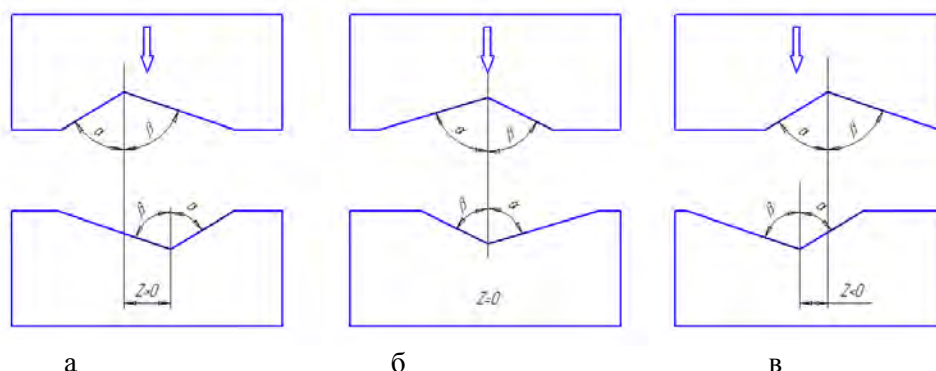


Рис. 2. Общий вид вырезных бойков с положительным зазором между центрами углов выреза (а), нулевым (б) и отрицательным

За основу был взят вырезной боек с углом выреза  $2 \cdot \alpha = 120^\circ$  и исследовали влияние величины раскрытия угла выреза в бойке на напряженно-деформированное состояние заготовки при обжати. Угол  $\alpha$  фиксировался и принимался равным  $60^\circ$ , угол  $\beta$  принимался при моделировании равным  $65^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $85^\circ$ .

Зазор между центрами углов вырезных бойков составлял 215 и 315 мм (0.215 и 0.315 от диаметра заготовки).

Установлено, что увеличение угла выреза  $\beta$  от 65 до 85 градусов приводит к увеличению средних сдвиговых деформаций в заготовке от 0.11 до 0.29 при обжати на 30%. Уков при одинаковом обжати заготовки бойками с углом  $\beta = 65^\circ$  составил 1.21, а при  $\beta = 85^\circ$  он составил 1.11. Это говорит о том, что продольное течение металла уменьшилось при обжати заготовки, а ее деформирование происходило в основном за счет сдвига одной части заготовки относительно другой в поперечном сечении, что способствует преобразованию литой структуры металла в деформированную без достижения больших уков.

Установлено, что зазор между центрами углов выреза верхнего и нижнего бойков должен быть близкий к нулю для обеспечения больших сдвиговых деформаций.

Результаты исследования напряженного состояния при ковке в рассматриваемом инструменте позволяют сделать вывод о его благоприятной схеме с точки зрения величины пластической деформации металла в центре заготовки.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность и признательность научному руководителю проф., д.т.н. Алиеву И.С.

#### Литература

1. Охрименко Я.М. Исследование процессаковки с дополнительным сдвигом в продольной плоскости заготовки / Я.М. Охрименко, В.А. Тюрин, А.Ф. Бурко // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 1975, №3 – С. 99-101.
2. Залесский В.И. Исследование процессаковки с дополнительным сдвигом в поперечной плоскости / В.И. Залесский, В.А. Тюрин, М.С. Экарев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 1976, №2 – С. 96-97.
3. Тюрин В.А. Инновационные технологииковки / В.А. Тюрин // Кузнечно-штамповочное производство, 2006, №5 – С. 27-29.
4. Сегал В.М. Технологические особенностиковки-протяжки с продольным сдвигом бойков / В.М. Сегал, В.И. Резников, Д.А. Павлик // Кузнечно-штамповочное производство, 1980, №1 – С. 8-10.
5. Тюрин В.А. Инновационные технологииковки с применением макросдвигов / В.А. Тюрин // Кузнечно-штамповочное производство, 2007, №11 – С. 15-20.
6. Комбинированные бойки: А.с. 774756 СССР, МКИ В 21 J 13/22. / А.В. Котелкин, В.А. Петров (СССР). - № 2715513; Заявлено 23.01.79; Оpubл. 30.10.80, Бюл. №40.



7. Кузнечный инструмент: А.с. 442878 СССР, МКИ В 21 J 13/02. / Я.М. Охрименко, В.А. Тюрин, С.Д. Баранов (СССР). - № 1623639; Заявлено 01.03.71; Опубл. 15.09.74, Бюл. №34.

8. Охрименко Я.М. Повышение эффективности и качества работы в кузнечном производстве / Я.М. Охрименко // Кузнечно-штамповочное производство, 1977, №8 – С. 2-7.

## **МОДЕЛЬ УСТАНОВКИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА СТАНЕ 5000**

**Зинягин А.Г.**

*Россия, ОАО «Выксунский металлургический завод», ltd.m400@gmail.com*

Давно не секрет, что при производстве листа, соответствующего мировым стандартам по своим свойствам, значительную роль играет режим охлаждения. На стане 5000 в г. Выкса установлена новая система ламинарного охлаждения, не имеющая аналогов в мире. В связи с этим, была необходимость в разработке модели данной установки.

Разработанная модель позволяет определять режим охлаждения листов по заданным скоростям охлаждения, скорости транспортировки и начальной температуре охлаждения. Учтена возможность включения коллекторов через один, учтено влияние "паразитной" воды, излучения, охлаждения на воздухе.

Модель адаптировалась по показаниям пирометров перед входом в установку, после выхода из установки и на расстоянии 20 м от выхода из установки. Адаптация проводилась при различных расходах в коллекторах установки.

Модель позволяет учитывать все основные технологические параметры, как то:

- Различные расходы во всех коллекторах как снизу, так и сверху
- Скорость транспортировки листа
- Влияние паразитной воды
- Температуры воды\воздуха
- Различные марки стали
- Изменение теплоемкости в результате фазового превращения
- Любая толщина листа
- Возможность задания неравномерного распределения температуры по сечению

Результаты работы модели сравнивались с реальными данными. На более, чем 170 листах различной толщины и марки стали, погрешность результата работы модели не превышала 7 градусов.

Благодарность: д.т.н., проф. Никитину Г.С., МГТУ им. Н.Э.Баумана.

## **РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СОРТОВЫХ ПРОФИЛЕЙ**

**Иванов Д.М.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, dm.m.ivanov@gmail.com*

Для поддержания исправного состояния железнодорожных путей, рельсы периодически подвергаются замене на новые. При этом выработавшие свой эксплуатационный ресурс рельсы используются в дальнейшем в качестве сырья для металлургического передела. Переплав в электродуговых печах на данный момент является наиболее распространенным способом утилизации изношенных рельсов, при этом его использование требует больших ресурсозатрат.

Альтернативным методом использования бывших в употреблении рельсов является их переработка с помощью прокатки с целью получения пользующихся большим спросом сортовых профилей.

Прокатка бывших в употреблении рельсов впервые была проведена в середине XIX века в США, затем подобная технология была реализована в 70-х годах XX века во Франции. Были опробованы различные технологические схемы с целью получения заготовки для производства пружинной проволоки, рудничных рельсов, фасонных профилей. Однако широкого применения данные технологии не получили из-за отсутствия научно-обоснованных калибровок и низкого качества получаемой металлопродукции.

Тем менее, в российских условиях перекавка рельсов является весьма выгодной альтернативой их переплавки. Экономический эффект от внедрения данной технологии будет достигнут за счет исключения сталеплавильного передела и повышения экологической безопасности.

Железнодорожные рельсы, изготавливаемые из марганцовистой стали, могут быть разделены в частности на профили, близкие к полосульбовым и тавровым профилям.

Для исследования возможности получения полосульбового и таврового профилей из рельсов была проведена работа по исследованию формоизменения металла в калибрах, выбору технологической схемы процесса прокатки с разделением, режимов нагрева. Исследование осуществляли в процессе моделирования при помощи программного комплекса, основанного на методе конечных элементов. Была создана трехмерная модель рельса и валков с рассчитанной калибровкой, заданы скорость движения валков, межвалковое расстояние, температурный режим деформации.

Исследованиями установлено, что продольное деление рельса целесообразно осуществлять за два прохода на две части с небольшим обжатием профиля в области головки и подошвы (Рис.) Для исключения искривлений необходимо соблюдение равенства вытяжек по сечению каждого профиля.

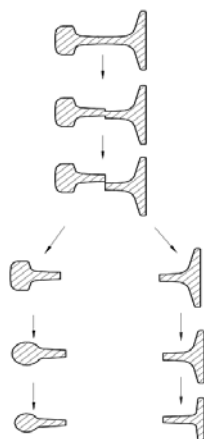


Рис. Схема перекавки бывших в употреблении рельсов

Было проанализировано напряженно-деформированное состояние металла в зонах очагов деформации, которое показало, что калибровка валков требует дополнительных расчетов в виду потенциально высокого износа калибров, а также в виду сложностей с самим разделением, связанным с образованием заусенцев по месту перемычки между двумя частями профиля.

В настоящее время проведены расчеты уточненной калибровки валков, свободной от указанных недостатков. В качестве сечений, которые получают при перекавке, были выбраны полосульбовый профиль для шейки и головки рельса и тавровый профиль для шейки и подошвы рельса. Установлено, что прокатка при вытяжке  $\lambda \geq (2\div 3)$  позволит «залечить» зародышевые и усталостные трещины, появившиеся в рельсе при его эксплуатации. Полученная в результате моделирования система калибров с разделением рельса в валках способна обеспечить получение проката требуемой геометрии и механических свойств.

Выражению благодарность своему научному руководителю д.т.н. Трайно А.И.

## **ВЕРОЯТНОСТЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПЛЕН НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБ**

**Каримов Э. Ф.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»,  
GolubchikRM@mpei.ru*

Одной из важнейших проблем в производстве бесшовных горячекатаных труб является возникновение плен на внешней поверхности гильз при прошивке. Эти дефекты, оказывая влияние на количество брака и труб второго сорта, существенно ухудшают экономические показатели трубного производства.

Проведены расчеты, направленные на создание таких условий прошивки на прошивном стане, при которых снижаются напряжения в прошиваемой заготовке, в результате чего снижается количество плен на внешней поверхности гильзы при равном качестве исходных заготовок. Не всякие дефекты исходных заготовок, особенно продольные трещины, проявляются на поверхности гильзы как плена. Предположено, что при благоприятных условиях прокатки исходные дефекты определенной предельной глубины в процессе деформации раскатываются. Дефекты исходных заготовок, в которых результирующие напряжения не превосходят напряжений деформации материала, не становятся пленой на внешней поверхности полый гильзы, а постепенно свариваются при деформации.

Анализ упрощенной схемы деформации металла при прошивке [1-5] позволил разработать методику расчета результирующих напряжений в очаге деформации в зависимости от параметров прошивки. Методика дает возможность проектирования технологии прошивки при низких значениях напряжений в металле, что увеличивает количество годных труб.

Приведены результаты опытного исследования условий возникновения плены на внешней поверхности гильз на прошивном стане. Описаны условия возникновения дефектов на гильзах. Разрушение металла при деформации происходит, если результирующее напряжение в данном сечении превысит прочность материала. При этом же условия возможно возникновение плен на поверхности гильзы при прошивке.

Указана возможность снижения условных результирующих напряжений при прошивке с помощью метода расчета по выведенным формулам. Способ определения условий деформации по описанной методике позволяет найти критерии для сравнения различных условий прошивки и предложить такую технологию и параметры настройки прошивного стана, в которой будут созданы надежные предпосылки для уменьшения числа дефектов на внешней поверхности гильз и повышения выхода годных труб.

Проведена проверка результатов теоретического анализа в производственных условиях. Создание условий прошивки на основе полученных выражений, приводит к снижению напряжений в металле. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению количества гильз и готовых труб с пленой на внешней поверхности и увеличивает производительность.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке тезисов доклада, научному руководителю доценту кандидату технических наук Меркулову Д. В.

#### Литература

1. Dostál, P. Vyhodnocení zkušebního válcování na st 140. 1965.
2. Dostál, P. Vyhodnocení zkušebního válcování závislosti materiálových vadů na ruzném způsobu serizení děrovací stolice. 1969.
3. Informace RVHP. Zlepšení jakosti výroby z uhlíkových ocelí na sochorové trait 3. 1974.
4. Počta, B. Základy teorie tváření kovů. 1966.
5. Gocal, J. – Bayer, J. Způsob děrování předvalků trub. 1968. Patent ČSSR č. 129236.

## **ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ МНЛЗ И КАЧЕСТВО НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ ЗАГОТОВКИ**

**Кацибан В.А.**

*РФ, ОАО «АХК ВНИИМЕТМАШ имени академика Целикова», V.Katsiban@yandex.ru*

Технология изготовления непрерывнолитой заготовки есть результат взаимодействия в едином процессе МНЛЗ заливочных устройств, кристаллизатора, зоны вторичного охлаждения и устройств для постоянного вытягивания слитков из зоны вторичного охлаждения.

Качество слитка и безаварийность работы МНЛЗ в значительной мере зависят от соотношения скоростей кристаллизатора и слитка. Главным критерием стабильности процесса литья является продолжительность времени опережения, когда кристаллизатор во время качания при ходе вниз в течении определенного времени опережает вытягиваемый слиток. Особое значение соблюдение закона качания приобретает при высокоскоростной непрерывной разливке.

Наибольшее влияние на время опережения оказывает наличие зазоров в шарнирах механизма качания, затравке и элементах трансмиссий.

В работе описано и графически проиллюстрировано влияние технологических зазоров всей технологической линии МНЛЗ на время опережения. Для большей наглядности результаты представлены для нескольких комбинаций начальных параметров.

Образование зазоров в шарнирах МКК и затравки, а также в трансмиссиях приводов МКК и ТПУ является основной причиной нарушения требуемых режимов взаимодействия кристаллизатора с формирующимся слитком, приводящей к дефектам заготовки и прорывам. Описанные явления ограничивали скорость литья и производительность МНЛЗ, сокращали межремонтные периоды и увеличивали расходы на ремонты. Стремление повысить производительность МНЛЗ приводит к необходимости изысканий решений, исключающих приведенные конструктивные недостатки существующих узлов МНЛЗ.

Научный руководитель работы - Смоляков А.С.

## **МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАГНИЯ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

**Клюкин И.В.**

*Россия, Институт физики металлов УрО РАН, klyukin88@mail.ru*

Известно, что уровень механических свойств металлов и сплавов напрямую зависит от степени дисперсности их структуры. Для существенного повышения функциональных свойств материалов требуется значительная фрагментация структурных элементов (вплоть до наноуровня), для чего используются различные способы интенсивного воздействия. Однако, большинство из таких методик применимо лишь к тонким фольгам, а наноструктурирование массивных материалов, как правило, связывают с равноканально-угловым прессованием (РКУП).

Основная цель проделанной работы заключалась в использовании возможности существенного измельчения зеренной структуры путем сильной пластической деформации. Для наших экспериментов были выбраны массивные образцы магния. Магний обладает уникально малой плотностью и повышенной удельной прочностью. Именно поэтому в современном мире сплавы на основе магния все более широко используются в качестве конструкционного материала. Изделия из этого материала применяются в таких отраслях промышленности как авиационная, ракетно-космическая, автомобильная и т.д.

В качестве методик интенсивных внешних воздействий были использованы: осадка в металлических обоймах, канальное угловое прессование и гидроэкструзия. Как правило, пластичность чистого магния при комнатной температуре не превышает 8 %, в связи с чем его формоизменение проводят при температурах выше 250 °С, что обусловлено необходимостью активации дополнительных систем скольжения.

В данной работе были проведены эксперименты по осадке в металлических обоймах массивных магниевых образцов. Фактически, это исследование являлось продолжением работ, проведенных в Институте металлургии РАН член-корр. РАН И.М. Павловым, М.В. Растегаевым и Л.Н. Могучим по изучению возможности повышения пластичности магния при деформировании в условиях всестороннего сжатия. Осадка в обоймах позволяет увеличить однородность распределения деформаций при осадке и создать высокие сжимающие напряжения во всех участках заготовки.

На первом этапе исследования образцы деформировались без применения обоймы методом свободной осадки. В ходе экспериментов при комнатной температуре образец разрушался при степени деформации 5-7 %, что практически совпадает с литературными данными. Использование медной обоймы снизило вероятность возникновения трещин в процессе осадки образцов при комнатной температуре, в результате чего удалось деформировать образцы на 60÷70 % без видимых разрушений. Микроструктура магния в исходном состоянии состоит из зерен размером около 3 мкм, после осадки в обоймах средний размер зерна уменьшился до 10 мкм.

В качестве второй методики интенсивной пластической деформации (ИПД) образцов из магния применялся разработанный нами вариант канального углового прессования. С помощью этой технологии была получена магниевая лента толщиной около 1 мм. Средний размер зерна в такой ленте 4 мкм. В ходе экспериментов было обнаружено, что лента может быть продеформирована при комнатной температуре на очень высокие степени, без промежуточных отжигов. В результате была получена фольга толщиной 35 мкм, с размером зерна 1÷2 мкм. Наноиндентирование показало, что микротвердость фольги составляет 490 МПа, модуль Юнга магния в данном структурном состоянии:  $E=45$  ГПа.

Еще одной методикой деформации, использованной в данной работе, являлась гидроэкструзия. Как и две предыдущие применяемые нами методики, гидроэкструзия позволяет создать значительные

сжимающие напряжения, равномерно распределенные по всему объему деформируемого образца. При помощи гидроэкструзии из образцов цилиндрической формы диаметром 18 мм были получены магниевые стрежни различных диаметров (вплоть до 1,95 мм). Максимально достигнутая степень деформации образцов составляла 98,8 %. После интенсивного воздействия на магний методом гидроэкструзии в образцах диаметром 5 мм наблюдалась волокнистая структура с размером волокон в поперечном сечении около 0,2 мкм (рис. 1).

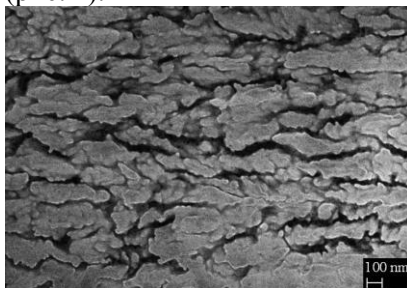


Рисунок 1 – Микроструктура магния после гидроэкструзии на 92 %

Проведенные исследования показали, что пруток, изготовленный методом гидроэкструзии, приобретает структуру и свойства, позволяющие осуществлять его дальнейшую деформацию волочением при комнатной температуре, без необходимости проведения рекристаллизационных отжигов. Так из прутка диаметром 5 мм волочением при комнатной температуре была изготовлена проволока диаметром 0,65 мм.

Помимо всего прочего проводились механические испытания на растяжение проволочных образцов диаметром 1,95 мм, полученных гидроэкструзией, и проволоки диаметром 1,5 мм, изготовленной волочением, как в исходном состоянии, так и после дополнительных рекристаллизационных отжигов. Отжиги проводились по шесть часов при температурах 100÷450 °С.

На рисунке 2 представлены графики зависимости предела текучести и предела прочности (а), а также пластичности (б) от температуры отжига образцов.

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что при отжиге до температуры 300 °С предел текучести экструдированных образцов ниже предела текучести полученных волочением, а пластичность образцов после гидроэкструзии выше. Механические свойства при отжиге в интервале температур 300÷450 °С близки по значению вне зависимости от способа деформации.

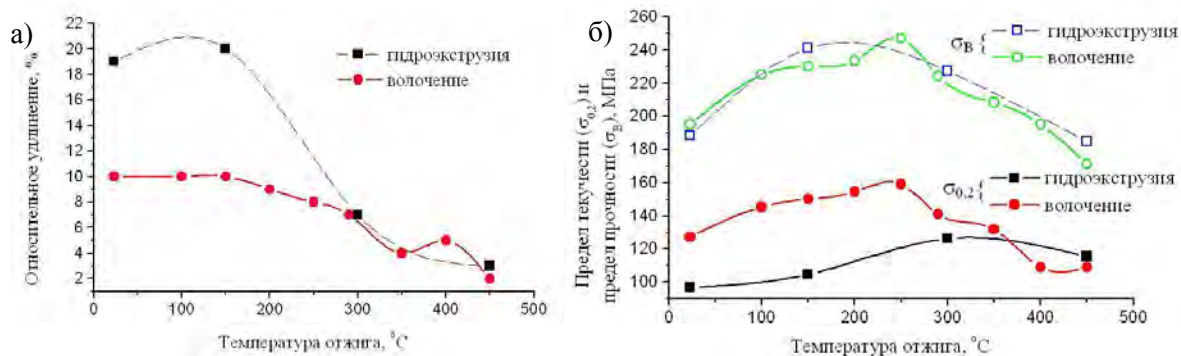


Рисунок 2 – Графики зависимости механических свойств образцов магния после ИПД от температур отжига

В процессе проведения данной работы была изучена микротвердость используемого нами чистого магния в литом состоянии, а также микротвердость прутков различных диаметров, полученных гидроэкструзией. Интервал значений микротвердости для литого состояния составил 220÷3600 МПа, что свидетельствует о наличии в материале сильной анизотропии. Значение микротвердости экструдированного магниевго прутка сильно зависит от направления измерения. На торце прутка микротвердость составляет 300÷340 МПа. Микротвердость прутка в плоскости, параллельной направлению деформации (продольное сечение прутка), находится в пределах 250÷4770 МПа. Это объясняется возникновением в прутке радиально-тангенциальной текстуры: при снятии рентгенограмм с торца образца, экструдированного при комнатной температуре, не наблюдалось отражений от базисных плоскостей. Такие отражения появляются только при съемке образцов, продеформированных при повышенной температуре: 150 °С.

Таким образом, исследованные нами способы интенсивной пластической деформации (путем осадки в обоймах, канального углового прессования и гидроэкструзии) позволили существенно измельчить зеренную структуру массивных магниевых образцов, и, тем самым, оптимизировать их механические свойства, в частности, значительно повысить пластичность.

В настоящее время проводится изучение микроструктуры в разных полученных состояниях.

За значительный вклад в проведение данного исследования выражается благодарность сотрудникам лаборатории прочности ИФМ УрО РАН: инженеру Новиковой О.С., ст. лаборанту Прилуковой О.В. и зав. лабораторией д.т.н. Волкову А. Ю. Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН: проекты №12-У-2-1007 и №12-2-023-РЦ.

## **ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ОТЖИГА ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТОВ**

**Корзникова Е.А.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, helenne@yandex.ru*

**Введение** В последние два десятилетия большое внимание в науке уделяется исследованию ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов [1], что обусловлено повышенным уровнем свойств этих материалов. Одним из наиболее распространенных методов измельчения структуры является интенсивная пластическая деформация (ИПД), где материал может претерпевать очень большие степени деформации без разрушения [1,2]. Эволюция структуры в процессе ИПД зависит от степени деформации, приложенного давления и маршрута деформации. Однако, несмотря на значительное количество, большая часть работ в данной области проводилась с использованием методов просвечивающей микроскопии и рентгеноструктурного анализа, которые являются локальными методами. Для построения полной картины эволюции структуры представляется необходимым также исследование более интегральными методами, какими, например, являются дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и измерения электросопротивления при низких температурах после отжигов. Использование этих методов обусловлено также тем, что исследование изменений структуры субмикроструктурных (СМК) материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации, при нагреве также является важной проблемой, поскольку, во-первых, чистые СМК металлы являются не термостабильными и рост зерен в них начинается уже при  $0.4T_{пл}$  и даже ниже [1], и такая информация важна для поиска путей повышения термостабильности. Во-вторых, исследования эволюции структуры при нагреве позволят лучше проанализировать дефектную структуру СМК материалов.

С другой стороны, известно, что термостабильность материала можно повысить, изменяя его чистоту и физические свойства материала, и эволюция его структуры в процессе пластической деформации очень сильно зависят от чистоты материала [1].

**Материал и методики** В качестве материала для исследования выбран никель чистотой 99,998%. Такая высокая степень чистоты была выбрана с целью исключения влияния примесей. Из прутков с помощью электроискровой резки вырезали диски диаметром 8 мм и толщиной 0,8 мм, их очищали травлением в растворе азотной кислоты. Образцы отжигали в течение 6 ч при 640 °С в атмосфере инертного газа и затем деформировали кручением под высоким (2–8 ГПа) гидростатическим давлением до степеней деформации  $\gamma = 1-134$ , где  $\gamma = r\varphi/d$ ,  $r$  - радиус образца,  $d$  - его толщина и  $\varphi$  - угол поворота наковальни, рад [2].

**Результаты и обсуждение** В ходе исследования было установлено, что изменение чистоты материала, даже незначительное, изменяет температуру, форму и площадь пиков на кривой ДСК. Изменение формы пика при исследовании материалов различной степени чистоты отмечено также в работе [3]. Было также установлено, что вакансионный пик, обнаруженный при нагреве Ni 99.998 Ni% и 99.99% после ИПД отсутствует на кривой нагрева деформированного Ni 99.9% [4]. Это связали с тем, что в менее чистом материале образуются комплексы типа вакансии – примесный атом, которые являются более термостабильными, чем отдельные точечные дефекты. На рис.1, а показаны ДСК кривые для Ni 99,998% и Ni 99,99% .

Можно отметить, что с ростом чистоты материала термостабильность его понижается. Одной из причин этого может быть уменьшение энергии активации зернограницной диффузии [5]. Еще одной причиной снижения термостабильности может быть образование комплексов типа дефект – примесный

атом. Этим же можно объяснить и различия формы и площади пика. Отжигаясь при различных температурах, комплексы дефект-примесь «размазывают» пик на кривой теплового потока, тем самым уменьшая его площадь.

В [6] было показано, что запасенная энергия точечных дефектов при наибольших деформациях в Al 99,9999% примерно на 20-30% выше чем аналогичная величина в Al 99,99%. В случае же небольших степеней деформации запасенная энергия примерно одинакова для трех металлов различной чистоты. В работе [7] на примере меди и серебра после прокатки обнаружили, что различные виды примесей могут по-разному влиять на температуру пика и запасенную энергию. По этой причине в данной работе не стали проводить сравнение запасенной энергии (площади пиков) для материалов с различной чистотой. Тот факт, что не вся запасенная энергия деформации сосредоточена в одном пике, не позволяет адекватно оценить зависимость этого параметра от степени чистоты материала. График зависимости температуры пика от степени деформации для материалов с различной чистотой приведен на рис. 1, б.

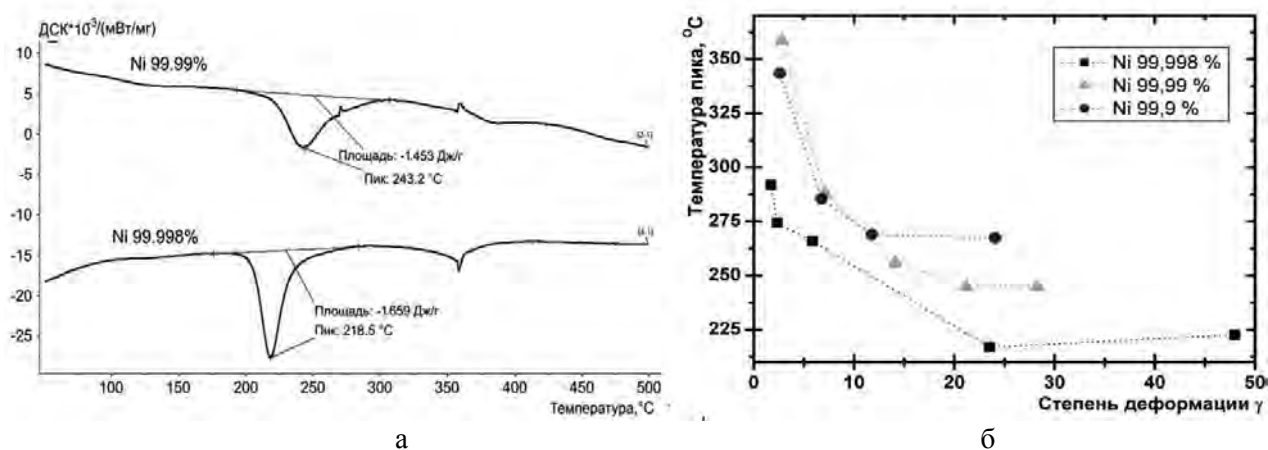


Рисунок 1. Зависимость теплового потока от температуры нагрева Ni 99,998% и Ni 99,99% после ИПД кручением под давлением 4 ГПа,  $\gamma=23$ (а) и зависимость запасенной энергии (а) и температуры пика (б) от степени деформации Ni 99,998%, Ni 99,99% и Ni 99,9% после ИПД кручением под давлением 4 ГПа (б).

Самые низкие температуры отжига дефектов наблюдаются в наиболее чистом никеле (Ni 99,998%), изменяясь от  $T \approx 300$  °C при степени деформации  $\gamma \approx 2,3$  до  $T \approx 220$  °C после 1 оборота ( $\gamma \approx 23$ ). С дальнейшим ростом степени деформации температура пика незначительно растет. В случае сравнения Ni 99,99% и Ni 99,9%, можно заметить, что температура отжига дефектов для обоих материалов примерно одинакова и превышает температуру пика наиболее чистого металла на 25-50 °C.

Таким образом, можно сделать вывод, что влияние чистоты материала на температуру отжига дефектов весьма неоднозначно. С одной стороны образование комплексов с дефектами может повышать термостабильность материала, с другой же стороны затруднение динамической рекристаллизации в более загрязненном материале может приводить к скорейшему наступлению пост-деформационных релаксационных процессов.

**Выражение благодарности.** Автор выражает благодарность научному руководителю проф. Мулюкову Х.Я. за содействие в работе и обсуждение результатов.

#### Список литературы

1. Р. З. Валиев, И. В. Александров. Объемные наноструктурные металлические материалы. Москва : ИКЦ "Академкнига", 2007.
2. On the homogeneity of deformation by high pressure torsion. Vorhauer A., Pippan R. 2004 r., Scripta Materialia, стр. V.51. P. 921-925.
3. The Release of Energy during Annealing of Deformed Metals. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves and G. W. West. 1189, 1955, Proceedings of royal society of London, Vol. 232, pp. 252-270.
4. Measurements of vacancy type defects in SPD deformed Ni. Korznikova E., Schafner E., Steiner G., Zehetbauer M. Warrendale : TMS publications, 2006. Proc. 2006 TMS Annual Meeting, San Antonio, 4th Int. Symp. on Ultrafine Grained Materials. pp. 97-102.



5. Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels. S. V. Divinski, G. Reglitz, G. Wilde. 2010, Acta Materialia, Vol. 58, pp. 386–395.

6. Effect of non-equilibrium vacancies on strengthening. Zehetbauer, M. 1994, Key engineering materials, Vols. 97-98, pp. 287-306.

7. Stored energy and recrystallization temperature of rolled copper and silver single crystals with defined solute contents. F. Haessner, G. Hoschek and G. Tölg. 9, 1979 г., Acta Metallurgica, T. 27, стр. 1539-1548

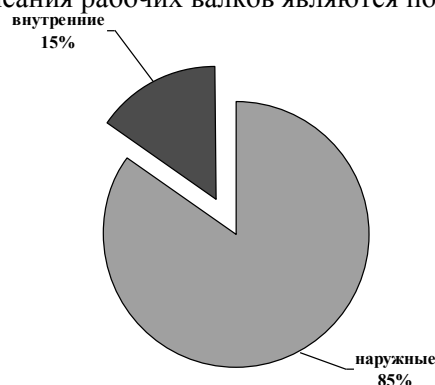
## ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ ДВУХСЛОЙНЫХ РАБОЧИХ ВАЛКОВ ПРОКАТНЫХ СТАНОВ

Кутянин В.В.

Россия, Москва, ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», kutyenin@cniitmash.ru

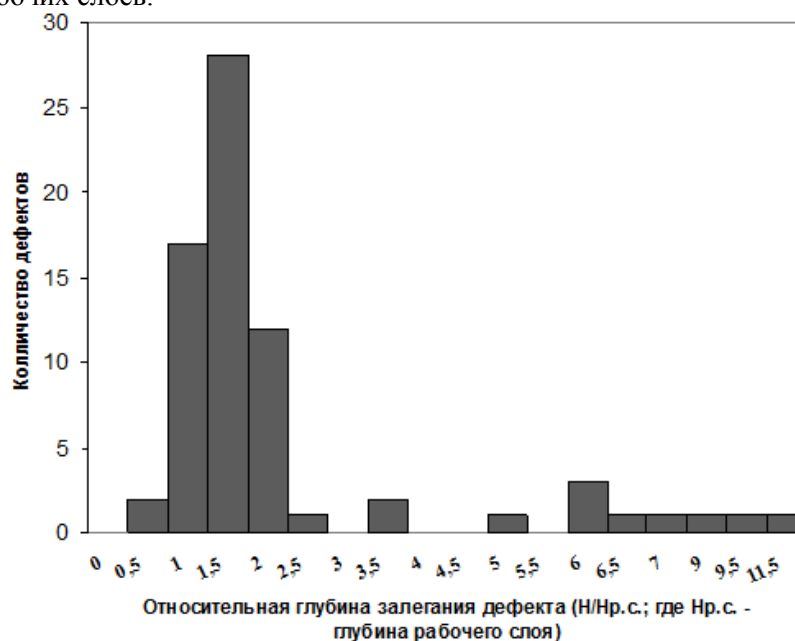
В Докладе в кратком виде представлена технология листопрокатного производства, технология производства двухслойных валков, а также проблемы, к которым приводит разрушение валков. Рассмотрены основные типы дефектов валках, причины и области их зарождения и развития.

Так основными причинами списания рабочих валков являются поверхностные дефекты (до 85%).



1. Причины списания рабочих валков

Отдельно уделено внимание зарождению и развитию дефектов, в получающих широкое распространение, двухслойных рабочих валках, а также сложностям контроля двухслойных валков из-за их биметаллического строения имеющего рабочий слой и сердцевину. Была определена зона наиболее вероятного появления внутренних дефектов для двухслойных рабочих валков - наиболее часто дефекты выявляются от глубины равной толщине рабочего слоя до глубины равной двум с половиной толщин рабочих слоев.



2. Гистограмма распределения внутренних дефектов по глубине двухслойных рабочих валков

С учетом проведенных исследований, а также для получения дополнительных данных и сбора статистической информации в ОАО НПО «ЦНИТМАШ» разработана система автоматизированного контроля валков «ВАЛСКАН», новизна подтверждена СЕРЕБРЯННОЙ МЕДАЛЬЮ лауреата выставки Метал-Экспо 2010. Установка внедрена на ОАО Северсталь г. Череповец.

#### **Выводы из доклада.**

Для эффективного контроля двухслойных валков необходимо обращать повышенное внимание на границу слоев и приграничную зону с целью своевременного выявления дефектов и предупреждения разрушения валка.

Для точного определения координат и задания правильного угла ввода, подбора оптимальных параметров контроля, необходимо знание реальных скоростей распространения ультразвука в рабочем слое и сердцевине.

Для периодического контроля валка, сохранения информации о результатах контроля в базе данных, а также паспортизации валков с построением реальных профилограмм границы слоев необходимо активное внедрение автоматизированных систем контроля валков на предприятиях производителей и эксплуатирующих организаций.

Для реализации всех вышеперечисленных задач необходима разработка нормативно-технической базы на контроль двухслойных валков.

Выражаю благодарность научному руководителю: Самедову Яверу Юсиф оглы, заведующему лабораторией ОАО НПО «ЦНИТМАШ», к.т.н.

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ БРОНЗ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ**

**Максименкова Ю.М.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, e-mail: m-kova@mail.ru*

В настоящее время медные сплавы, легированные хромом, широко применяются в качестве электродов контактной сварки и высокопрочных электрических контактов за счет сочетания высокой жаропрочности и тепло- и электропроводности. Предполагается, что применение интенсивной пластической деформации, к низко- и высоколегированным сплавам Cu-Cr, позволит улучшить их эксплуатационные свойства.

В настоящей работе исследовалась структура и свойства сплавов Cu – 0,75 % Cr и Cu – 27% Cr, полученных методом равноканального углового прессования (РКУП). Выплавку сплава Cu – 27% Cr проводили в индукционной печи в атмосфере проточного аргона в графитовом тигле и отливали на воздухе в стальную изложницу диаметром 30 мм и высотой 90 мм. Выплавку сплава Cu – 0,75 % Cr проводили в вакуумной дуговой печи в атмосфере очищенного аргона с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода на медном водоохлаждаемом поддоне. Полученный слиток имел диаметр 100 мм и высоту 10 мм. Сплав с 27 % Cr исследовали в литом состоянии, а слиток Cu-0,75 % Cr подвергали горячей ковке, на ковочном молоте с температурой нагрева перед ковкой и промежуточными нагревами до 800 °С. Полученный пруток подвергался закалке в воду с температуры 1000°С (выдержка 2 часа). Из литой заготовки сплава Cu – 27 % Cr и закаленной Cu – 0,75 % Cr были вырезаны образцы диаметром 10 мм, которые далее подвергались интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования по маршруту Вc. РКУП образцов из сплава Cu – 0,75 % Cr проводили при температуре 20 °С и угле пересечения каналов 120°, а образец из сплава Cu – 27 % Cr деформировали при 300°С и угле пересечения каналов 120°. Количество проходов в обоих случаях равнялось 6.

После РКУП микротвердость как высоколегированного, так и низколегированного сплавов увеличилась по сравнению с исходным состоянием: в сплаве Cu – 27 % Cr на 340 МПа, а в Cu – 0,75 % Cr на 360 МПа. При последующем нагреве до температуры 450°С микротвердость сплава Cu – 27 Cr осталась неизменной (рис.1), а в сплаве Cu – 0,75 % Cr наблюдаются процессы старения (рис.2). При нагреве выше 450°С начинается их разупрочнение. РКУП также приводит к увеличению электросопротивления образцов сплавов (до  $6,08 \pm 0,13$  и  $6,14 \pm 0,11$  мкОм·см для низколегированного и высоколегированного сплава, соответственно). Однако при нагреве выше 450°С происходит снижение удельного электросопротивления, значения которого становится ниже значений, соответствующих исходным состояниям.

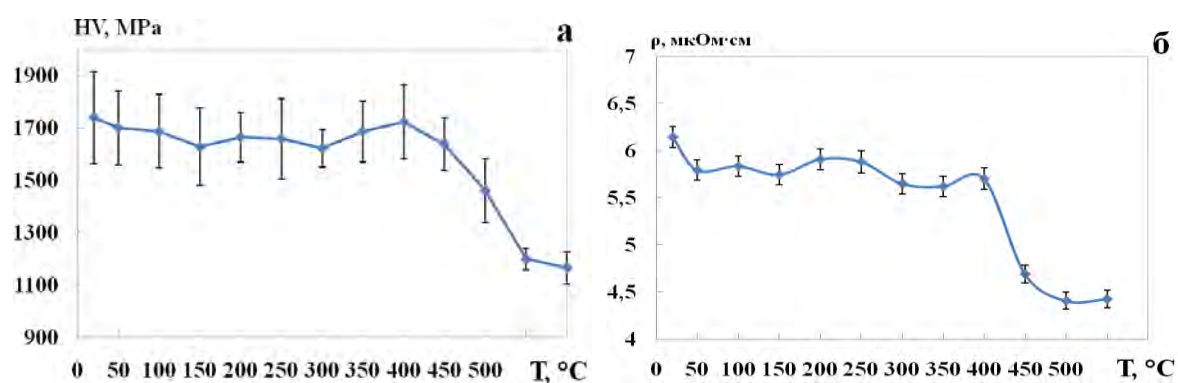


Рисунок 1 - Зависимость микротвердости (а) и удельного электросопротивления (б) сплава Cu – 27 % Cr после РКУП от температуры

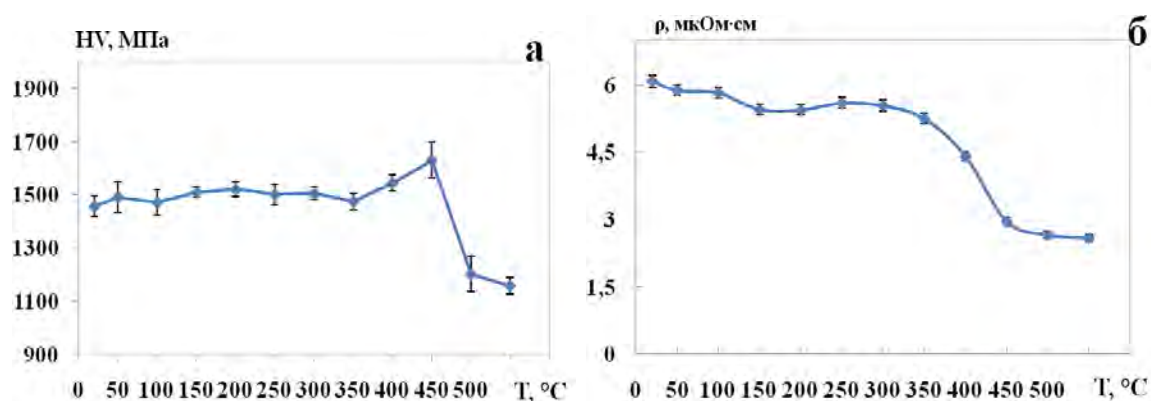


Рисунок 2 - Зависимость микротвердости (а) и удельного электросопротивления (б) сплава Cu – 0,75 % Cr после РКУП от температуры

Таблица 1 – Свойства сплавов Cu – 0,75 % Cr и Cu – 27 % Cr после различных обработок

Сплав	HV, МПа			ρ, мкОм·см		
	До РКУП	РКУП	РКУП + нагрев на 450°С	До РКУП	РКУП	РКУП + нагрев на 450°С
Cu-0,75 % Cr	1100 ± 16	1457 ± 39	1630 ± 67	3,04 ± 0,08	6,08 ± 0,13	2,96 ± 0,08
Cu-27 % Cr	1402 ± 79	1740 ± 175	1636 ± 102	5,14 ± 0,13	6,14 ± 0,11	3,15 ± 0,16

Таким образом, равноканальное угловое прессование и последующий нагрев на 450°С являются оптимальным режимом для получения благоприятного сочетания свойств в хромовых бронзах, а именно высокой твердости и низкого удельного электросопротивления (табл 1).

Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и ведущего научного сотрудника ИМЕТ РАН, к.т.н. Бочвар Н.Р. при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-08-00594).

## КАЧЕСТВО ГИЛЬЗ И ТРУБ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДИАМЕТРА ПРОШИВАЕМОЙ ЗАГОТОВКИ

Медведева С.Е.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»,  
GolubchikRM@mpei.ru, ukiko-tyan@yandex.ru*

Известно, что для получения труб заданного сортамента требуются гильзы с определенным диаметром и толщиной стенки. Гильзу, в свою очередь, можно получить из заготовок различного диаметра. Широкий выбор диаметра заготовок является причиной споров на протяжении многих лет. В одних источниках [1, 2] авторы утверждают, что лучше использовать заготовки большего диаметра для увеличения производительности процесса прошивки. В работах [3, 4], рекомендуют для получения качественных гильз и уменьшения количества дефектов использовать заготовки меньшего диаметра. Поэтому при разработке технических решений, обеспечивающих улучшение качества готовых труб и уменьшение потерь металла, необходим комплексный подход.

На кафедре технологии металлов МЭИ в лаборатории формообразования проводятся теоретические расчеты параметров технологических режимов. Для данных режимов на предприятиях отрасли были получены данные разбраковок по потере металла на трубах из-за различных дефектов.

Проведена оценка сортamentных возможностей валков и их калибровки прошивного стана для трубопрокатного агрегата Северского трубного завода. Выявлено, что на данном прошивном стане имеется возможность использования заготовок различного диаметра для получения гильз требуемых размеров. Это обеспечивается формой и длиной «бочки» прошивного валка.

Доказано, что на значение требуемого обжатия и на число циклов формоизменения перед носком оправки влияет в третьей степени диаметр заготовок.

Рассмотрены методы повышения точности и качества гильз, на внутренней поверхности которых концевые плены встречаются чаще при увеличении диаметра заготовки. Приведены данные расчетов для размеров труб, получаемых на Северском трубном заводе, из которых выявлено, что уменьшение диаметра заготовки благоприятно сказывается на качестве концевых участков гильз. Снижается вероятность образования концевых плен и длина участков с ними.

Приведены значения вероятностей получения, годных по толщине стенки, прокатанных из заготовок различного диаметра. Выявлено, что точность (поперечная разностенность) снижается при использовании больших диаметров заготовок. Это означает, что при одной и той же технологической обрезки доля труб с недопустимой толщиной разностенностью растет вместе с ростом диаметра заготовки.

Было произведено сравнение режимов прошивки по затраченной работе деформации при высокотемпературном кручении и винтовой прокатке до носка оправки, с целью исследования причины вскрытия осевой полости до встречи с оправкой. Проведены испытания по полученным данным в лаборатории Первоуральского Новотрубного завода. Результаты сравнения позволяют заметить преимущество заготовок меньшего диаметра.

Проанализированы параметры циклического формоизменения с использованием математической модели МЭИ [5] для существующих режимов прошивки Северского трубного завода. По итоговым расчетам можно утверждать, что применение заготовок меньшего диаметра повышает критическое обжатие, позволяет увеличить обжатие перед носком оправки, что благоприятно влияет на структуру прошиваемой заготовки (как до носка оправки, так и до пережима валков).

Таким образом, при разработке технологии изготовления труб, направленной на улучшение качества, уменьшение потерь металла, лучшую проработку литой структуры, увеличения вероятности получения годных по толщине стенки труб, целесообразно применять заготовку меньшего диаметра из всех возможных.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке тезисов доклада, научному руководителю доценту кандидату технических наук Меркулову Д. В.

### Литература

1. Ваткин Я. Л., Гуляев Г. И. Выбор размеров прошиваемой заготовки для установки 140 // Сталь. 1964. № 10. 917-922 с.
2. Чекмарев А. П., Матвеев Ю. М. Интенсификация поперечно-винтовой прокатки. М.: Металлургия, 1970. 184 с.

3. Ваткин Я.Л., Бибик Г.А. Пути повышения качества труб. Киев: "Проминь", 1969. 78 с.
4. Клемперт Е. Д., Голубчик Р. М. Диаметр прошиваемой заготовки и качество труб // Сталь. 2006. № 4. 56-57 с.
5. Golubchik R. M., Lebedev A. V. New methods piercing mills setting relating to the cyclic forming of hollows. History and future of seamless steel tubes (7-th International Conference)/ Karlovy Vary. 1990. November. 1/8 – 117 p.

## **ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПРОКАТКИ**

**Мунтин А.В.**

*Россия, ОАО «Выксунский металлургический завод», amuntin@gmail.com*

К настоящему времени накоплен большой объём экспериментальных и теоретических знаний, позволяющий задавать режимы контролируемой прокатки. Однако существует и большое количество неизученных сочетаний технологических параметров, исследование которых в перспективе может привести к повышению эксплуатационных свойств проката. При разработке новых технологических режимов целесообразно проводить экспериментальные исследования на лабораторном оборудовании.

При этом в лабораторных условиях опыты обычно проводят на маломощных прокатных станах, используя образцы сравнительно маленьких размеров. Получаемые при этом результаты позволяют в ряде случаев судить о качественных закономерностях процесса прокатки. Количественные значения, как правило, зависят от конкретных условий исследования, в связи с чем решить задачу использования их на практике удаётся не всегда.

В работе проанализированы основные принципы теории подобия процессов обработки металлов давлением.

К настоящему моменту в области подобия процессов обработки металлов проделано немало работ. В том числе работ, посвящённых подобию процесса прокатки. Однако они проводились достаточно давно, в 1960-70-е годы, и на фоне современных технологий производства проката, в том числе контролируемой прокатки, требуется корректировка или уточнение имеющихся закономерностей.

Выделены параметры процесса, подобие которых требуется для моделирования контролируемой прокатки:

1.       Материал моделирования
2.       Геометрическое подобие
3.       Кинематическое подобие
4.       Тепловое подобие

Составлены рекомендации для грамотного планирования эксперимента. В силу того, что ряд критериев подобия процесса прокатки являются противоречивыми, были выявлены наиболее важные для каждой стадии процесса.

Представлены результаты исследований, проведённых на двух, отличающихся по размеру, лабораторных станах.

Благодарность: д.т.н., проф. Колесников А.Г., МГТУ им. Н.Э.Баумана

## **ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА ma14**

**Нугманов Д.Р.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов Российской Академии наук, Dnugmanov@imsp.ru*

Исследовали стабильность мелкозернистой (МЗ) структуры магниевого сплава MA14 (Mg-5,8Zn-0,65Zr), полученной всесторонней изотермической ковкой (ВИК) в заготовке сечением 70×70 мм, при отжиге при закалочной температуре (400 °С ~ 0,6T<sub>пл</sub>) длительностью от 10 мин до 24 ч.

Изменения зеренной структуры и фазового состава оценивали на основе качественного и количественного металлографического анализа с использованием оптической и растровой электронной микроскопии (ОМ и РЭМ), а также измерений микротвердости..

Перед отжигом сплав имел однородную МЗ структуру с  $d \sim 4,5 \pm 0,5$  мкм и одномодальным распределением зерен по размерам в интервале от 2,0 до 12,5 мкм. (рис. 1 а). После 10 мин отжига  $d$

увеличился до  $6,5 \pm 0,5$  мкм за счет нормального роста зерен, сохранив их распределение по размерам одномодальным, и расширив интервал распределения до 14,5 мкм (Рис. 1 б). С дальнейшим увеличением длительности отжига картина принципиально не изменялась, приводя лишь к расширению интервала распределения зерен по размерам. Так после 24 ч выдержки фиксировали зерна с размером до 30 мкм, однако средний размер зерна все еще находился в области мелкозернистой структуры и составлял  $8,5 \pm 0,5$  мкм (рис. 1 в).

Оценка микротвердости сплава показала, что после отжигов длительностью до 3 ч она сохраняется практически на исходном уровне и составляет  $680 \pm 25$  МПа, а с дальнейшим ростом выдержки до 24 ч наблюдается снижение микротвердости до  $630 \pm 25$  МПа. Такое поведение слабо коррелирует с изменениями зеренной структуры (рис. 2), что, по-видимому, вызвано влиянием других структурных факторов. А именно, с изменением размеров и доли вторичных выделений. Так как последний цикл ВИК проводился в двухфазной области (ниже температуры сольвуса) то в исходном состоянии (до отжига) в его матрице наряду с мелкодисперсными частицами фазы  $(Mg, Zn)_2Zr$  присутствовали частицы упрочняющей фазы  $MgZn/MgZn_2$ . СЭМ анализ показал, что при последующем отжиге изменяется и размер и объемная доля последних (Рис. 3).

По результатам исследований можно заключить, что МЗ структура сплава МА14, полученная всесторонней изотермической ковкой, обладает достаточно высокой термической стабильностью при длительных выдержках при закалочных температурах. При этом трансформация зеренной структуры, протекающая по классическому механизму собирательной рекристаллизации, сопровождается коагуляцией и растворением частиц основной упрочняющей фазы, роль которых в стабилизации структуры незначительна. Высокая же термическая стабильность МЗ структуры обеспечивается в основном двумя факторами – наличием равномерно распределенных дисперсных частиц  $(Mg, Zn)_2Zr$  и однородностью и равновесностью структуры после ВИК.

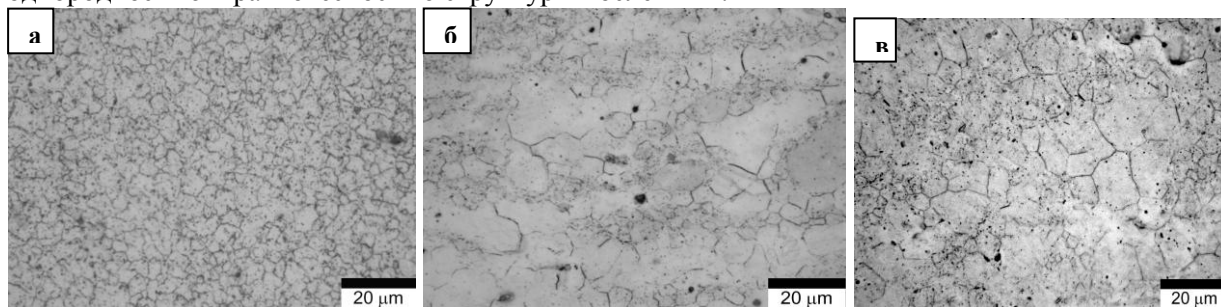


Рис. 1. Микроструктура сплава МА14 после всесторонней изотермическойковки (а) и последующего отжига при 400 °С в течении 10 мин (б) и 24 часов (в) (ОМ).

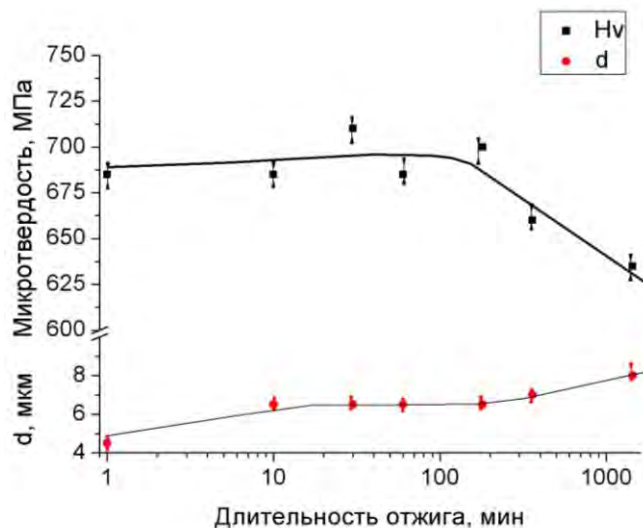


Рис. 2. Зависимость среднего размера зерна (d) и микротвердости от длительности выдержки сплава МА14 при 400 °С.



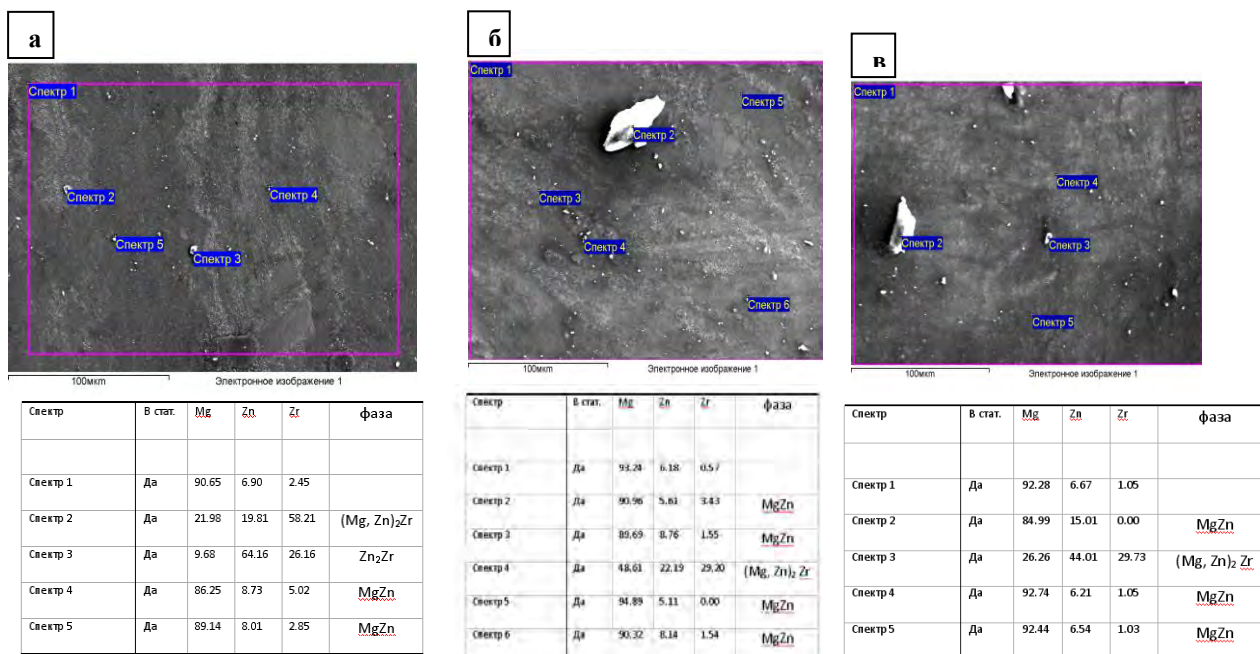


Рис. 3. СЭМ изображение поверхности шлифов сплава МА14 после ВИК (а) и последующего отжига при 400 °С в течении 10 мин (б) и 24 часов (в) с указанием мест и результатов химического анализа.

Выражаю благодарность научному руководителю работы Маркушеву М.В. (Институт проблем сверхпластичности металлов Российской Академии наук) за ценные замечания и советы по ходу проведения работ и при обсуждении полученных результатов.

## ОЦЕНКА ДОЛИ ПОПЕРЕЧНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ВИНТОВОЙ ПРОШИВКЕ НЕПРЕРЫВНОЛИТЫХ ЗАГОТОВОК

Парфенов В.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»,  
GolubchikRM@mpei.ru, vapar@mail.ru

Основной тенденцией при производстве труб массового назначения является использование непрерывнолитых заготовок. Однако при этом возникает ряд проблем, связанных с качеством металла, его пластичностью. Для удовлетворения уровня механических свойств необходимо при формоизменении таких заготовок устранить литую структуру.

Известно, что при продольной прокатке литая структура исчезает при коэффициенте вытяжки  $\mu = 8-10$ . Однако опыты Жаворонкова В.А. с учениками [1] показали, что при обжатии сплошных заготовок в трехвалковом стане винтовой прокатки с вытяжкой  $\mu = 4$  следов литой структуры не обнаружено.

Подобный результат можно объяснить особенностями циклического деформирования при винтовом движении заготовок: доля поперечной деформации может составлять значительную величину. На это указывалось в работе Галкина С.П. [2], в которой введено понятие показателя поперечной деформации. Для процесса прошивки автор использовал исходные размеры заготовки  $D_3$  и конечные размеры гильзы  $D_1 \times S_1$ .

Однако, при всей оригинальности работы [2] не учтен характер формоизменения по длине очага деформации. При постоянных значениях  $D_3$  и  $D_1 \times S_1$  влияние таких параметров как углы подачи и раскатки, углы конусности вала, калибровка оправки и линеек и их взаимное положение не учитывается, хотя при их изменении характер циклического формоизменения будет различным. Особенно это касается поперечной деформации, которая за счет макросдвигов [3] способствует проработке литой структуры. Отметим, что при постоянных значениях  $D_3$  и  $D_1 \times S_1$  общий коэффициент вытяжки  $\mu$  будет постоянным. Даже при разном числе циклов, так как суммарная вытяжка равна произведению частных вытяжек.



Например, при увеличении угла подачи сокращается длина очага деформации и количество шагов, а суммарное значение  $\mu$  будет постоянным. Следовательно, необходимо учитывать всю историю циклического деформирования, а долю поперечной деформации  $\varepsilon_{\theta}$  определять при каждом единичном обжатии, а затем определять суммарное значение  $\varepsilon_{\theta}$ .

Рассмотрим возможность варианта расчета поперечной деформации по длине очага формоизменения. Каждый объем подачи представляет усеченный конус с криволинейными образующими и эллиптическими основаниями, правомерность описания сложных поперечных сечений эллипсом доказано в работе [5].

Средняя доля поперечной деформации, представленная в виде долей (во сколько раз поперечная деформация больше продольной) рассчитывается по методике работы [6]:

$$K_{\theta} = \frac{A_{\theta\text{сред}}}{1 - A_{\theta\text{сред}}}$$

На рисунке показано изменение доли поперечной деформации по длине очага формоизменения для четырех режимов прошивки, действующих на Северском трубном заводе. Например, если сравнить 3 и 4-ый режим (см. рисунок) по критерию  $K_{\theta}$ , получаем значительное различие по эффективности устранения литой структуры. Разница отношений поперечной деформации к продольной деформации для этих режимов составляет порядка 46 %, при коэффициентах обжатия по диаметру равных 0,88 и 0,79 соответственно.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке тезисов доклада, научному руководителю доценту кандидату технических наук Меркулову Д. В.

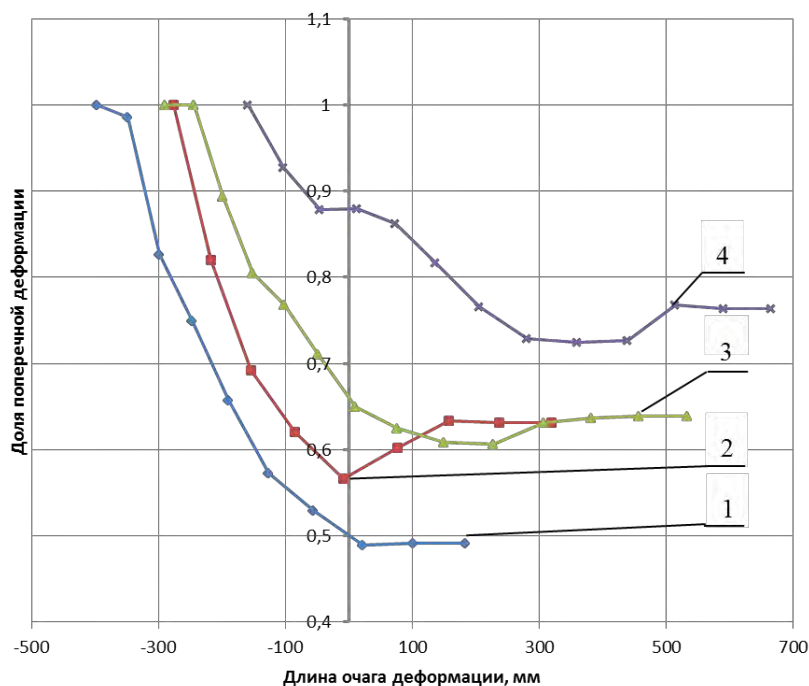


Рисунок. Изменение доли поперечной деформации по длине очага формоизменения (северские режимы): 1-прошивка «на посад» ( $D_3=400$  мм,  $D_r=368$  мм); 2- прошивка «размер в размер» ( $D_3=360$  мм,  $D_r=368$  мм); 3- прошивка «на подъем» ( $D_3=400$  мм,  $D_r=460$  мм); 4- прошивка «на подъем» ( $D_3=360$  мм,  $D_r=460$  мм)

### Заключение

1. Рассмотрено влияние на долю поперечной деформации режимов работы прошивного стана на «подъем» и «посад».
2. Для увеличения поперечной деформации целесообразно работать на подъем при минимально возможных значениях угла подачи.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке тезисов доклада, научному руководителю доценту кандидату технических наук Меркулову Д. В.

## Литература

1. Жаворонков В. А. Теоретические и экспериментальные исследования процесса винтовой прокатки круглых профилей переменного сечения в трехвалковых станах. Москва, 1972 (докторская диссертация).
2. Галкин С.П. Показатель поперечной деформации при прошивке заготовок. Производство проката № 9, 2011, с. 18-23.
3. Тюрин В. А. Дополнительные макродвиги при пластической деформации слитков, непрерывнолитых и прокатанных заготовок. В кн. «Черная металлургия России и СНГ в XXI веке», т. 4. - М.: Металлургия, 1994, с. 33-35.
4. Меркулов Д. В., Голубчик Р. М., Клачков А. А., Топоров В. А., Чепурин М. В., Лубе И. И., Медведева С. Е. Прошивка заготовок на агрегатах с непрерывным и пилигримовыми раскатными станами. Бюллетень научно технической и экономической информации «Черная металлургия», 2011, № 12, с. 58-62.
5. Голубчик, Р. М., Меркулов Д. В., Клемперт Е. Д., Чепурин М. В., Новиков М. В., Татаркин И. А.. Моделирование формоизменения при прошивке заготовок в косовалковых станах. Черные металлы. 2008, № 11, с. 11-15.
6. Голубчик Р. М., Меркулов Д. В., Топоров В. А., Парфенов В. А. Пути повышения проработки структуры при прошивке непрерывнолитых заготовок. XIII International Scientific Conference entitled "New Technologies and Achievements in Metallurgy and Material Engineering" Polska, Czestochowa, T. 1 с. 341-347.

## **О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА ВИХРЯ К ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ МНОГОУГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ**

**Периг А.В.**

*Украина, Донбасская государственная машиностроительная академия, olexandr.perig@mail.ru*

Процессы равноканального многоугольного прессования (РКМУП) аморфно-кристаллических и аморфных полимеров обеспечивают структурные изменения и улучшение физических свойств исходных материалов [1-3]. При этом в известных работах по моделированию процессов РКМУП [1-3] уделялось недостаточное внимание гидродинамическому подходу к численному конечноразностному решению краевых задач для вязких плоских течений несжимаемых сплошных сред в многоугольных штампах (рис. 1) с применением уравнения переноса вихря (УПВ)

$$\partial \zeta / \partial t = (-\mathbf{Re})((\partial(u\zeta)/\partial x) - (\partial(v\zeta)/\partial y)) + (\partial^2 \zeta / \partial x^2) + (\partial^2 \zeta / \partial y^2), \quad (1)$$

что и обуславливает актуальность настоящего исследования.

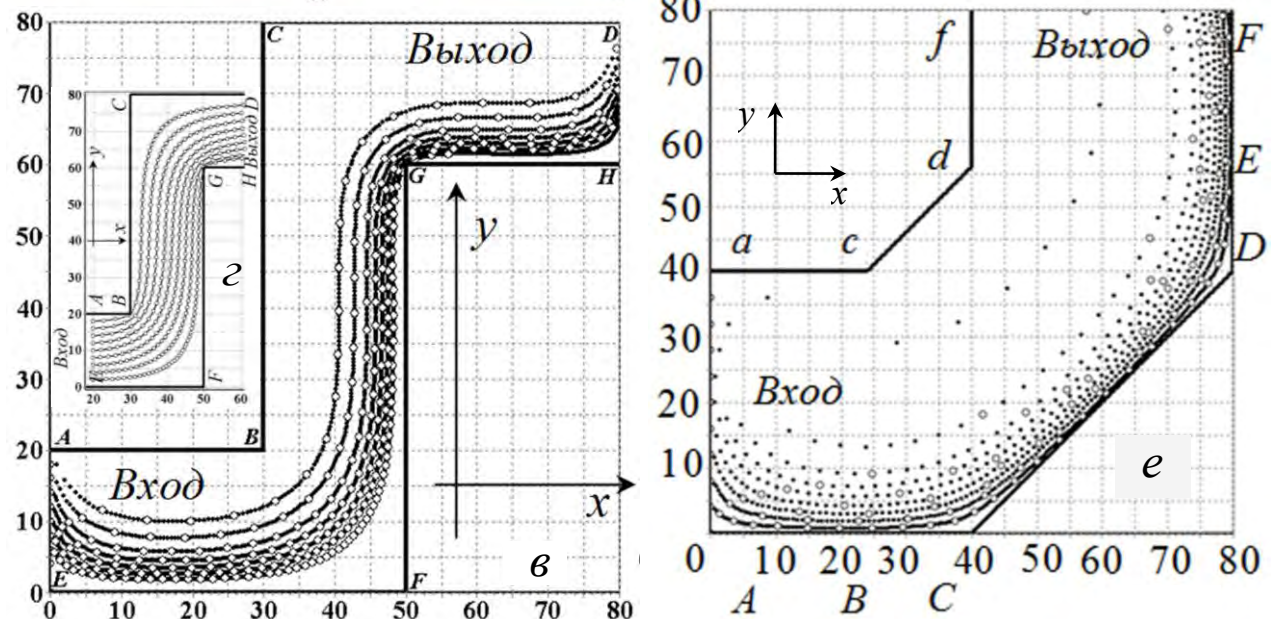
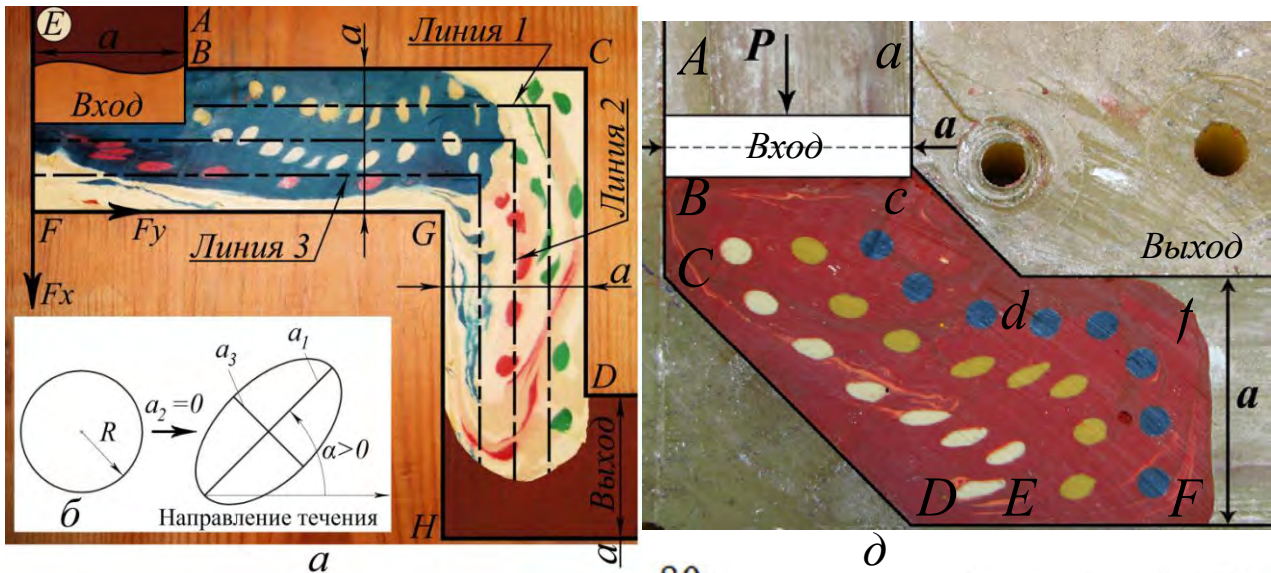


Рис. 1. Физические модели заготовок с исходными кольцевыми сетками (а, д), продавливаемые через двухповоротный штамп  $ABCD-EFGH$  с  $2\theta=90^\circ$  (а-г) и штамп  $ABCDEF-acdf$  с  $2\theta=90^\circ$  и переходным параллельным симметричным скосом (д, е); схема трансформации исходной окружности кольцевой сетки в эллипс (б); расчетные линии тока с изохронами (в, з, е), где начальные точки взяты на входе (АЕ) с одинаковым шагом вдоль оси у (в) и на расстоянии 20 шагов координаты от входа АЕ с одинаковым шагом вдоль оси у (з); причем входные поверхности расположены сверху (АЕ – а, аА – д) и слева (АЕ – в, з, аА – е), выходные – справа (fF – д, DH – в), снизу (DH – а) и сверху (fF – е)

В УПВ (1) входят следующие переменные:  $Re = \bar{U}_0 \bar{a} \bar{\rho} / \bar{\eta}$  – число Рейнольдса, характерный размер  $\bar{a}$  – ширина канала,  $\bar{U}_0$  – скорость заготовки во входном канале (АЕВF – а, в-г; аСВA – д, е на рис. 1),  $\bar{\rho}$  и  $\bar{\eta}$  – плотность и вязкость деформируемого вязкого материала,  $x = \bar{x} / \bar{a}$  и  $y = \bar{y} / \bar{a}$  – безразмерные координаты,  $u = \bar{u} / \bar{U}_0$  и  $v = \bar{v} / \bar{U}_0$  – безразмерные составляющие скорости вдоль осей  $x$  и  $y$ , безразмерный вихрь  $\zeta = \partial u / \partial y - \partial v / \partial x$ , а  $t = \bar{t} \bar{\eta} / \bar{\rho} \bar{a}^2$  – безразмерное время.

На основании численного решения (1) для течений пластилиновых моделей (рис. 1а, д) через двухповоротный прямоугольный штамп  $ABCD-EFGH$  (рис. 1а, в-г) и штамп  $ABCDEF-acdf$  с переходным симметричным скосом (рис. 1д, е) были построены расчетные линии тока (рис. 1в-з, е).

Проанализируем расчетные линии тока на рис. 1в-з. Неустойчивости численного решения, зарождающиеся на входной границе АЕ штампа, распространяются по направлению прессования, т.е. «вниз по потоку», а неустойчивости, зарождающиеся на выходной границе DH движутся навстречу к направлению течения материала, т.е. «вверх по потоку». Численное решение (рис. 1в-з) даёт

результаты, согласующиеся с физическим экспериментом (рис. 1а), лишь в том случае, когда вход  $AE$  и выход  $DH$  потока находятся достаточно далеко от интересующей нас области  $BCFG$  переходного канала штампа, в идеале на бесконечности. На рис. 1б показаны расчетные линии тока, получаемые при условии, что начальные точки взяты на входе с одинаковым шагом  $a/10$  вдоль оси  $y$ . Из-за искажений, вызванных неустойчивостями на входе  $AE$ , эти линии тока прижимаются к стенке  $EFGH$ , а линии тока, лежащие ближе к стенке  $ABCD$ , выпадают из поля зрения. На рис. 1г показаны линии тока, получаемые при условии, что начальные точки взяты не у границы координатной сетки, соответствующей входу  $AE$  вязкого потока  $i=0$ , а на удалении  $20$  ячеек от неё, так же с одинаковым шагом  $a/10$  вдоль оси  $y$ . Аналогично были обрезаны расчётные линии тока на расстоянии  $20$  ячеек от границы конечноразностной сетки, соответствующей выходу  $DH$  потока  $i=80$ , чтобы в поле зрения не попадали расчетные искажения, вызванные неустойчивостями на выходе  $DH$ .

С применением экспериментального метода исходных кольцевых сеток (рис. 1а, д) и численного теоретического метода конечных разностей для УПВ (рис. 1в-г; 1е) выполнено описание динамики формирования макроротора в объёме деформируемых заготовок при их локальном течении в многоугловом двухповоротном штампе (рис. 1а, в-г) и штампе с параллельным скосом (рис. 1д-е). Физическое моделирование макроротора основывалось на пропорциональности величин вектора пластического поворота и локального угла поворота главных осей течения. Численное моделирование макроротора при течении сплошной среды основывалось на пропорциональности модулей вектора полной скорости и градиента скорости течения. Совместное применение экспериментально-теоретических методов анализа позволило установить формирование опасных зон в материалах заготовок в окрестности стенки  $ABCD$  (рис. 1а, в-г) многоугольного штампа  $ABCD-EFGH$  и в окрестности линии  $cd$  (рис. 1д-е) штампа  $ABCDEF-acdfc$  параллельным скосом.

Предложен и реализован численный гидродинамический подход к анализу вязкого течения аморфного полимерного материала при РКМУП через двухповоротный штамп и штамп с параллельным скосом, основанный на численном конечноразностном решении краевых задач для уравнений Навье-Стокса в форме уравнений переноса вихря (1). Разработанный алгоритм описывает установившиеся плоские течения вязких несжимаемых ньютоновских жидкостей в многоугольных штампах, а также корректно учитывает влияние входного и выходного каналов штампов (рис. 1).

Применение исходных кольцевых сеток к анализу задач РКМУП вязких материалов через многоугольные штампы на рис. 1 подтвердило наличие поворотных мод деформации, а также позволило проиллюстрировать динамику формирования макроскопической ротации в объемах заготовок посредством построения замкнутых ротационных петель для измеряемых углов  $\alpha_i$ , определяющих локальные углы поворотов главных осей течений через многоугольные штампы.

**Выражение благодарности.** Ассистент каф. технической механики ДГМА, к.т.н. Периг А.В. выражает благодарность и признательность научному руководителю к.т.н., доц. Подлесному С. В.

#### Литература

1. Equal-channel multiangular extrusion of semicrystalline polymers / V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak et al. // Polymer Engineering & Science. – 2010. – v. 50, N 5. – p. 1000-1006.
2. Deformation behaviour and mechanical properties of polypropylene processed by equal channel angular extrusion / R. Boulahia, J.M. Gloaguen et al. // Polymer. – 2009. – v. 50, N 23. – p. 5508-5517.
3. Equal Channel Angular Extrusion of Soft Solids / A.V. Perig, A.M. Laptev, N.N. Golodenko et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – v. 527, N 16-17. – p. 3769-3776.

## ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ И СТОЙКОСТЬ ПРИ НАГРЕВЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА, ПОДВЕРГНУТЫХ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ

Поздеева Н.А.

Россия, ИМАШ УрО РАН, [pozdejeva@imach.uran.ru](mailto:pozdejeva@imach.uran.ru)

Эффективным способом формирования на стальных поверхностях функциональных нанокристаллических слоев является фрикционная обработка (ФО) скользящими инденторами, проводимая в условиях исключаяющих заметный нагрев поверхности трения. Важным преимуществом данной обработки является применимость к изделиям практически любой формы, изготовленных не только из мягких и пластичных материалов, но и таких высокопрочных и труднодеформируемых

материалов как закаленные стали со структурой мартенсита. В работе [1] было показано, что с увеличением концентрации углерода от 0,38% до 1,35% в закаленных углеродистых сталях прочность нанокристаллических структур трения возрастает, однако эффективность повышения теплостойкости снижается.

**Цель данного исследования** заключалась в изучении влияния наноструктурирующей фрикционной обработки на структуру, химический состав, деформационное упрочнение и поведение при нагреве обработанных лазером низкоуглеродистых сплавов железа.

В результате лазерной закалки, за счет достижения сверхвысоких скоростей охлаждения металла, в поверхностном слое армко-железа (0,042%С) и стали 20 (0,20%С) формировалась мартенситная структура (рис. 1а). Лазерная обработка в режиме с оплавлением поверхности карбонильного железа вследствие недостаточной концентрации углерода (0,003%С) не привела к формированию на поверхности мартенситных структур.

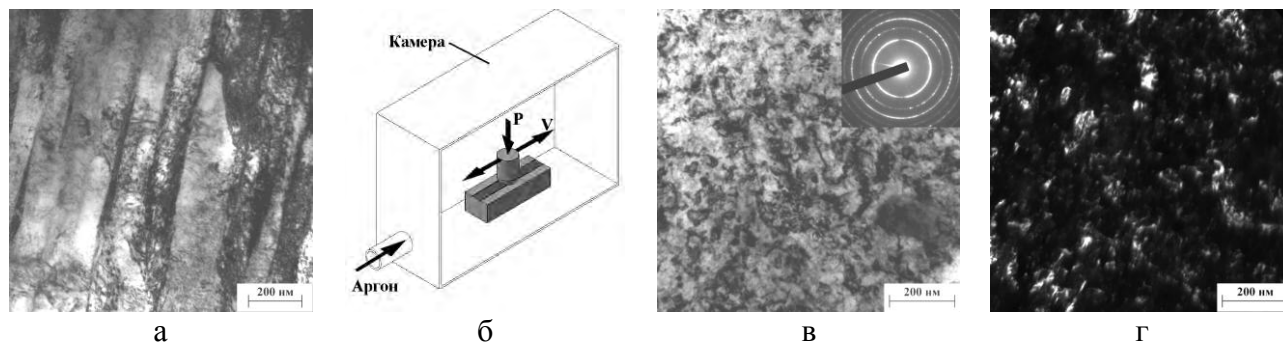


Рис. 1 Структура мартенсита стали 20 после лазерной закалки (а), схема фрикционной обработки (б) и нанокристаллическая структура, сформированная в поверхностном слое при ФО стали 20

Фрикционная обработка индентором из  $Al_2O_3$  (рис. 1б) существенно повышает уровень микротвердости рассматриваемых железоуглеродистых сплавов, подвергнутых лазерному излучению (от 1,1 до 6,0 ГПа – у карбонильного железа, от 2,3 до 7,0 ГПа – у армко железа и от 4,4 до 9,4 ГПа у стали 20). Как показал энергодисперсионный микроанализ столь значительное упрочнение исследуемых материалов не связано с изменением химического состава поверхности трения, а именно с формированием твердых растворов кислорода в железе или механолегированием поверхностного слоя более высокопрочным материалом индентора. Наблюдался перенос лишь отдельных мелких частиц  $Al_2O_3$  (стрелка 1 на рис. 2а) с повышенным содержанием кислорода и алюминия (рис.2б), на основной площади свободной от частиц изменения химического состава не было обнаружено (рис. 2в). Электронно-микроскопическим исследованием установлено, что интенсивное упрочнение исследуемых материалов при ФО обусловлено сильным диспергированием исходной структуры до субмикро- и нанокристаллического состояния (рис. 1в, г).

Исследование теплостойкости упрочненных ФО поверхностных слоев показало, что у карбонильного железа более высокая твердость диспергированного слоя по сравнению с исходным недеформированным неотпущенным состоянием сохраняется во всем исследованном диапазоне температур часового отпуска (100-600°C) (рис. 3а), у армко-железа – при нагреве до 570°C (пунктир на рис. 3б) и у стали 20 – до 480°C (пунктир на рис. 3в). Полученный результат свидетельствует, что эффективность повышения теплостойкости при ФО значительно выше у низкоуглеродистых материалов, чем у высокоуглеродистых сталей, повышенная теплостойкость которых после трения по сравнению с исходным закаленным состоянием сохраняется только до 300-350°C [1].

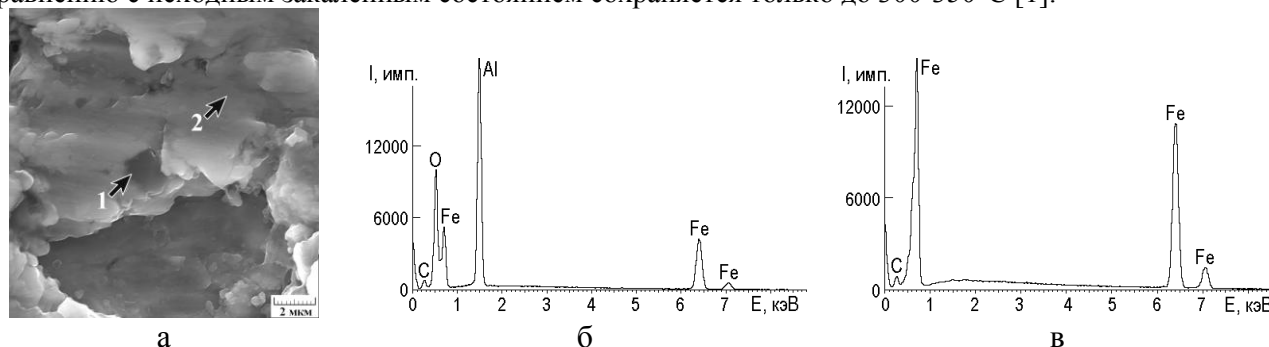


Рис. 2 Изображение на электронном сканирующем микроскопе (а) и энергодисперсионный



микроанализ (б, в) поверхности трения карбонильного железа: б – спектр элементов при анализе на частице, указанной стрелкой 1; в – спектр элементов при анализе на участке, указанном стрелкой 2

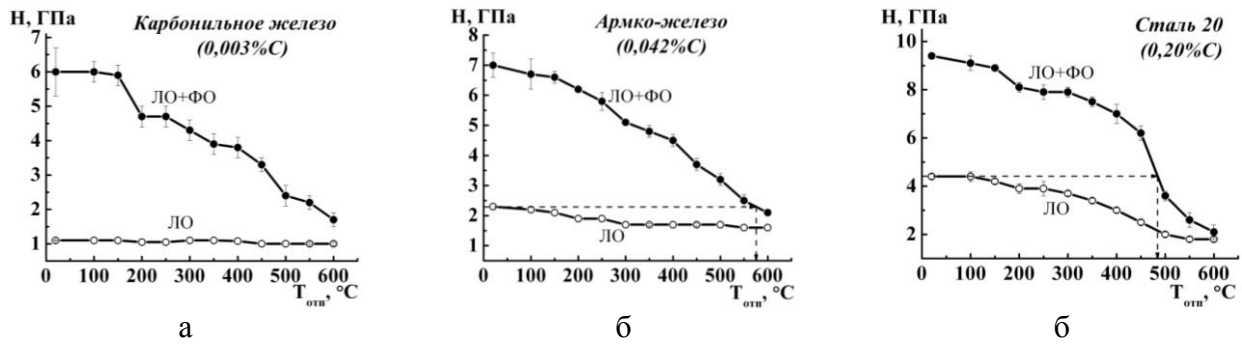


Рис. 3 Влияние температуры отпуска (выдержка 1 ч) на микротвердость железа и стали: ЛО – лазерная обработка; ФО – фрикционная обработка индентором из  $Al_2O_3$

Исследование эволюции при отпуске продолжительностью 1 ч нанокристаллической структуры, сформированной фрикционной обработкой в поверхностном слое стали 20 (рис. 1в, г), показало, что размер кристаллитов не превышает 100 нм при нагреве до 350°C (рис. 4а, б), а при температуре отпуска 450°C обнаружено формирование «бимодальных» структур (рис. 4в, г), содержащих высокопрочные участки с нанокристаллической структурой и области с рекристаллизованными зернами субмикронных размеров. «Бимодальная» структура в упроченном фрикционной обработкой поверхностном слое стали 20 возникает и после отпуска при 550°C. Сохранение областей с нанокристаллической структурой в упроченном ФО поверхностном слое во многом обуславливает отмеченный у низкоуглеродистых сплавов эффективный рост теплостойкости при высоких температурах отпуска.

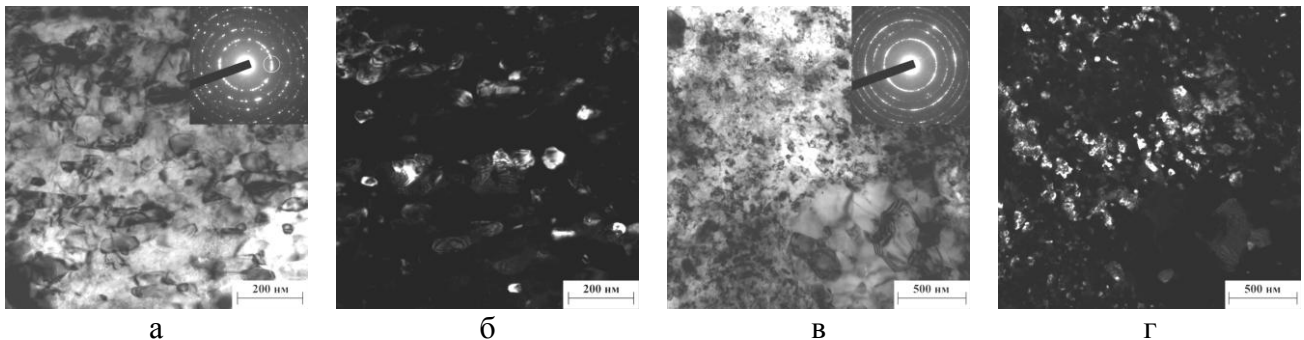


Рис. 4 Нанокристаллическая структура, сохранившаяся после отпуска (выдержка 1 ч) при 350°C (а, б) и «бимодальная» структура, сформировавшаяся после отпуска при 450°C (в, г) в поверхностном слое закаленной лазером стали 20, подвергнутой фрикционной обработке. Автор выражает благодарность д.т.н. Макарову А.В. и к.т.н. Юровских А.С.

Работа выполнена при поддержке проекта №12-П-1-1027 и гранта РФФИ № 11-08-01025-а.

1. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Малыгина И.Ю., Солодова И.Л. Повышение теплостойкости и износостойкости закаленных углеродистых сталей фрикционной упрочняющей обработкой // *МиТОМ*. 2007. № 3. С. 57-63.

### ВЛИЯНИЕ ВЫЛЕЖИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ AL-LI-CU-ZR, ПОДВЕРГНУТОГО МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

Распоиенко Д.Ю.

Россия, Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт физики металлов Уральского Отделения РАН, [dmitrijr.asp@gmail.com](mailto:dmitrijr.asp@gmail.com)

Выдержка при комнатной температуре (вылеживание) является неизбежным этапом в технологической цепи термомеханической обработки металлических материалов. Представляет интерес исследование влияния длительного вылеживания на размерную и фазовую стабильность

нанокристаллической (НК) структуры, образовавшейся в промышленном сплаве 1450 системы Al-Li-Cu-Zr с комплексной добавкой (Sc + Mg) в процессе мегапластической деформации кручением (МПДК), а также при последующем низкотемпературном отжиге.

Состав сплава приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав легированного сплава 1450, масс. %

Cu	Li	Zr	Sc	Mg	Al
3,1	2,0	0,1	0,8	0,96	Ост.

Для получения рекристаллизованной НК – структуры исследуемый сплав подвергался МПДК в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре с последующим низкотемпературным отжигом при 150 °С в течение 10 часов.

Структуры и фазовый состав сплава после деформации, отжига и последующего вылеживания исследовались электронно-микроскопически в электронном микроскопе JEM – 200 СХ и рентгенографически на дифрактометре ДРОН – 3М в монохроматизированном  $\text{Cu } K_{\alpha}$ - излучении.

**Структура сплава после мегапластической деформации.** При мегапластической деформации в исследуемом сплаве образуются равноосные мелкодисперсные нанофрагменты (рис. 1 а). Кольцевой характер соответствующих электронограмм указывает на их большеугловую разориентацию. Диаметр нанофрагментов и их размерная однородность зависят от режима МПДК.

При МПДК наряду с нанофрагментацией частично происходит динамическая рекристаллизация: на электронно-микроскопических изображениях сплава, наряду с нанофрагментами, выявляются равноосные нанозерна того же размера. Интенсивность динамической рекристаллизации повышается с увеличением угла поворота  $\varphi$  от  $2\pi$  до  $10\pi$  рад при давлении  $P = 4$  ГПа и становится максимальной при угле  $\varphi = 20\pi$  рад и давлении  $P = 8$  ГПа.

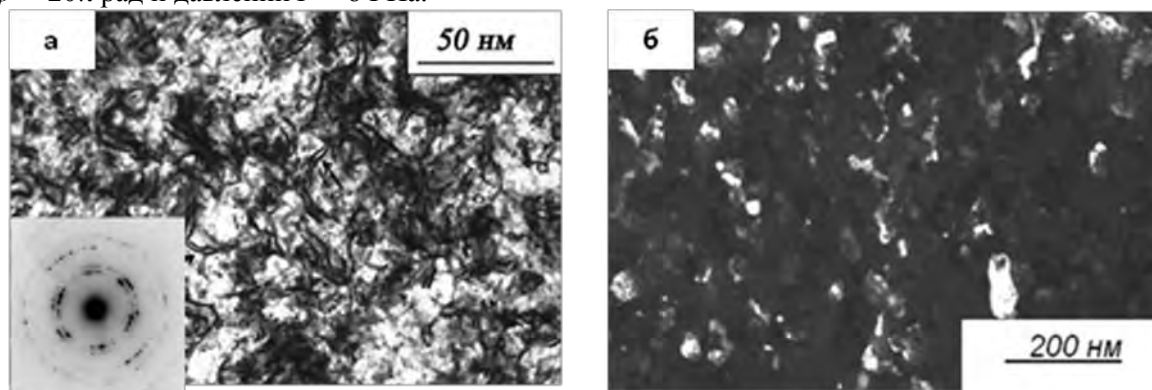


Рис. 1 Структура легированного сплава 1450: а- светлопольное изображение фрагментированной структуры после деформации  $P = 4$  ГПа,  $\varphi = 10\pi$ ; б – темнопольное изображение рекристаллизованных нанозерен в рефлексе  $(220)_{\text{Al}}$  после деформации  $P = 8$  ГПа  $\varphi = 20\pi$  и отжига при 150 °С, 15 ч

Низкотемпературный отжиг 150 °С, 15 ч, используемый после МПДК, приводит к образованию в сплаве рекристаллизованной нанокристаллической структуры. Образовавшиеся при отжиге нанозерна имеют равноосную форму и хорошо сформированные границы (рис. 1 б). Их размеры уменьшаются при возрастании степени предшествующей деформации.

**Структура сплава после вылеживания.** Рентгеноструктурное исследование выявило, что вылеживание сплава после МПДК в течение 18 месяцев приводит к релаксации накопленных при деформации напряжений: на рентгенограммах замечено сужение дифракционных максимумов, в частности, максимумов  $(311)_{\text{Al}}$  и  $(420)_{\text{Al}}$  относительно деформированного состояния. Электронно-микроскопическое изучение установило, что это связано с процессами структурной релаксации: возвратом, полигонизацией и рекристаллизацией, сохраняющими при этом нанокристаллический масштаб структурного состояния (рис. 2 а). Дисперсность и однородность образовавшейся рекристаллизованной НК- структуры зависят от режима МПДК.

Характер границ образовавшихся нанозерен определяется режимом деформации: в случае МПДК при  $P = 4$  ГПа,  $\varphi = 2\pi$  рад преобладают изогнутые (выпукло – вогнутые) неравновесные границы, а повышение степени деформации ( $P = 4$  ГПа,  $\varphi = 10\pi$  рад) приводит к появлению нанозерен с прямолинейными равновесными границами (рис. 2 а). Предполагается, что нанозерна с выпукло-вогнутыми границами формируются посредством трансформации *in situ* образовавшихся при МПДК



нанофрагментов, а с прямолинейными границами – за счет спрямления границ динамически рекристаллизованных нанозерен.

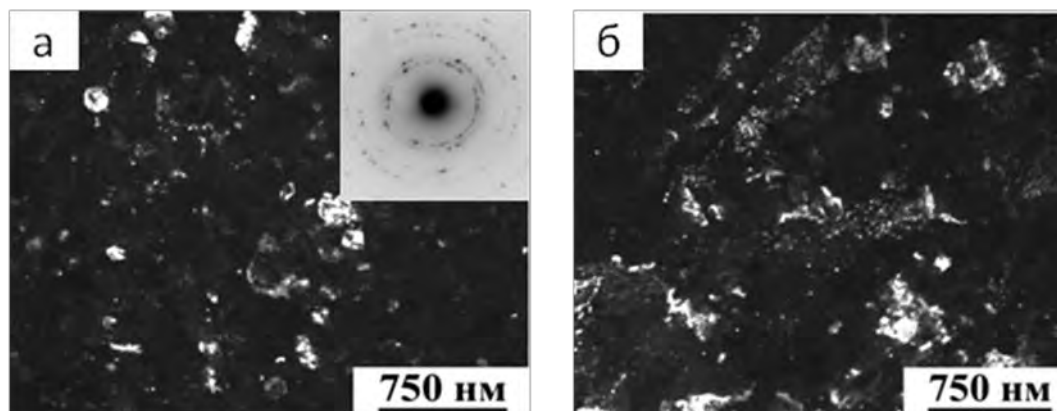


Рис. 2. Структура легированного сплава 1450 после МПДК и вылеживания при 20 °С 1,5 года: а -  $P = 8$  ГПа,  $\varphi = 10\pi$  рад в рефлексе  $(220)_{Al}$ , б -  $P = 4$  ГПа,  $\varphi = 10\pi$  рад в рефлексах  $(530)_{T_2}$  и  $(660)_{S_1}$ .

Обнаружено, что кроме рекристаллизации, при вылеживании сильнодеформированного сплава происходит распад твердого раствора. Частицы стабильных фаз  $T_2$  ( $Al_6CuLi_3$ ) и  $S_1$  ( $Al_2LiMg$ ) выделяются как гетерогенно на границах нанозерен, дислокациях, фрагментах дипольных границ, так и гомогенно в матрице (рис. 2 б). Повышение степени деформации способствует увеличению их объемной доли, размеров и плотности распределения. Можно заметить, что эти фазы в исследуемом сплаве с обычной микрокристаллической структурой выделяются гомогенно только при высокотемпературных отжигах, а при естественном старении образуются метастабильные фазы  $\delta'$  ( $Al_3Li$ ) и  $\theta'$  ( $\theta''$ ) ( $CuAl_2$ ).

Образовавшаяся при отжиге 150 °С, 15 ч нанокристаллическая структура сохраняет размерную стабильность в процессе длительного вылеживания. Морфология, характер распределения и объемная доля выделившихся при отжиге частиц фаз  $T_2$  и  $S_1$  в течение последующего вылеживания также не изменяются.

#### Выражение благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.ф.-м.н. Пушину В.Г. и научному консультанту к.т.н. Кайгородовой Л.И. за помощь и содействие в проведении исследований.

## РАЗРАБОТКА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ ИЗ СТАЛИ Р6М5

Романенко А. А.

Россия, Тульский государственный университет, [yaromanenkov@rambler.ru](mailto:yaromanenkov@rambler.ru)

На основе оптимального планирования и математического моделирования исследован процесс деформирования малопластичной стали Р6М5 прямым выдавливанием со степенью обжатия 0,5.

Синтезирован точный D-оптимальный план эксперимента для прямого выдавливания. Спроектирована жаропрочная оснастка. Изготовлены оснастка и образцы. Проведены высокотемпературные испытания при разных температурах и скоростях нагружения в исследуемом факторном пространстве. Выполнена статистическая обработка экспериментальных результатов с определённой степенью достоверности и надёжности. Построена двухфакторная математическая модель, связывающая сопротивление деформации с температурой и скоростью деформирования стали Р6М5. Получены графические зависимости критериев от варьируемых факторов. Установлены закономерности их изменения от температуры. Выявлено, что сопротивление деформации от температуры изменяется немонотонно: снижается, проходит через экстремум – минимум и возрастает. Функциональные зависимости исследованы на экстремум как функции одной или нескольких переменных. Установлены температурные координаты точек экстремума -  $t_{6\min}$  [1]. По экстремальным значениям  $t_{6\min}$  определены оптимальные условия и назначены рациональные режимы прямого выдавливания быстрорежущих сталей при наименьших сопротивлениях и усилиях,

которые использованы в ресурсосберегающих технологиях получения металлорежущих инструментов повышенной стойкости прямым выдавливанием в условиях сверхпластичности .

Научный руководитель работы – Гвоздев А.Е.

1. Гвоздев А. Е. Производство заготовок быстрорежущего инструмента в условиях сверхпластичности. – М.: Машиностроение, 1992. – 176 с.
2. Макаров Э. С., Гвоздев А. Е. Теория пластичности дилатирующих сред. – Из-во Грифф. – 2000. – 352 с.

## КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ

Романенко М. А.

Россия, Тульский государственный университет, [bysinka16031989@mail.ru](mailto:bysinka16031989@mail.ru)

**Анализ методов определения энергии дефектов упаковки. Определение энергии дефектов упаковки методом трансмиссионной электронной микроскопии.** Традиционно энергию дефекта упаковки измеряют по равновесному расщеплению дислокаций методом трансмиссионной электронной микроскопии. Ширина электронномикроскопического изображения дислокации обычно  $\omega \sim \xi \sim 100 \text{ \AA}$ . Две частичные дислокации видны порознь, если ширина расщепления . Поэтому большинство таких измерений сделано на сплавах с низкой энергией дефекта упаковки: . Уменьшить ширину изображения до  $\omega \sim 10 \text{ \AA}$  можно за счёт сильного (до  $2^\circ$ ) отклонения отражающей плоскости от брэгговского угла, чтобы в тёмном поле светились лишь узкие, сильно искривлённые полосы около оси дислокации. Этот метод «слабых пучков» позволяет различать две частичные дислокации на расстоянии  $r \approx 20 \text{ \AA}$  (при  $\epsilon_{nv} \lesssim 4 \cdot 10^{-2}$  – даже в чистых металлах). Ещё вдвое меньшее  $r$  удастся измерять, сравнивая распределение контраста в наблюдаемом изображении дислокации (где расщепления не видно) с набором изображений с переменным параметром  $r$ , синтезированных на ЭВМ для данных условий съёмки. Граница измерения в три раза выше, если наблюдать расщепление в тройном стыке, где кривизна частичной дислокации  $\vec{b}_1$  уравновешена натяжением дефекта упаковки.. Фактическое рассеяние от всех причин даёт среднеквадратичную ошибку в 10-30 %. При видны только заведомо неравновесные дефекты упаковки – диски от стока точечных дефектов. Для них оценивают по критическому размеру петли (когда дефект исчезает) – по статистике многих петель в один момент. Или следя за эволюцией одной петли in situ, или по отношению скоростей «усадки» петли с дефектом упаковки и без него. Экспериментально энергию дефекта упаковки можно оценить косвенным путём по энергии двойниковой границы. В г. ц. к. решётке одно нарушение в правильном порядке чередования плоскостей может дать двойниковую границу. В чередовании ABCABCACBA... выделена граница двойника. С одной стороны от этой границы идёт чередование ABCABC..., а с другой – CBACBA..., что и характеризует двойник. Чем меньше энергия двойниковой границы, тем чаще можно встретить двойники отжига в данном металле. По величине радиуса  $r$  частичной дислокации в растянутом узле можно вычислить энергию дефекта упаковки. В точке  $s$  на частичную дислокацию действует восстанавливающая сила  $F$ , стремящаяся выпрямить дислокацию вследствие её линейного натяжения. В этой же точке в противоположном направлении на частичную дислокацию действует сила поверхностного натяжения дефекта упаковки  $\gamma$  – дефект упаковки стремится уменьшить свою

площадь и стянуть узел. Значение силы, отнесённой к единице длины дислокации  $f = \frac{\alpha G b^2}{r}$ . В точке  $s$

для равновесной конфигурации растянутого узла  $f = \gamma$  и, следовательно:  $\gamma = \frac{\alpha G b^2}{r}$ . Практически этот метод определения  $\gamma$  из-за трудности измерения  $r$  применим только к материалам с низкой энергией дефекта упаковки ( $\alpha$ -латунь, алюминиевая бронза и др.). Поскольку не всегда имеется возможность определять энергию дефектов упаковки экспериментально, существуют косвенные экспериментальные методы [2,3].

**Определение энергии дефектов упаковки на основании данных о пластических свойствах металлов и сплавов.** Ширина расщеплённой дислокации играет существенную роль в процессах пластической деформации. В частности она определяет энергию активации поперечного скольжения, энергию образования порога и некоторые другие важные характеристики. Поэтому в результате измерения пластических свойств материалов можно получить сведения о величине энергии д. у.

Однако количественные оценки, к сожалению, зависят от конкретной модели, использованной для расчёта. Наиболее ранние определения энергии д. у. были проведены Зегером по величине напряжения начала III стадии кривых деформационного упрочнения монокристаллов ( $\tau_{III}$ ). Учитывая модель плоских скоплений перед барьерами и их преодоление на третьей стадии деформации с помощью термически активируемого поперечного скольжения, он вычислил энергии д. у. некоторых металлов.

Для меди Зегер получил значение  $\gamma = 169 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$ , что значительно превышает оценки другими методами. Данные работ для сплавов меди с цинком, галлием и германием, полученные из графиков температурной и скоростной зависимости  $\tau_{III}$ , качественно указывают на уменьшение энергии дефектов упаковки с повышением содержания примеси. Однако ход кривых и абсолютные оценки значительно отличаются от полученных другими методами. Сомнения о возможностях применения этого метода высказаны в ряде работ. По мнению автора, дальнейшая разработка этого метода может позволить более широко использовать его для уточнения значений энергии д. у., полученных другими методами. По-видимому, наибольшую ценность он может приобрести для кристаллов с высокой  $\gamma$ , в частности для металлов с о. ц. к. решёткой. Но для этого необходим обязательный учёт сил Пайерлса. К сожалению, метод исследования релаксации напряжений имеет ряд недостатков, присущих всем методам определения  $\gamma$ . Например, необходимо предположить, что хотя бы в интервале температур измерения величины  $\gamma$  не зависит существенно от температуры.

**Определение энергии дефектов упаковки по характеру текстур деформации и рекристаллизации.** В ряде работ подробно рассмотрена связь текстур деформации и рекристаллизации с э. д. у. для г. ц. к. металлов и сплавов. Понятно, что весьма заманчивым кажется использование метода анализа полюсных фигур, обладающего чрезвычайно высокой статистической ценностью – в качестве количественного метода определения. Авторы одной из работ построили калибровочные графики зависимости  $\gamma$  – текстурный параметр, причём в качестве реперных точек использованы значения  $\gamma$ , определённые другими методами. Недостатком такого подхода является предположение, сделанное авторами, что э. д. у. не зависит от температуры. Кроме того, они ориентировались только на температурную зависимость упругих свойств для металлов, прокатанных при разных температурах. Естественно, что результаты определения  $\gamma$  по таким образом калиброванным графикам совпадали с результатами, полученными по методу, по которому проводили калибровку. Метод очень чувствителен и достаточно достоверен, если пользоваться им как интерполяционным методом, но не как экстраполяционным, так как неизвестно поведение  $\gamma$  в области экстраполяции. На рис. 2 приведены изменения характеристики текстуры прокатки для сплавов на основе меди и изменения энергии д. у. в зависимости от состава сплавов. Видно, что совпадение характера зависимости существует не для всех концентраций. По мнению автора, несовпадение подобного рода обязательно должно быть при росте концентрации, так как при низких  $\gamma$  происходит смена механизма деформации: обычное скольжение в значительной степени заменяется механическим двойникованием – это немедленно сказывается как на текстуре деформации, так и на текстуре рекристаллизации. Метод, по-видимому, является одним из наиболее достоверных методов исследования температурной зависимости, хотя он и не обладает в ряде случаев такой чувствительностью, как, например, электронномикроскопический метод анализа растянутых дислокационных узлов. В частности, положительными качествами этого метода является его большая статистическая достоверность – во-первых, текстуры являются продуктом действия большого количества дислокаций, т. е. при анализе текстур выявляются усреднённые свойства значительного массива дислокаций; во-вторых, съёмку текстур проводят так, чтобы получить данные, усреднённые по объёму образца.

**Метод когерентных двойниковых границ.** Этот метод практически не отличается от обычных металлографических методов исследования, и по причине своей доступности является наиболее привлекательным для использования. Для исследования используют образец – шлиф с протравленными границами. Возможны два способа приготовления объекта исследования. Первый способ: деформация всей серии исследуемых образцов со степенью деформации более 30% (чаще всего деформацию осуществляют холодной прокаткой полосы исследуемого металла) и последующий отжиг деформированных образцов при температурах, лежащих в интервале несколько выше температуры первичной рекристаллизации, в течение 1,5 ч. Затем полировкой и травлением готовят металлографический шлиф и просматривают его при небольших увеличениях (в 150 раз) в оптическом микроскопе. Второй способ: проводят просмотр и фотографирование шлифов-образцов, приготовленных закалкой от температуры горячей деформации (возможен также вариант просмотра и

фотографирования шлифа непосредственно в условиях горячей деформации – высокотемпературная металлография). Его можно использовать при исследовании особенностей горячей деформации. Измерения проводили на фотографиях, полученных, как указано выше. Наиболее распространённый вариант метода когерентных двойниковых границ основан на построении графиков типа представленных на рис. 3. По оси абсцисс отложено количество просмотренных в микроскопе полей, по оси ординат – отношение числа двойников отжига к числу зёрен в поле зрения. Видно, что просмотр более 100 полей при увеличении в 100-150 раз обеспечивает минимально возможную при данном методе экспериментальную ошибку в определении величины так называемой частоты появления

двойников отжига  $\frac{N_{дв}}{N_{зёрен}}$ . По-видимому, в каждой серии такого рода экспериментов целесообразно устанавливать необходимое количество полей для обеспечения минимальной экспериментальной ошибки. Следующим этапом является построение графиков зависимости частот появления двойников от таких характеристик, как состав сплава, степень и температура деформации и т. д., характерных для каждого сплава или определённого состояния материала. Графики подобных зависимостей легко поддаются калибровке по данным о величине  $\gamma$ , полученным методами типа метода узлов. Тогда

создаётся возможность построения графиков зависимости  $\frac{N_{дв}}{N_{зёрен}}$  от  $\gamma$ , которые можно использовать в дальнейшем для сравнения величин  $\gamma$  различных состояний и сплавов для данной группы сплавов по

экспериментальным данным о величине  $\frac{N_{дв}}{N_{зёрен}}$ . Ясно, что калибровка включает этапы интерполяции и экстраполяции, которые требуют большой осторожности и хорошего знания диаграмм состояния исследуемых сплавов.

Научный руководитель работы – Гвоздев А.Е.

1. Вишняков Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. – М.: «Металлургия», 1975. – 480 с.
2. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: «Металлургия», 1983. – 232 с.
3. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть I. Дефекты решётки. – М.: «Металлургия», 1982. – 280 с.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ С ПРЕДЕЛОМ ТЕКУЧЕСТИ БОЛЕЕ 500МПа НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

**Рябов В.В.**

*Россия, ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», e-mail: victorm@crism.ru*

Современные материалы и конструкции из них подвергаются опасным воздействиям природного характера и эксплуатационным нагрузкам (зоны высокой сейсмической активности, ударно-волновые нагрузки, неблагоприятный рельеф). В связи с этим кроме высокой прочности материал должен обладать способностью к деформированию при климатических температурах без потери пластической устойчивости [1-3].

В настоящей работе проведено исследование влияния различных режимов производства и уровня легирования высокопрочных сталей на механические характеристики, включая способность к холодной деформации.

Изготовление листового проката из стали с пределом текучести 500 МПа и выше проводилось с использованием термомеханической обработки, закалки с отпуском, закалки с прокатного нагрева, закалки с прокатного нагрева и отпуском. Производился анализ влияния уровня легирования, а также структурных особенностей на равномерное удлинение рассматриваемых сталей.

Лабораторные эксперименты проводились в научно-экспериментальном комплексе с использованием реверсивного стана ДУО-600. Растяжение цилиндрических образцов с диаметром рабочей части 6 мм выполняли на испытательной машине Instron 3382 в соответствии с ГОСТ 1497. Металлографические исследования осуществлялись с использованием автоматизированного комплекса «Thixomet Pro».

Наибольшее влияние на величину равномерного удлинения оказывают размер зерен и субзерен, количество и морфология частиц вторых фаз, а также соотношение структурных составляющих — феррита, бейнита, мартенсита и остаточного аустенита, обусловленные технологией производства и уровнем легирования сталей.

С точки зрения технологии производства наиболее оптимальными свойствами обладали образцы, изготовленные после закалки с отпуском, при одном и том же уровне прочности пластические характеристики, в том числе и равномерное удлинение, были на 5-20% выше, чем у образцов, изготовленных после закалки с прокатного нагрева и отпуска при той же температуре, что связано с высокой чувствительностью стали при равномерной деформации к локализации пластического течения, в частности, по границам раздела «матрица – карбид».

Выражение благодарности научному руководителю д.т.н. Хлусовой Е.И.

## СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОКАТАННОЙ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 05Г2МФБ

Сергеев С.Н.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, semen@imsp.ru*

**Введение** Применение теплой прокатки с целью формирования субмикрокристаллической (СМК) структуры в низкоуглеродистых сталях [1,2] позволило получить высокий уровень механических свойств, недостижимый традиционными методами термической обработки. Для сталей данного класса это направление является перспективным, поскольку оно широко используется при строительстве магистральных нефте- и газопроводов, работающих в сложных климатических условиях и при высоком давлении [3], то есть к ним предъявляются повышенные требования по уровню механических свойств. Таким образом, получение низкоуглеродистых сталей с СМК структурой является весьма актуальной задачей современного материаловедения [4].

**Материал и методики эксперимента** В качестве материала исследования была выбрана низкоуглеродистая сталь 05Г2МФБ (Fe– 1,65%Mn-0,29%Si-0,07%C-0,08%V-0,05%Nb-0,008%P-0,007%S-0,0022%Mo), широко применяемая в магистральных трубопроводах [3].

Для получения большой пластической деформаций использовали метод интенсивной теплой прокатки. Слитки, из которых изготавливали заготовки для прокатки размером 22 мм x 22 мм x 100 мм, выплавляли в индукционной печи, отжигали при температуре 1000 °С и проковывали в интервале температур 1100 – 950 °С.

Прокатку проводили за несколько проходов до конечного сечения прутков 8x8 мм с относительным сужением  $\psi = 10-15\%$  в каждом проходе и ступенчатом понижении температуры с 750 °С до 550 °С. Накопленная степень деформации рассчитывалась как сумма истинных относительных сужений и составила  $\varphi = 2,7$ .

Микроструктура изучалась с помощью автоматического анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD-анализ). EBSD - анализ проводился при помощи программного обеспечения CHANNEL 5, установленного на растровом электронном микроскопе TESCAN с полевым катодом. Шаг сканирования (размер пикселя) варьировался от 50 до 300 нм. Для сведения ошибки к минимуму каждая электронограмма автоматически индицировалась по шести Кикучи-линиям. Доля индицированных электронограмм составляла ~99.5% от их общего числа. Разориентировка вычислялась между соседними (смежными) точками сканирования. Малоугловые границы (МУГ) с разориентировкой менее 2° не учитывались в силу недостаточной точности определения.

Механические испытания на растяжение проводили на универсальном динамометре "INSTRON-1185" на плоских образцах при комнатной температуре со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

**Результаты и их обсуждение** В ходе исследований было показано, что проведение теплой прокатки со степенью деформации  $\varphi=2,7$  приводит к образованию структуры, вытянутой в направлении прокатки. В поперечном прокатке сечении фрагменты имели равноосную форму с размером фрагментов около 0,6-0,8 мкм. Вблизи границ фрагментов наблюдалась высокая плотность дислокаций. Электронограмма, снятая с участка диаметром 4 мкм, представляла систему рефлексов, расположенных на концентрических окружностях, что характерно для поликристаллических материалов. В продольном направлении длина фрагментов составляла более 15 мкм. Таким образом, полученная структура была классифицирована как СМК волокнистого типа.



В незначительном количестве присутствуют карбиды сферической формы, расположенные неравномерно по объему стали. Области с карбидами вытянуты вдоль направления прокатки. Размер карбидов составлял от 20 до 50 нм. Размер колоний близок к размеру фрагментов.

Для более детального исследования микроструктуры был проведен EBSD-анализ, который позволил определить разориентировку между границами кристаллитов, долю малоугловых границ и определить текстуру.

EBSD-анализ показал, что в поперечном сечении наблюдается неоднородная структура. В ней присутствуют как рекристаллизованные участки с мелкокристаллической структурой, так и участки с крупнокристаллической структурой. В теле крупных зерен наблюдается ячеисто-субзеренная структура. Это свидетельствует об одновременном протекании при интенсивной теплой прокатке процессов динамической рекристаллизации и процессов динамического возврата [5]. По всей видимости, неоднородность процесса динамической рекристаллизации по сечению образцов связана с локализацией пластической деформации при прокатке стали в результате неравномерного распределения карбидов железа, ниобия и ванадия, типичных для сталей данного класса по объему образца.

Локализация пластической деформации приводит к неравномерному распределению плотности дислокаций по объему образца. И в тех областях, где она достаточно высока, развиваются процессы рекристаллизации и образуются новые зерна с высокоугловыми границами. Там же, где плотность дислокаций недостаточна для активации динамической рекристаллизации, протекает процесс динамического возврата и формируется субзеренная структура с малоугловыми границами дислокационного типа.

В продольном сечении стали 05Г2МФБ формируется многокомпонентная текстура  $\{112\}\langle 101\rangle$ ,  $\{111\}\langle 101\rangle$  и  $\{111\}\langle 112\rangle$ . Формирование такой структуры обусловлено тем, что в направлении вдоль оси прокатки действуют растягивающие напряжения, а в направлении, перпендикулярном поверхности образца – сжимающие напряжения [5]. При этом в ОЦК материалах направление  $\langle 110\rangle$  должно устанавливаться параллельно направлению прокатки, приводя к развороту зерен вдоль направления прокатки.

В сечении, поперечном направлению прокатки, зерна преимущественно ориентированы по направлениям  $\langle 100\rangle$  и  $\langle 111\rangle$ . Это связано с тем, что при сжатии в силу симметрии кубической решетки в скольжении участвуют пары равноправных взаимно перпендикулярных плоскостей из семейства  $\{110\}$  [5]. Скольжение в них идет вдоль направлений  $\langle 111\rangle$ , результирующим для которых служат направления  $\langle 100\rangle$ .

Были построены распределения границ зерен по углам разориентировок в различных сечениях деформированных образцов стали (Рис.1). В сечении, перпендикулярном направлению прокатки, доля малоугловых границ составила 52%, в продольном сечении - 42%. Отличие в доле малоугловых границ обусловлено вытягиванием зерен в направлении прокатки в результате действия сжимающих напряжений. В результате разворот одних областей структуры относительно других идет эффективнее в продольном направлении прокатки сечении по сравнению с перпендикулярным сечением.

Формирование СМК структуры приводит к резкому повышению прочностных характеристик в обеих сталях почти в 2 раза по сравнению с исходным состоянием. Это обусловлено, в основном, высокой дисперсностью полученной СМК структуры, то есть за счет значительного вклада зернограницного упрочнения. Дополнительный вклад также вносится неравновесным состоянием границ и повышенной плотностью дислокаций.

Таким образом, было показано, что после интенсивной теплой прокатки в стали формируется СМК структура волокнистого типа, ориентированная в направлении прокатки. По изображениям микроструктуры в сечении, перпендикулярном направлению прокатки, удалось установить, что после прокатки формируется СМК структура смешанного типа. Это связано с протеканием конкурирующих процессов динамической рекристаллизации и динамического возврата.

#### **Выражение благодарности.**

Автор выражает благодарность научным руководителям д.т.н. Корзникову А.В. и к.т.н. Сафарову И.М. за содействие в работе и обсуждение результатов.

#### **Литература**

1. Сафаров И.М., Корзников А.В., Валиев Р.З., Бронфин Б.М., Емельянов А.А., Лаптенков Д.В. Влияние субмикроструктурной структуры на механические свойства низкоуглеродистых малоуглеродистых сталей. 1992. 73, 303.

2. Сафаров И.М., Галеев Р.М., Сергеев С.Н., Корзников А.В.. Особенности субмикроструктурной структуры и механических свойств низкоуглеродистой стали 12ГБА, подвергнутой тепловой пластической деформации. 2011. 12, 428.

3. Матросов Ю.И., Литвиненко Д.А., Голованенко С.А. Сталь для магистральных трубопроводов. – М.: Металлургия, 1989, 288 с.

4. Носкова Н. И., Мулюков Р.Р Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.

5. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткин Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 2005. 432с.

## МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГАДОЛИНИИ, ПОДВЕРГНУТОМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Смаржевская А.И.

*Россия, Московский Государственный Университет им.М.В. Ломоносова, smarzhhevskaya@physics.msu.ru*

В настоящее время большой интерес вызывает исследование магнитокалорического эффекта (МКЭ), на основе которого возможно создание нового типа высокоэффективных, экологически безопасных магнитных холодильников. В большинстве современных прототипов, для охлаждения в области комнатных температур, в качестве хладагента используется гадолиний.

Целью данной работы явилось исследование МКЭ в высокочистом гадолинии, подвергнутом процедуре интенсивной пластической деформации (ИПД). Особенностью метода ИПД является тот факт, что данная процедура не вносит загрязнений в исходный материал и позволяет получить образцы без пор, пригодные для структурных и магнитных измерений. Высокочистые образцы Gd были получены в результате специальной процедуры – дистилляции в ИМЕТ РАН и представляли собой друзы (набор) плотно сросшихся монокристаллов в форме длинных нитей с диаметром 30-100 нм (как показали структурные исследования на срезе, выполненном перпендикулярно направлению роста монокристаллов). Интенсивная пластическая деформация проводилась на наковальнях Бриджмена методом кручения под высоким гидростатическим давлением 4 ГПа при комнатной температуре с истинной деформацией 5 оборотов на образцах с исходными размерами: диаметр 10 мм и толщина 0,5 мм. Структурные исследования как исходного высокочистого Gd, так и Gd после ИПД проводились с помощью атомной силовой микроскопии.

Исследования структурного состояния образцов, подвергнутых ИПД, показал, что в результате такой обработки происходит «расплющивание» нитей и увеличение их диаметра до 300 нм.

Одновременно нами было проведено сравнительное исследование полевых и температурных зависимостей намагниченности полученных образцов Gd.

Данные по намагниченности были получены с помощью вибрационного магнитометра в полях до 12 кЭ, приложенных вдоль плоскости образца. Из температурных зависимостей намагниченности видно, что при фиксированном магнитном поле кривые  $\sigma(T)$  для Gd-ИПД расположены заметно ниже по сравнению с исходным Gd и показывают более плавное уменьшение намагниченности вблизи температуры Кюри  $T_c$ .

Из полевых зависимостей намагниченности  $\sigma(H)$  при различных температурах были построены кривые Белова-Аррота (рис. 1). Согласно термодинамической теории, в области  $T_c$  намагниченность определяется соотношением Белова-Аррота:

$$\frac{H}{\sigma} = \alpha + \beta\sigma^2,$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — термодинамические коэффициенты,  $\alpha = \alpha'(T - T_c)$ .

Согласно кривым Белова-Аррота, для исходного Gd,  $T_c \sim 291$  К,  $\alpha' = 13,8$  К<sup>-1</sup>·Г·см<sup>-3</sup> и  $\beta = 0,38$  Гс<sup>-2</sup>·см<sup>-9</sup>·Г<sup>3</sup>. Для Gd-ИПД соответственно были получены следующие значения:  $T_c \sim 292$  К,  $\alpha' = 22,3$  К<sup>-1</sup>·Г·см<sup>-3</sup> и  $\beta = 0,14$  Гс<sup>-2</sup>·см<sup>-9</sup>·Г<sup>3</sup>.



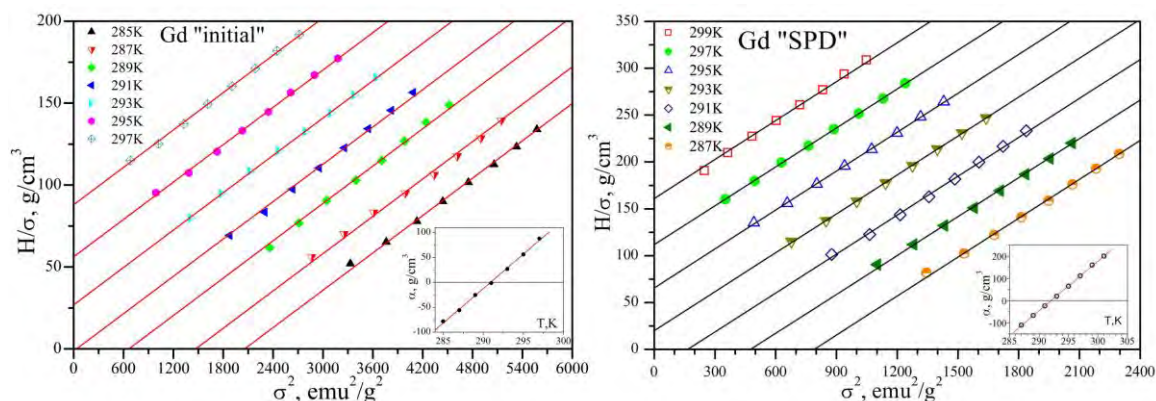


Рис. 1. Кривые Белова-Аррота для образцов Gd ("initial") и Gd-ИПД ("SPD").

Используя соотношение Максвелла

$$S_M(H) - S_M(0) = - \int_0^H \left( \frac{dI}{dT} \right)_{p,H} dH,$$

где  $I = \sigma \cdot \rho$ ,  $\rho$  - плотность вещества, из экспериментальных изотерм намагничивания было определено изотермическое изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  для изменения магнитного поля от 0 до  $H$ .

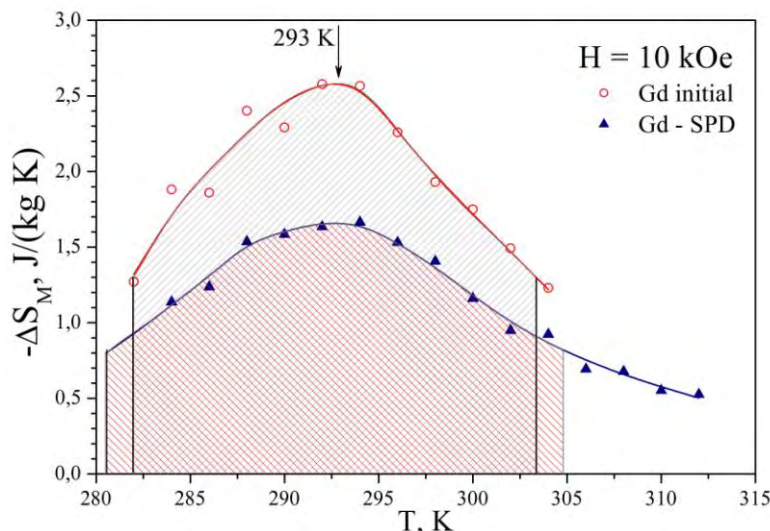


Рис. 2. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии  $\Delta S_M$ . Заштрихованная область под графиками соответствует величине хладоёмкости для образцов Gd и Gd-ИПД.

На рис. 2 приведены зависимости  $\Delta S_M$  для образцов исходного гадолиния и гадолиния, подвергнутого ИПД при изменении магнитного поля от 0 до 10 кЭ. Видно, что образец, подвергнутый ИПД, обнаруживает меньшую величину  $\Delta S_M$ .

Хладоёмкость  $q$  характеризует магнитокалорические свойства и определяет применимость магнитного материала в качестве рабочего тела магнитной холодильной машины. Величина хладоёмкости вычисляется из температурных зависимостей  $\Delta S_M$ , интегрированием в температурном интервале, где величина  $\Delta S_M$  достигает половины максимума.

Значение хладоёмкости, рассчитанное по нашим результатам для исходного Gd в поле 10 кЭ, составляет 43,8 Дж/кг, для Gd-ИПД – 31,6 Дж/кг.

Таким образом, интенсивная пластическая деформация приводит к наличию остаточных деформаций в гадолинии и, следовательно, к значительным локальным магнитоупругим взаимодействиям. Благодаря этому, происходит значительное уменьшение намагниченности, изменения магнитной части энтропии вблизи  $T_c$  и хладоёмкости.

Выражаю благодарность своему научному руководителю, профессору, д.ф.-м.н. С.А. Никитину, а также ведущему научному сотруднику, д.ф.-м.н. И.С. Терешинной и ведущему инженеру, к.т.н. Т.П. Каминской.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 10-02-00721 и 10-03-00848.

Литература:

1. K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, Int. J. Ref. 31, 945-961 (2008).
2. А.С. Андреевко, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин, УФН, 158, в.4, с.553-579 (1989).
3. К.П. Белов, Магнитные превращения, М. (1959).

## **АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АУСТЕНИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО СИМУЛЯТОРА «GLEEBLE -3800 ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

**Сошина Т.В.**

*Россия, ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», victorm@crism.ru*

Современные термомеханические симуляторы серии Gleeble позволяют моделировать процессы деформации аустенита низкоуглеродистой стали и регистрировать кинетику его последующей рекристаллизации, включая определение инкубационного периода и времени завершения процесса. В данной работе с помощью установки Gleeble 3800 методами двойного изотермического сжатия и релаксации напряжений исследуется рекристаллизация высокопрочных низкоуглеродистых сталей в условиях горячей прокатки.

По результатам исследования сделаны следующие выводы:

1. Динамическая рекристаллизация аустенита исследуемых сталей реализуется во всем объеме металла при степени деформации больше 70% при температурах горячей прокатки, что недостижимо в производственных условиях. Экспериментально подтверждено, что критическая деформация, необходимая для старта динамической рекристаллизации, тем меньше, чем мельче зерно аустенита.

С учетом ограниченной величины последовательных обжатий и снятия наклепа в паузах между ними благодаря статической рекристаллизации в исследуемой стали накопление пороговой деформации (движущей силы) динамической рекристаллизации в условиях дробной горячей прокатки маловероятно. Для начала этого процесса необходимо относительное снижение скорости или повышение температуры деформации, увеличение величины однократного обжатия, уменьшение исходного размера аустенитного зерна.

2. Статическая рекристаллизация аустенита с разным размером зерна после горячей пластической обработки проходит за время порядка или менее 10 с, что с учетом технологических ограничений при дробных схемах горячей прокатки означает полное завершение рекристаллизации в технологических паузах между последовательными обжатиями. При увеличении постдеформационной выдержки наблюдается медленный рост аустенитного зерна.

3. В работе рекомендованы режимы термомеханической обработки низкоуглеродистых низколегированных высокопрочных сталей, позволяющие увеличить дисперсность аустенитной фазы в процессе статической рекристаллизации.

Выражение благодарности

Автор благодарит д. ф-м. н. А. А. Зисмана и д.т.н. Е. И. Хлусову за неоценимую помощь при подготовке этой работы.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГОРЯЧЕМ ПРЕССОВАНИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАГРЕВОМ ПУЛЬСИРУЮЩИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ**

**Ткаченко Я.Ю.**

*Украина, Донбасская государственная машиностроительная академия, tkachenko1110@mail.ru*

Горячее прессование порошковых материалов с нагревом пульсирующим током позволяет минимизировать продолжительность обработки, использовать высокие нормы нагрева, вследствие чего минимизируется рост зерна, который часто ведет к улучшению механических, физических или оптических свойств, и устранить необходимость спекания примесей [1]. По данной технологии нагрев осуществляется пропуском тока непосредственно через слой порошка и/или через

проводящую матрицу. Недостатком рассматриваемой технологии является неоднородность распределения температуры и сложность ее контроля внутри порошковой заготовки, что влияет на неравномерное уплотнение порошка и неоднородности свойств, что в ряде случаев ухудшает качество изделий. На характер распределения температуры влияют электрические, теплофизические характеристики, пористость прессуемого материала и ее неоднородность, конструкция и материал оснастки, контактные электрические и термические сопротивления, конструктивные особенности установки для горячего прессования, режимы обработки [2, 3].

Целью настоящей работы является исследование влияние проводимости материала на характер температурного поля при горячем прессовании с нагревом пульсирующим электрическим током.

В представленной работе рассмотрен нагрев и последующее прессование проводящего ток порошка вольфрама в чистом виде W, а также не проводящего ток диоксида циркония  $ZrO_2$ . В обоих случаях порошок засыпали в матрицу с внутренним диаметром 30 мм и 40 мм, на высоту засыпки порошка 11,2 мм и 14,2 мм для первого и второго случая, соответственно.

Моделирование процесса производилось с помощью программного комплекса ABAQUS 6.9. Используемая в процессе моделирования конструкция оснастки схематически представлены на рис. 1. Моделирование горячего прессования порошка вольфрама осуществлялось пошагово через определенный промежуток времени. Время протекания процесса нагрева на одном шаге соответствовало времени прессования порошка на один миллиметр. При моделировании процесса нагрева на следующем шаге параметры геометрической модели образца принимались из расчета предыдущего. При моделировании процесса горячего прессования порошка производился учет изменения свойств материала, в зависимости от его относительной плотности, которая увеличивалась с увеличением давления. Свойства материала были взяты из работ [4, 5]. Режим нагрева порошка был принят на основе реальных экспериментов. Порошок вольфрама нагревался со скоростью примерно  $110^\circ\text{C}$  в минуту до температуры  $1700^\circ\text{C}$ , а порошок диоксида циркония - со скоростью примерно  $220^\circ\text{C}$  в минуту до температуры  $1450^\circ\text{C}$ . Затем порошок выдерживался при полученной температуре в течение 5 минут. Для регистрации температуры использовался пирометр, сфокусированный на дно отверстия в верхнем пуансоне на расстоянии 3 мм от поверхности образца.

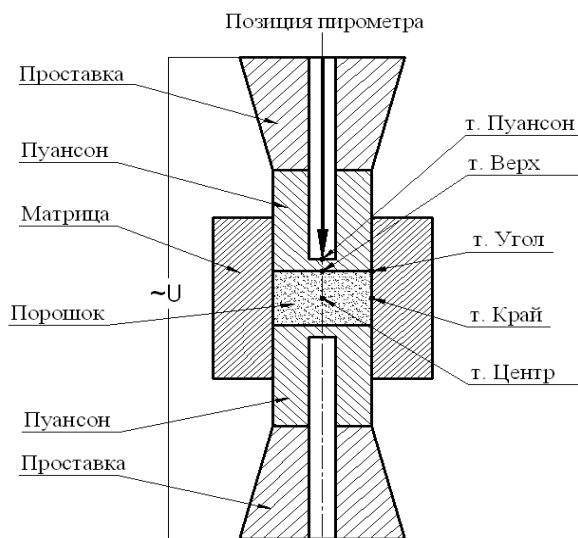


Рис. 1. Схема оснастки для горячего прессования порошковых материалов с нагревом пульсирующим электрическим током

При горячем прессовании порошка с нагревом пульсирующим электрическим током электроэнергия проходит через специально разработанный источник электрического тока, который обеспечивает контроль формы, частоты и величины подачи импульсов тока. Ток проходит через оснастку (нижний и верхний пуансон, матрицу) и порошок, обеспечивая быстрый нагрев порошкового материала. Графитовая бумага, которая расположена между порошковым материалом и токопроводящим графитовым пуансоном, улучшает качество контакта. Во время нагрева W ток проходит как через графитовую матрицу, так и непосредственно через образец, так как он является проводником. В этом случае нагрев образца осуществлялся в основном за счет перехода электрической энергии в тепловую энергию в объеме самого образца (эффект Джоуля). В случае прессования не порошка диоксида циркония ток проходит только через пуансоны и матрицу.

В процессе моделирования исследовалась неравномерность температурного поля. Для этого рассматривались изменения температуры в пяти характерных точках. Точка, отмеченная на рис. 1 как «Пуансон» является точкой, в которой температура регистрируется с помощью пирометра. Точка «Верх» соответствует верхней точке на оси образца. Точки «Край» и «Центр» соответствуют точкам на середине его боковой поверхности и центру образца, точка «Угол» соответствует точке соприкосновения порошка, матрицы и пуансона. Для характеристики неоднородности температурного поля определялась разность температур  $\Delta T_1 = \text{Край-Центр}$  и  $\Delta T_2 = \text{Верх-Центр}$ .

В результате установлено, что при горячем прессовании с нагревом пульсирующим электрическим током порошок вольфрама (проводника) нагревается сильнее пуансона, в то время как при нагреве порошка из  $ZrO_2$  наблюдается обратная картина. Неоднородность температурного поля на стационарной стадии нагрева в первом случае была выше  $60^\circ\text{C}$ , в то время как во втором случае она лишь немного превышала  $10^\circ\text{C}$ .

#### Литература

1. Matsugi K., Kuramoto H., Hatayama T., Yanagisawa O. Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark plasma sintering process of Ti and  $Al_2O_3$  powders. – Journal of Materials Processing Technology, 2003, vol. 134, p. 225–232.
2. Vanmeensel K., Laptev A., Hennicke J., Vleugels J. Field assisted sintering of electro-conductive  $ZrO_2$ -based composites. Journal of European Ceramic Society, 2007, vol.27, p. 979-985.
3. Vanmeensel K., Laptev A., Hennicke J., Vleugels J., Van der Biest O. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. Acta Materialia, 2005, vol.53, p. 4379–4388.
4. White D.K., Collocot S.J. Heat Capacity of Reference Materials: Cu and W. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1984, vol.13, №4, p. 1251-1257.
5. Zhang T.; Wang Y.; Yu Zhou; Song G. High temperature electrical resistivities of ZrC particle-reinforced tungsten-matrix composites. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, vol. 28 (4), p. 498-502.

Выражаю благодарность своему научному руководителю - заведующему кафедрой «Машин и технологий обработки металлов давлением», проф., д.т.н. Лаптеву А.М.

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАЧАЛА ДИНАМИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА В УСЛОВИЯХ СТАНА 5000**

**Хадеев Г.Е.**

*Россия, ОАО «ВМЗ», Hadeev\_GE@vsw.ru*

Проблема повышения механических свойств трубных сталей является актуальной для труб большого диаметра. В настоящее время в России запланировано строительство нескольких мощных магистральных газо- и нефтепроводов, таких как Бованенково-Ухта. Подобное строительство является крайне металлоемким, вследствие чего существует острая необходимость использования при строительстве сталей с высоким уровнем прочностных и пластических свойств, отвечающих требованиям по вязкости, и способных выдерживать высокие давления в трубе при меньшей толщине стенки.

Одновременно повысить прочность, пластичность и вязкость можно путем измельчения конечной структуры стали в ходе контролируемой прокатки. Одной из задач повышения механических свойств трубных сталей является решение проблемы подавления рекристаллизации в ходе чистовой прокатки металла и инициирования рекристаллизации в ходе черновой прокатки.

Методами испытаний на горячее сжатие в широком интервале температур, степеней и скоростей деформации изучено механическое поведение низколегированных марок сталей, предназначенных для изготовления труб большого диаметра класса прочности K65. С помощью метода двойного численного дифференцирования диаграмм горячей деформации и расчета коэффициентов деформационного упрочнения  $\theta = d\sigma/d\varepsilon$  и их производных  $(-d\theta/d\sigma)$ , были определены критические параметры начала динамической рекристаллизации.

Для моделирования процесса динамической рекристаллизации и описания поведения металла в ходе деформации применялся параметр Зинера-Холломона, который определяется при помощи следующего уравнения:

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q_{def}}{RT}\right) = \begin{cases} A\{\sinh[\alpha\sigma_c]\}^n \\ A'\sigma_c^{n'} \\ A'' \exp(\beta\sigma_c) \end{cases}$$

Коэффициенты этого уравнения определялись экспериментально из диаграмм горячей деформации.

В итоге была построена модель для трубной стали класса прочности К65, позволяющая определять критические параметры начала динамической рекристаллизации при любых параметрах деформации.

Выражение благодарности: Эфрон Л.И.

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВАЛКОВОЙ ФОРМОВКИ ФАСОННЫХ ХОЛОДНОГНУТЫХ ПРОФИЛЕЙ ИЗ СТАЛЕЙ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ**

**Хохлов А.В.**

*Россия, ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», lateray@mail.ru*

Современный быстроменяющийся рынок предъявляет высокие требования к металлопродукции, что приводит к потребности мгновенной адаптации существующих технологических возможностей предприятий для производства высокорентабельной продукции. Особенно это актуально для производителей, связанных с глубокой переработкой металла, к которой можно отнести производство фасонных холодногнутых профилей. Наибольший спрос данная металлопродукция получила в строительной и машиностроительной отраслях, т.к. позволяет сочетать высокую жесткость металлоконструкции с ее малым весом. В тоже время в последние годы появилась тенденция применения новых марок стали повышенной и высокой прочности при изготовлении гнутых профилей для отечественного грузового автомобилестроения. При этом вопросы формоизменения таких сталей при профилировании в настоящее время достаточно мало исследованы и описаны в технической литературе, что ограничивает развитие данных видов металлоизделий.

Учеными и студентами кафедры машиностроительных и металлургических технологий ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова» была разработана и предложена новая схема моделирования процесса валковой формовки холодногнутого профиля из стали повышенной прочности в программной среде DEFORM-3D. Применение такого моделирования помогает оценить и эффективно визуализировать поведение горячекатаной заготовки, как в локальных областях, например, в местах изгиба или на поверхности подгибаемого элемента, так и в целом по всей ее длине. Предлагаемый подход позволяет разрабатывать новые технологические процессы изготовления фасонных гнутых профилей из современных марок стали, включая высокопрочные стали, а также проектировать и рассчитывать калибровки с максимальной эффективностью. Особенностью моделирования в среде DEFORM-3D является выявление технологических ресурсов процесса профилирования заготовки на основе изучения напряженно-деформированного состояния металла. В рамках настоящего исследования с помощью разработанной методики моделируется валковая формовка лонжеронной заготовки (на примере гнутого швеллера размерами 258x72x8 мм для ОАО «КАМАЗ»), которая может быть реализована в условиях ПГС 2-8x100-600 ЛПЦ-8 ОАО «ММК».

Для осуществления моделирования описываемого процесса профилирования было необходимо решить следующие основные задачи:

- создание 3D моделей профилегибочных валков;
- выбор и описание модели материала в программном комплексе DEFORM-3D (аналог стали S550MC по EN 10149-2), используемого в процессе моделирования, либо использование материала-аналога, близкого по характеристикам к данной марки стали;
- разработка схемы моделирования, отвечающая необходимым технологическим условиям и данным.

На данный момент было произведено моделирование и ведется анализ результатов расчета, в частности, оценка механических характеристик металла при профилировании, коэффициенты упрочнения и утонение в местах изгиба, величины упрочнения подгибаемых полок, а также распределение полей различных механических и физико-механических параметров. С учетом

полученных результатов в настоящий момент проводится работа по оптимизации принятых ранее калибровок, что позволит, в том числе, улучшить качество готового гнутого профиля.

Применение предложенной схема моделирования позволяет оценить процесс профилирования в различных аспектах при изготовлении любого вида гнутого профиля из широкого класса сталей.

Научный руководитель работы - Голучбик Э.М.

## **ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ Cu-Cr СПЛАВОВ Шаньгина Д.В.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, dashencia1804@mail.ru*

В настоящее время интенсивная пластическая деформация (ИПД) является основным методом получения объемных ультрамелкозернистых материалов, которые обладают повышенными механическими и эксплуатационными свойствами. В ряде работ [1-4] было показано повышение прочностных свойств в низколегированных хромовых и циркониевых бронзах после ИПД. Высоколегированные Cu-Cr сплавы исследованы в значительно меньшей степени, хотя они обладают большей жаропрочностью за счет большого количества хромовой фазы в структуре сплава и достаточно высокой электропроводностью в связи с низкой взаимной растворимостью компонентов. Однако хромовая фаза в литом материале имеет довольно большой размер, порядка 10 мкм, что приводит к снижению пластичности и прочностных свойств.

Применение методов ИПД как к высоколегированным, так и низколегированным хромовым бронзам позволит повысить их прочность, а, следовательно, и износостойкость, за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Существенным недостатком УМЗ материалов является их низкая термическая стабильность. Целью настоящей работы является исследование стабильности формирующихся в процессе ИПД структур в Cu-Cr сплавах в зависимости от содержания хрома и предварительной термической обработки сплавов.

В качестве материалов исследования были выбраны сплавы Cu-0,75% Cr, Cu-9,85% Cr и Cu-27% Cr. Выплавку бронз проводили в вакуумной дуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Сплав Cu-27%Cr деформировали в литом состоянии, в то время как слитки сплавов Cu-0,75% Cr и Cu-9,85% Cr предварительно подвергали горячей ковке на ковочном молоте (нагрев до 800°C) и термической обработке по двум режимам: ТО1- закалка с 900°C в воду (выдержка 2 ч); ТО2- отжиг при 600°C, охлаждение на воздухе (выдержка 2 ч). Литая заготовка сплава Cu-27% Cr, а также термообработанные прутки сплавов Cu-0,75% Cr и Cu-9,85% Cr, были обточены на токарном станке до 10 мм, разрезаны на образцы толщиной 0,6 мм и подвергнуты кручению под гидростатическим давлением (КГД) на наковальне Бриджмена на пять оборотов ( $\epsilon \approx 4,8$ ) со скоростью  $\sim 1$  оборот/мин. при комнатной температуре под давлением 4 ГПа. Для исследования термической стабильности полученных структур, образцы после КГД нагревались в интервале температур 50 - 600°C (выдержка 1 ч.) после каждого нагрева проводилось измерение удельного электросопротивления и микротвердости. Также проводились изотермические выдержки до 12 часов при температурах начала разупрочнения. Структурные исследования и измерения микротвердости проводили на середине радиуса образца.

Интенсивная пластическая деформация способствовала значительному упрочнению хромовых бронз. Значения микротвердости увеличиваются с повышением содержания хрома (табл. 1). После КГД микротвердость сплава Cu-0,75 % Cr в исходно отожженном (режим ТО2) и исходно закаленном (режим ТО1) состояниях составляет 1,6 и 1,7 ГПа соответственно, а микротвердость сплавов Cu-9,85% Cr (для обеих обработок) и Cu-27 % Cr - 2,1 и 2,7 ГПа, соответственно.



Таблица 1. Значения удельного электросопротивления и микротвердости для сплавов в исходном состоянии, после КГД и последующего нагрева до температуры начала разупрочнения ( $T^*$ )

Сплав	ТО	$T^*$ , °C	HV, ГПа			$\rho$ , мкОм·см		
			до КГД	КГД	КГД и отжиг	до КГД	КГД	КГД и отжиг
Cu-0,75%Cr	1	250	1,1	1,7	1,7	3,51	5,12	3,83
	2	100	1,2	1,6	1,6	2,7	3,54	3,34
Cu-9,85%Cr	1	400	1,2	2,1	2,1	4,75	6,73	5,19
	2	400	1,3	2,1	2,1	3,3	4,6	3,8
Cu-27%Cr	-	450	1,4	2,7	2,7	5,14	10,7	5,42

Влияние исходного состояния сплава на термическую стабильность формирующейся в процессе КГД структуры можно проследить на примере сплава Cu-0,75% Cr. Микротвердость образца после КГД (режим ТО2) резко снижается уже при температуре 100°C и достигает минимального значения при 150°C. Микротвердость образца, обработанного по режиму ТО1+КГД, начинает снижаться при значительно более высокой температуре 250°C и только при 350° микротвердость достигает исходного уровня. Понижение удельного электросопротивления при нагреве этого сплава свидетельствует о протекающих процессах старения, что, по всей видимости, и обуславливает повышение термической стабильности по сравнению со сплавом после отжига и КГД. Выдержка сплава Cu-0,75% Cr, обработанного по режиму ТО1+КГД, показала, при температуре 250°C в течение 10 часов микротвердость меняется незначительно, далее происходит разупрочнение (рис.1).

В сплаве с 9,85% Cr, подвергнутому КГД, для обеих используемых обработок начало заметного разупрочнения начинается при температуре около 400°C. При этом микротвердость снижается плавно и полного разупрочнения не наблюдается вплоть до температуры 600°C. Таким образом, в этом сплаве предварительная термическая обработка не оказывает влияния на стабильность деформированных структур, более того, наилучшим комплексом свойств обладает сплав после отжига, КГД и нагрева, за счет меньшего уровня удельного электросопротивления. Так как разупрочнение происходит плавно и температура разупрочнения принята условно, изотермические выдержки сплава 9,85% Cr после отжига и КГД проводились при температурах 350, 400 и 450°C. Выдержка при температурах 350 и 400°C в течение 12 часов не приводит к изменению микротвердости, в то время как при температуре 450°C микротвердость незначительно снижается.

В сплаве Cu-27% Cr, разупрочнение наблюдается при температуре выше 450°C. Очевидно, что в высоколегированных хромистых бронзах за счет большого количества Cr-фазы рост фазовых составляющих ограничен, что обуславливает высокую термическую стабильность этих сплавов после КГД. Изотермические выдержки этого сплава осуществлялись при температурах 400, 450 и 500°C. При увеличении температуры выдержки микротвердость несколько снижается, но упрочнение во всех случаях сохраняется.

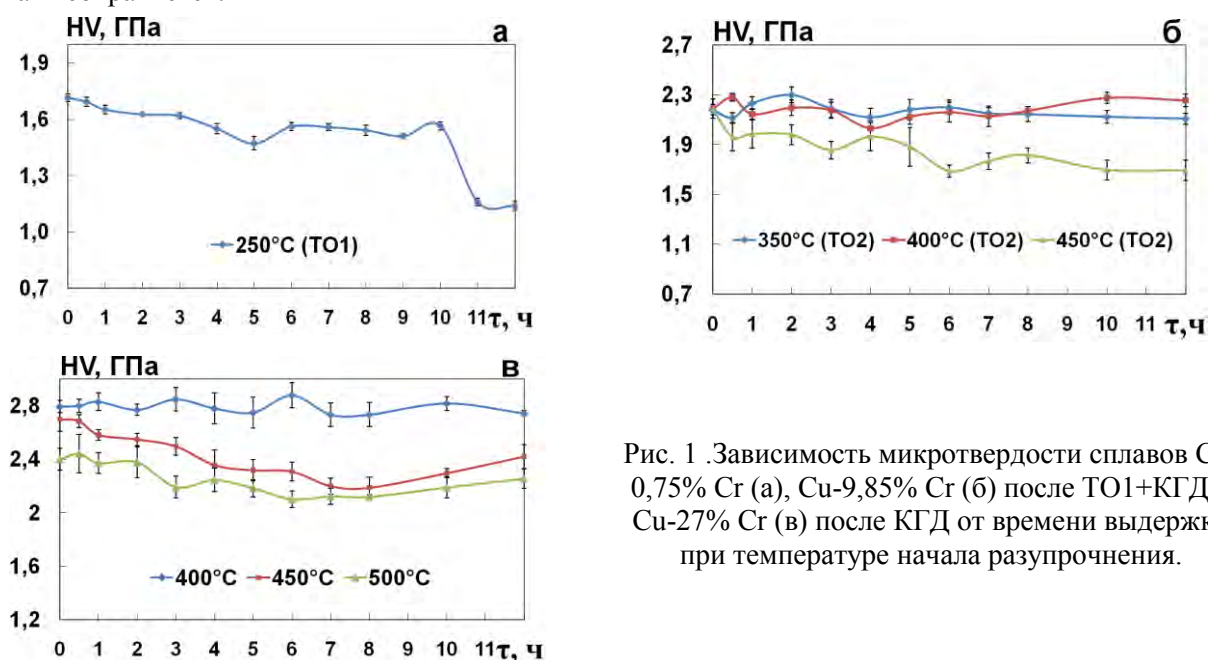


Рис. 1. Зависимость микротвердости сплавов Cu-0,75% Cr (а), Cu-9,85% Cr (б) после ТО1+КГД и Cu-27% Cr (в) после КГД от времени выдержки при температуре начала разупрочнения.



Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и ведущего научного сотрудника, к.т.н. Бочвар Н.Р. при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-08-00594).

#### Список литературы

1. Patlan V., Suzuki Y., Kitagawa K., Kopylov V.I, Vinogradov A.. “Structure and properties of ultra-fine grain Cu-Cr-Zr alloys produced by equal-channel angular pressing” // Acta Materialia. 2002. V. 50. P. 1639-1651.
2. Vinogradov A., Ishida T., Kitagawa K., Kopylov V.I. “Effect of strain path on structure and mechanical behavior of ultra-fine grain Cu-Cr alloys produced by equal-channel angular pressing” // Acta Materialia. 2005. V. 53. P. 2181-2192.
3. Wang Q.J., Xu C.Z., Zheng M.S., Zhu J.W., Du Z.Z. “Fatigue crack initiation life prediction of ultra-fine grain chromium-bronze prepared by equal-channel angular pressing” // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V.496. P. 434-438.
4. Sauvage X., Jessner P., Vurpillot F., Pippan R. “Nanostructure and properties of a Cu-Cr composite processed by severe plastic deformation” // Scripta Materialia. 2008. V.58. P. 1125-1128.

### МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНО- И СУБНАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ CO, NI, MO И W И МЕЗОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Коцарева К.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Ленинский проспект 49, 119991 Москва, Россия, kotsareva.k@gmail.com*

Разработан модифицированный золь-гель метод способ получения нано- и субнанодисперсных оксидов W, Mo, Ni и Co и бинарных мезопористых композитов на их основе. Эти порошки являются перспективными полупродуктами для создания новых высокочистых материалов широкого спектра назначения: катализаторы для нефтехимического производства, мелкозернистая керамика для солнечных батарей, топливных элементов, полупроводниковых и сенсорных материалов, накопителей энергии, малоразмерных электронных устройств [1]. Уникальные свойства разработанных материалов обусловлены нано- и субнаноразмерами их частиц.

Синтезировано более 30 нано-, субнанодисперсных и мезопористых объектов, текстура и морфология которых описаны с помощью комплекса инструментальных методов: ПЭМ, СЭМ, лазерной микроскопии, рентгеновской дифракции, адсорбции-десорбции N<sub>2</sub>. Установлены оптимальные параметры синтезов ультрадисперсных порошков с размером частиц менее 100 нм: качественный и количественный состав реакционной массы, режим термообработки. Разработанный подход позволяет целенаправленно проводить синтезы ультрадисперсных оксидов с заданным размером частиц, варьировать его в пределах 20-130 нм с точностью до 20-30 нм.

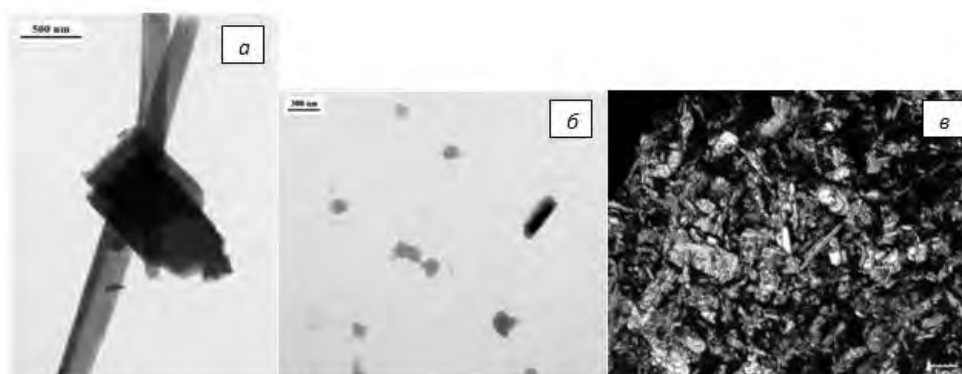


Рис. 1. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, порошков MoO<sub>3</sub>, синтезированных золь-гель методом с использованием: а - ГМТА, б – ДМОА, в – ГМТА и АсАс.

Так, на примере MoO<sub>3</sub> показано, что при использовании гесаметилентетрамина (ГМТА) в качестве стабилизатора золя большая часть кристаллов – это стержни и параллелепипеды, со стороны от 100 нм (Рис. 1а). Использование для стабилизации золя N,N-диметилотиламина (ДМОА) позволяет

получать порошки  $\text{MoO}_3$  со средним размером кристаллитов 100-200 нм (Рис. 1б). При добавлении в реакционную смесь ацетилацетона (AcAc) в качестве комплексообразователя в присутствии ГМТА укрупнение кристаллитов происходит практически на порядок, и их размер может достигать 1000 нм (Рис. 1в).

Получены, описаны и протестированы в каталитическом синтезе спиртов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  мезопористые композиты на основе  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ti}$ -силиката (Рис.2) [2]. Показано, что селективность по спиртам  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  на полученных модельных системах может достигать 50-85% в области температур 280-360°C (Рис. 3). При дальнейшей усовершенствовании эти модельные системы могут быть положены в основу новых катализаторов синтеза спиртов в качестве базовых составов [3].

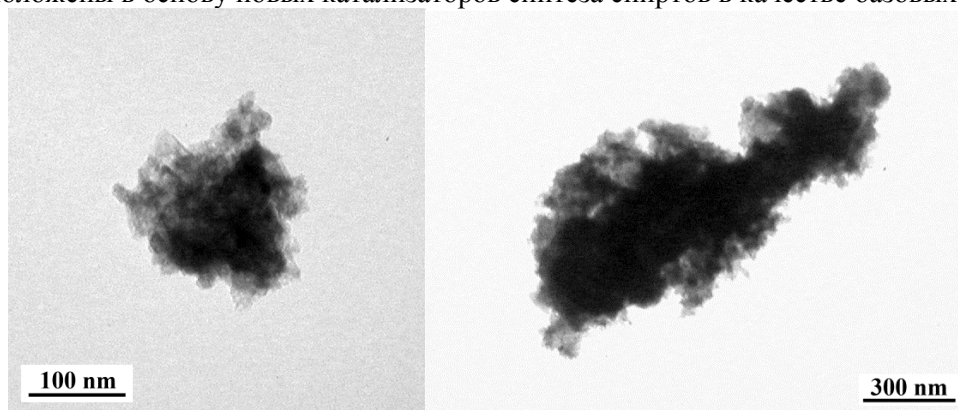


Рис. 2. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, катализаторов синтеза спиртов.

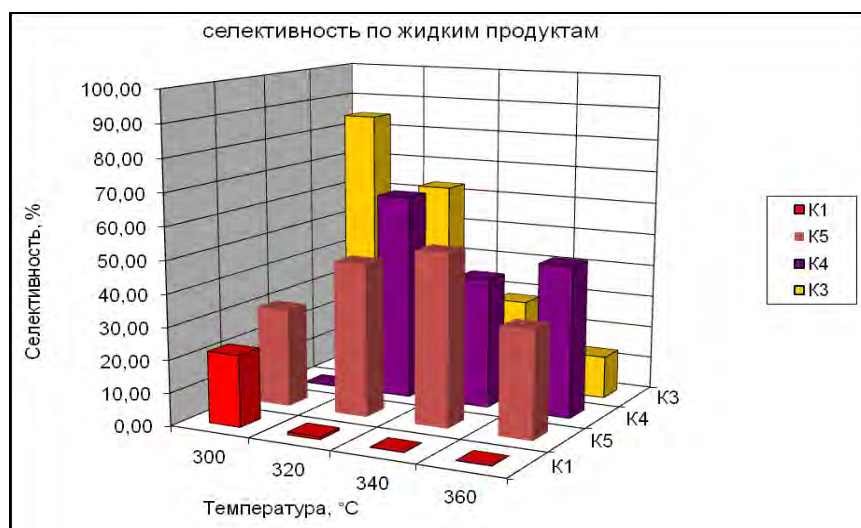


Рис. 3. Селективность по жидким продуктам синтеза спиртов на полученных катализаторах.

Автор выражает благодарность научному руководителю Е.А. Трусовой, а также С.А. Писареву, Е.В. Шелехову, В.К. Иванову, С.В. Куцеву за проведение инструментального анализа полученных порошков и В.С. Дорохову, В.М. Когану - за помощь в организации исследования каталитической активности синтезированных объектов.

#### Литература:

1. Michael Z. Hu, Mark R. De Guire Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology: Ceramic Transactions - The American Ceramic Society: Westerville, 2003 – 296 p.
2. Е.А. Трусова, И.В. Загайнов, К.В. Вохминцев. Приемы “мокрой” химии в синтезе наноструктур. Перспективные материалы, 2011, № 13, С. 164-172.
3. Дорохов В.С., Елисеев О.Л., Коцарева К.В., Трусова Е.А., Коган В.М. Исследование наноструктурированных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов для синтеза спиртов. Конференция молодых ученых по нефтехимии. 13-16 сентября 2011 г. Звенигород. Тезисы докладов. СС. 111-112.

# АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО УПРОЧНЕНИЯ КОНТЕЙНЕРА ГАЗОСТАТА

ГИП 150-50-500

Просвирнин В.В.

Россия, ИМЕТ РАН, ProsvirninV@gmail.com

Интерес исследований к поведению веществ при высоких температурах и давлениях появился в тот момент, когда в лабораторных условиях появилась возможность прикладывать к объектам внешнюю статическую нагрузку. Опираясь на работы Дьюара, Парсонса, П. Бриджмена, техника высоких давлений и температур пришла к созданию аппаратуры позволяющая производить газостатическую обработку достаточно крупных объектов. В настоящее время такая методика носит название горячее изостатическое прессование (ГИП). В иностранной литературе газостатическая обработка называется “Hot isostatic pressing” (“HIP”).

Уже вскоре после создания первых образцов оборудования для газостатической обработки (газостатов) и их освоения в производственной практике, стало понятно, что возможности их гораздо больше, чем только компактирование порошков. Сегодня газостатическое прессование динамично развивается, и его потенциал далеко не исчерпан, во многом благодаря совершенствованию оборудования, что за последние 10-15 лет привело к уменьшению стоимости ГИП - обработки и способствовало расширению сферы промышленного использования.

В данной работе при помощи аналитических расчетов и расчетов методом математического моделирования исследовались методы предварительного упрочнения контейнера газостата ГИП 150-50-500.

Сравнив полученные в соответствии с третьей теорией прочности значения эквивалентных напряжений в опасных точках у внутренней поверхности сплошного ( $\sigma_{\text{экр}} = p \frac{2b^2}{b^2 - a^2}$ ) и составного ( $\sigma_{\text{экр}}^{\text{min}} = p \frac{b}{b-a}$ ) цилиндров, найдем  $\frac{\sigma_{\text{экр}}^{\text{min}}}{\sigma_{\text{экр}}} = \frac{p \frac{b}{b-a}}{p \frac{2b^2}{b^2 - a^2}} = \frac{b+a}{2b}$ . Изменение этого отношения в зависимости от соотношения наружного и внутреннего радиусов показано на рис. 1

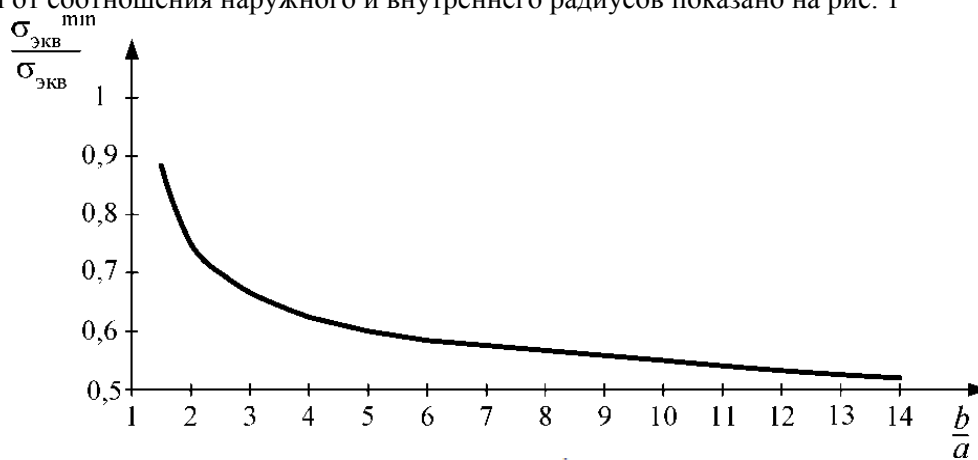


Рис. 1. Изменения отношения  $\frac{\sigma_{\text{экр}}^{\text{min}}}{\sigma_{\text{экр}}}$  в зависимости от радиусов.

Очевидно, если внутренний радиус цилиндра  $a$  будет мал, то посадка при соблюдении соотношений Гадолина обеспечит почти двукратное уменьшение эквивалентного напряжения. Для относительно тонкостенных труб, у которых  $a \approx b$ , составная конструкция с посадкой является неэффективной.

Следует отметить, что с натягом можно соединить не два, а большее количество цилиндров. В этом случае в полученном составном цилиндре величины натягов подбирают такими, чтобы распределение окружных напряжений по толщине составного цилиндра было, по возможности, более равномерным.

При изготовлении газостатов, кроме посадки составных цилиндров существует автофретирование. При этом цилиндр предварительно нагружают внутренним давлением, большим рабочего, причем таким, чтобы в его внутренних слоях возникли пластические деформации. После снятия давления во внешних слоях цилиндра сохраняются упругие деформации растяжения, а во внутренних слоях появляются напряжения сжатия (рис. 2).

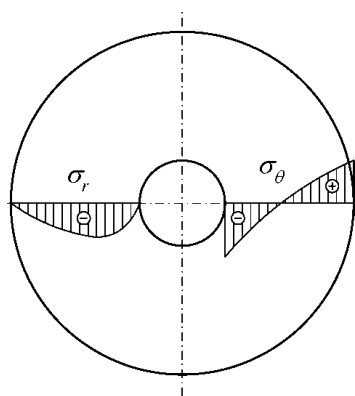


Рис. 2 Эпюра напряжений

В дальнейшем при нагрузке цилиндра давлением остаточные напряжения суммируются с рабочими так, что во внутренних слоях происходит частичная разгрузка, т.е. наблюдается тот же эффект, что и при посадке двух труб с образованием составного цилиндра. Причем материал цилиндра не испытывает дополнительных пластических деформаций.

Остаточные напряжения в цилиндрах можно вызвать не только пластическими деформациями, описанными выше, но также неравномерным охлаждением и изменением объема металла при рекристаллизации в различных процессах термической обработки.

Наружное давление, которое обеспечивает повышение прочности цилиндра, нагруженного внутренним давлением, можно получить и иными способами. Например, для создания такого давления на трубу с натягом наматывают проволоку. Однако при этом цилиндр уже не обязательно будет толстостенным.

Применение последнего конструктивно-технологического решения возможно с использованием не только металлической проволоки, но и композиционных материалов. На рис. 3 изображен металлокомпозитный баллон высокого давления. Металлическая часть такого баллона - лейнер - обеспечивает непроницаемость баллона, а спиральные и кольцевые слои композита - основную прочностную функцию.

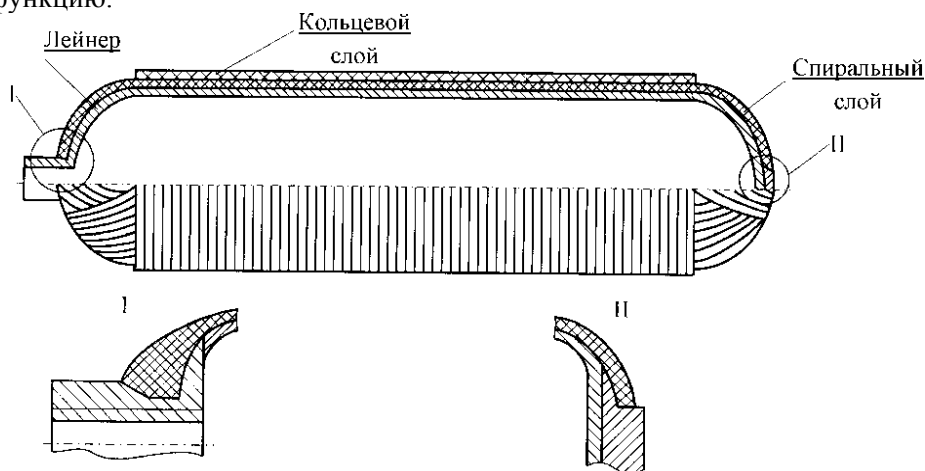


Рис. 3 Металлокомпозитный баллон высокого давления

В расчете исследовалось НДС втулок контейнера при переменном внутреннем диаметре "а".

Задача была смоделирована в осесимметричной постановке с помощью плоских осесимметричных объемных элементов. Между втулками моделировался контакт с коэффициентом трения 0,11. Величина натяга между втулками была неизменной во всех опытах и составляла 0,57 мм.

При моделировании было установлено:

Окружные напряжения являются определяющими величиной эквивалентных напряжений во всех случаях независимо от внутреннего диаметра контейнера;

Величина осевых напряжений соизмерима с величиной радиальных напряжений. При малом внутреннем диаметре контейнера (до 150 мм) величина осевых напряжений находится между значениями радиальных и окружных напряжений, т. е. является вторым главным напряжением и в расчетах по третьей теории прочности (теории Треска – Сен-Венана) может не учитываться. Как раз на этом предположении и основана теория Гадолина.

При внутреннем диаметре контейнера более 150 мм наблюдается расхождение с теорией. Это связано с тем, что осевые напряжения превосходят по величине радиальные напряжения, т. е. становятся третьими главными напряжениями. Это превышение наблюдается не по всей толщине втулок, а только на некоторых участках, что не позволяет использовать теорию Гадолина. На основании этого можно утверждать, что при больших внутренних диаметрах контейнеров надо с осторожностью применять теории Гадолина.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Иванову А.В. за помощь, оказанную при постановке задач работы, обработке данных и обсуждению полученных результатов.

**ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА  $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$  ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ И  
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

**Колобылина Н.Н.**

*Россия, Москва, НИЦ «Курчатовский институт»  
luxurious92@mail.ru*

Одним из способов получения нанокристаллических многофазных композитов является интенсивная пластическая деформация (ИПД) сдвигом под давлением. Такая методика применима и к сплавам на основе алюминия (85 ат. %), легированных переходными (Ni, Fe) и редкоземельным (La) металлами. Микроструктурные исследования такого сплава после ИПД были выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Изучены образцы сплава  $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$  после закалки и интенсивной пластической деформации сдвигом под давлением 8 ГПа при углах поворота наковальни  $\varphi$  от  $180^\circ$  до десяти оборотов. Установлено, что в поликристаллических сплавах после охлаждения из жидкого состояния формируется многофазная структура, в состав которой входят твердый раствор алюминия, слабо легированный Fe, Ni, La, и интерметаллиды двух типов  $Al_3Ni$  и  $Al_{11}La_3$ . В сплаве возможно присутствие интерметаллидов железа, которые трудно идентифицировать методом РСА вследствие совпадения максимумов интенсивности с максимумами уже указанных выше интерметаллидов. Методом ПЭМ показано, что первичные алюминиды имеют волокнистую морфологию с характерными размерами по длине от 0,6 до 2,2 мкм при ширине 0,2-0,7 мкм. С помощью метода энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРМА) построены карты распределения элементов Fe, Ni, La, Al, которые однозначно показывают присутствие в сплавах частиц алюминидов лантана. Другие интерметаллиды также проявляются в сплавах, но их размеры значительно меньше. Методом РСА определены параметры кристаллических решеток твердого раствора алюминия,  $Al_3Ni$ ,  $Al_{11}La_3$  и размеры ОКР (областей когерентного рассеяния) по трем основным пикам интенсивности отражения от твердого раствора Al. ИПД при комнатной температуре сопровождается диспергированием всех фазовых составляющих сплавов. По мере увеличения степени деформации и повышения давления пики на электронограммах уширяются, их максимальная интенсивность падает, этот эффект проявляется сильнее при повышении давления. Увеличение степени деформации сопровождается активацией ротационных мод деформации и динамической рекристаллизацией, что приводит к сфероидизации фазовых составляющих сплава. Морфология алюминидов изменяется от волокнистой к сферической, при этом происходит их частичное растворение и повышение легированности твердого раствора. Измельчение структуры наблюдали при сохранении фазового состава. Размер нанозерен при ИПД 8 ГПа уменьшается от 19 нм ( $\varphi=180^\circ$ ) до 8 нм ( $\varphi=360^\circ \times 10$ ). Полученное нанокристаллитное многофазное состояние обеспечивает значительное повышение микротвердости от HV239 в исходном состоянии до HV552 после деформации  $\varphi=360^\circ \times 6$ . Во всем диапазоне деформации сохраняется одномодальное распределение нанокристаллитов по размерам. После деформации, соответствующей  $\varphi=360^\circ \times 10$ , наблюдали незначительное снижение микротвердости. При изменении давления при ИПД от 8 до 10 ГПа существенных изменений в структуре и микротвердости нанокристаллических сплавов не обнаружено.

*Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы д.т.н. Н.Д.Бахтеевой и к.ф.-м.н. А.Л.Васильеву.*

**Работа выполнена при поддержке РФФИ 10-03-00622-а.**

## **Сборник материалов**

IX Российская ежегодная конференция  
молодых научных сотрудников и аспирантов

«Физико-химия и технология  
неорганических материалов»

Материалы опубликованы в авторской редакции.

ООО «Ваш полиграфический партнер»  
127238, Москва, Ильменский пр, д. 1, стр.6  
Подписано в печать 12.09.2012  
Тираж 50 экз. Заказ № z28824  
Отпечатано в типографии «Печатай.ру»  
ООО «Оригинальная компания»  
г. Москва, Ленинский проспект, д.35

ISBN 978-5-4253-0479-7

