

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

**СБОРНИК ТРУДОВ
конференции**

17-20 октября 2017 г.

ИМЕТ РАН
Москва 2017

УДК 539.3/.6+ 544+ 546.03

ББК 24,1+ 24.5

P76

Ф50 XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 17-20 октября 2017 г. / Сборник трудов. – М:ИМЕТ РАН, 2017, 530.

ISBN 978-5- 9500763-3-6

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

Материалы опубликованы в авторской редакции.

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

Проведение конференции поддержано фондом РФФИ (грант 17-38-10303 мол_г).

Организаторы конференции:

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

Организационный комитет конференции:

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

Члены оргкомитета:

А.Г. Колмаков (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя
В.С. Комлев (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя
С.В. Симаков (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя
Н.Д. Бахтеева (ИМЕТ РАН, Москва) - ученый секретарь
М.И. Алымов (ИСМАН РАН, Черноголовка МО)
В.Ф. Балакирев (Институт Металлургии УРО РАН, Екатеринбург)
О.А. Банных (ИМЕТ РАН, Москва)
В.Г. Бамбуров (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург)
С.М. Баринов (ИМЕТ РАН, Москва)
К.Е. Борисов (Департамент науки и технологий Минобрнауки России)
В.М. Бузник (ГНЦ ВИАМ, Москва)
В.А. Чантурия (ИПКОН РАН, Москва)
Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН, Москва)
П.А. Витязь (Президиум НАНБ, Республика Беларусь)
А.Е. Гвоздев (Тульский ПГУ, Тула)
С.А. Герасимов (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва)
С.В. Гнеденков (Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток)
Ю.Г. Горбунова (ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, Москва)
Ф.В. Гречников (СГАУ, Самара)
К.В. Григорович (ИМЕТ РАН, Москва)
Е.А. Гудилин (МГУ, Москва)
В.В. Гусаров (СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург)
Б.И. Долгушин (НИИ КО РОНЦ им. Н.Н. Блохина, Москва)
Д.В. Долгушин (ФАНО России)
А.В. Иванов (ОАО ВНИИХТ, Москва)
В.К. Иванов (ИОНХ РАН, Москва)
В.М. Иевлев (ВГУ, г.Воронеж, МГУ, г.Москва)
А.Д. Изотов (ИОНХ РАН, Москва)
А.Ф. Ильющенко (ГНПО порошковой металлургии, г.Минск, Беларусь)
Е.Н. Каблов (ГНЦ ВИАМ, Москва)
С.А. Клименко (Ин-т сверхтвёрдых материалов НАНУ, Украина)
А.В. Кнотько (МГУ, г.Москва)
В.П. Колотов ГЕОХИ РАН, Москва)
К.К. Кусаиынов (Карагандинский ГУ им. Е.А. Букетова, Казахстан)
А.П. Ласковнев (НАНБ, Беларусь)
Е.А. Левашов (МИСиС, Москва)
Л.И. Леонтьев (ИМЕТ РАН, Москва)
А.В. Лукашин (МГУ, г.Москва)
А.Н. Луценко (ГНЦ РФ ВИАМ, Москва)
Г.М. Луковкин (МГУ, Москва)
В.И. Лысак (ВолГТУ, Волгоград)
Н.З. Ляхов (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)
L. Matlakhova (State University of the North Fluminense Darcy Ribeiro, Бразилия)
В.П. Мешалкин (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
А.И. Николаев (ИХТРЭМС КНИЦ РАН, Апатиты)
В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН, Москва)
А.Г. Падалко (ИМЕТ РАН, Москва)

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

Программный комитет конференции:

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

Секция 1

«Структура и свойства высокопрочных и наноструктурных металлических и композиционных материалов»

ИССЛЕДОВАНИЕ СВС КАРБИДА ТИТАНА С НИКЕЛЕВОЙ СВЯЗКОЙ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ

Абзалов Н.И.

*РФ, Черноголовка, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН; РФ, Уфа, Уфимский государственный авиационный технический университет
abzalov396@mail.ru*

Материалы на основе карбида титана TiC имеют широкий спектр применения: от абразивов и защитных покрытий до конструкционных трибологических сплавов. При этом из-за высокой хрупкости карбида титана в материалах на его основе используется связка. В нашей работе мы использовали в качестве связки никель Ni.

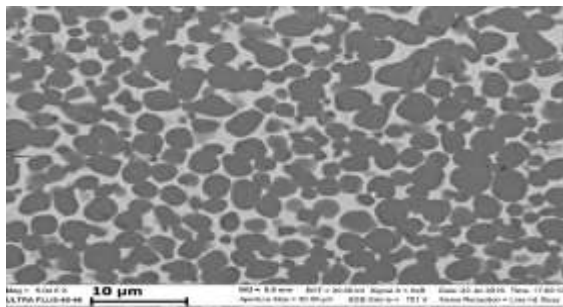


Рис.1 Микроструктура гранулы Ti+C+25%Ni после синтеза.

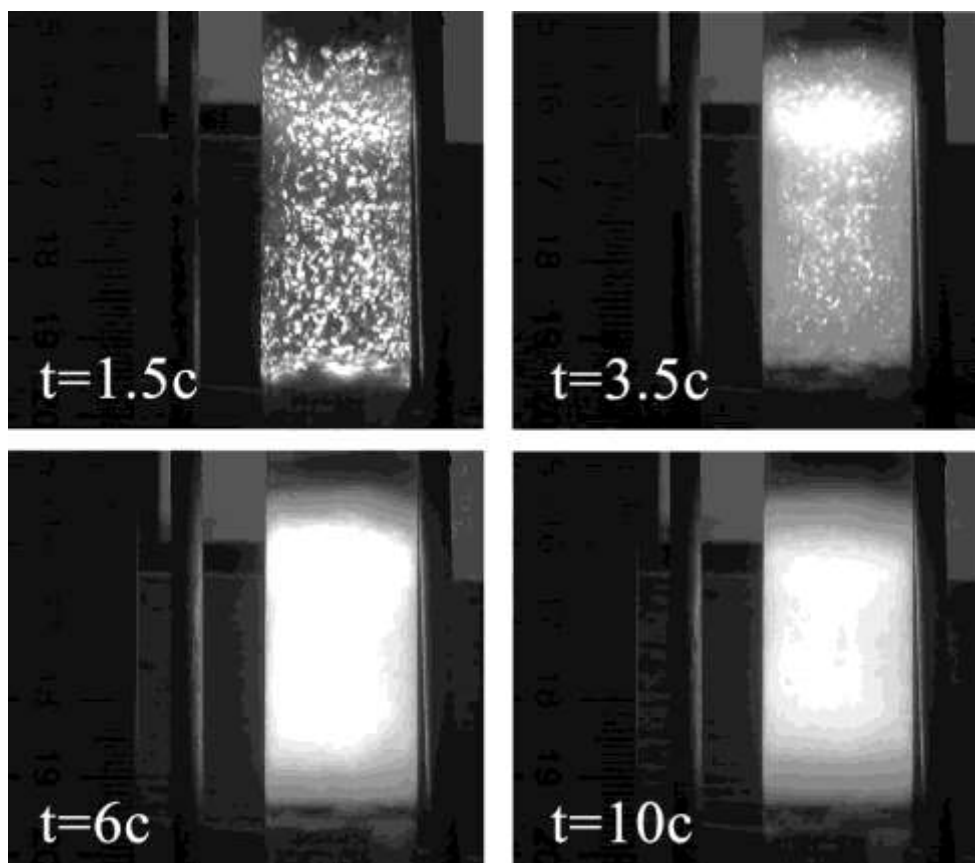


Рис. 2. Фотографии горящего образца из гранулированной смеси (Ti+C)+25%Ni в различные моменты времени.

В настоящее время основным методом получения материалов из исходных порошков является спекание, которое требует больших затрат энергии и времени, а также большого числа технологических операций, традиционных для порошковой металлургии. Альтернативой спеканию является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который называют синтезом горением или автоволновым синтезом. СВС позволяет существенно снизить энергозатраты, т.к. тепло, необходимое для получения конечного продукта, выделяется при взаимодействии исходных реагентов. Другой очень важной особенностью СВС является плавление наиболее легкоплавких компонентов в процессе горения, что обеспечивает растекание расплава и самодиспергирование исходных реагентов.

Новизна данного исследования состоит в том, что автоволновой синтез продукта осуществлён в проточном реакторе с возможностью продува активного или инертного газа через засыпку шихты. Такой подход позволяет сделать синтез управляемым, целенаправленно влиять на химический и фазовый состав конденсированных продуктов, варьируя величину и состав газового потока через образец, в сочетании со структурированием (гранулированием) исходной смеси.

В более ранних работах, посвященных исследованию закономерностей горения гранулированных смесей Ti-C, было показано, что после синтеза гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом. Этот результат имеет принципиальное значение для получения карбида титана с металлической связкой в порошкообразном состоянии, т.к. размол конечного продукта после синтеза представляет большие трудности и требует больших энергозатрат.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей Ti-C-Ni с разной массовой долей Ni (25÷50%) в смеси и анализу продуктов синтеза различными методами.

Эксперименты показали, что при горении гранулированных смесей Ti-C-Ni после синтеза гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом.

Микроструктура конденсированных продуктов (гранул) исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss. На рис. 1 приведена фотография микроструктуры гранул Ti+C+25%Ni после синтеза. Из рисунка видно, что средний размер зерен карбида составляет 2-4мкм, что на порядок меньше исходных размеров частиц титана (50мкм), т.е. в процессе горения происходит так называемое «самодиспергирование» частиц титана, а никелевая связка препятствует росту зерен карбида титана после синтеза. Особое внимание стоит уделить тому факту, что Ni равномерно распределен по грануле после синтеза (светлые области на рис.1, темные – карбид титана).

Также важно, отметить, что горение данной смеси, как порошковой, так и гранулированной, происходило в 2 этапа – сначала проходил фронт горения, а сразу после этого начиналось разгорание (более яркое свечение) образца, длившееся в среднем 7-8с (см. рис. 2).

По-видимому, двухстадийный характер горения связан с тем, что Ni, имея более низкую температуру плавления (1726К), чем титан (1933К), в процессе горения плавится и частично препятствует растеканию титана по саже, также, возможно, расплавы титана и никеля частично смешиваются, образуя раствор, откуда в последствии никель вытесняется углеродом. Отметим, что в конечном продукте мы видим лишь карбид титана и никель, что совпадает с результатами термодинамических расчетов. Последовательность реакций в волне горения и детализация механизма образования конечного продукта требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при участии РЦКП ИСМАН.

Автор выражает благодарность Б.С. Сеплярскому и Р.А. Кочеткову за активное участие в проведенных исследованиях и обсуждении полученных результатов.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АБРАЗИВОСТОЙКИХ СПЛАВОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НИТРИДА ТИТАНА

Артемьев А.А.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, Artspace5@yandex.ru

Применение ультрадисперсных частиц тугоплавких химических соединений в процессах дуговой наплавки термо- и износостойких сплавов обеспечивает их модифицирование, что способствует повышению механических и эксплуатационных свойств [1]. Однако использование ультрадисперсных частиц в составе электродных материалов (покрытых электродов, порошковых и композиционных проволок), плавящихся под воздействием высокотемпературной плазмы дуги, обуславливает их повышенную диссоциацию в реакционных зонах. Это несколько снижает эффективность модифицирования и предопределяет потери дорогостоящих модификаторов. Разработана ресурсосберегающая технология дуговой наплавки плавящимся электродом в среде защитного газа с введением в низкотемпературную область сварочной ванны присадочной порошковой проволоки с модификатором. В качестве модификатора возможно применение как порошков тугоплавких карбидов, нитридов и боридов металлов, так и комплексного модификатора, состоящего из тугоплавких частиц, сцементированных шлаковой фазой [2].

Цель работы – изучить физико-химические процессы формирования структуры и свойств абразивостойких наплавленных сплавов системы легирования Fe-Cr-Mo-Ni-Ti-C-B под влиянием ультрадисперсных частиц нитрида титана TiN.

Наплавку экспериментальных образцов сплавов 320X13M2HP и 320X13M2HTP производили порошковыми проволоками диаметром 3 мм в среде аргона на пластины из стали 20 толщиной 12 мм. Присадочные порошковые проволоки диаметром 1,8 мм с оболочкой из низкоуглеродистой стали содержали в наполнителе порошок нитрида TiN, гранулированный с использованием связующего – калиево-натриевого силиката (K_2SiO_3 , Na_2SiO_3) – в количестве не более 10 масс. %. Анализом гранулометрического состава исходного порошка TiN, полученного плазмохимическим синтезом, установлено, что он характеризуется значительной неоднородностью частиц по размерам, которые находятся в диапазоне от 10 нм до 70 мкм. Использование при изготовлении модификатора связующего вещества позволило повысить технологичность и обеспечить биологическую безопасность процесса изготовления проволок, содержащих в наполнителе наноразмерные частицы.

Скорость введения в сварочную ванну присадочной проволоки выбирали исходя из обеспечения содержания модификатора в количестве 0,4 % от массы наплавленного металла. Присадочную проволоку вводили в сварочную ванну под углом 60 град от оси электрода и на расстоянии от него, равном $(0,34-0,47)L$, где L – длины ванны. В этом случае под действием конвективных потоков металлического расплава в объеме ванны тонкостенная оболочка успевает полностью расплавиться. При этом наблюдается высокий (0,78) коэффициент перехода титана из проволоки в металл, который существенно превышает данный показатель $(0,2...0,4)$ при классических способах дуговой наплавки. Это косвенно подтверждает пониженную степень диссоциации частиц TiN в металлическом расплаве, что обуславливает снижение его насыщения химически активным титаном и уменьшает потери на образование оксида TiO_2 , выходящего на поверхность наплавленного металла.

Превышение расстояния между проволоками свыше $0,47L$ приводит к появлению структурно-механической неоднородности в металле, а также нарушению процесса наплавки из-за приваривания присадочной проволоки ко дну ванны. При расстоянии менее $0,34L$ активируется диссоциация частиц TiN в высокотемпературной области ванны, что приводит к растворению в ней титана и азота. При этом титан интенсивно окисляется, а азот приводит к образованию пор в металле. Показано, что введение предложенным способом в сварочную ванну модификатора способствует диспергированию структуры безтитанового сплава 320X13M2HP и появлению в ней включений TiN кубической и глобулярной форм (рис. 1). Причем их количество увеличивается с увеличением расстояния между присадочной и электродной проволоками, что связано с уменьшением температуры металлического расплава при удалении от электрической дуги. Так, при изменении расстояния от $0,25L$ до $0,47L$ температура расплава на поверхности ванны уменьшается с $1550^\circ C$ до $1360^\circ C$.

Вероятно, глобулярные включения (рис. 1, а) являются сохранившимися от диссоциации частицами TiN, введенными в сварочную ванну в составе присадочной порошковой проволоки. Исследованием структуры выделений кубической формы установлено, что в их центральных областях часто располагаются включения оксидов TiO_2 (рис. 1, б) и, иногда, Al_2O_3 . Обладающие более низкими значениями энергии Гиббса оксиды титана становятся центрами кристаллизации для нитридов титана, которые выделяются из металлического расплава, легированного титаном и азотом, образовавшихся вследствие неполной диссоциации частиц модификатора.

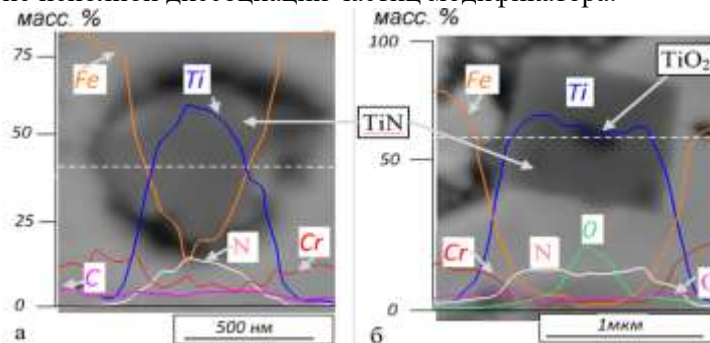


Рис. 1 – Включения нитрида титана в сплаве 320X13M2HP:

а – частицы TiN из состава модификатора; б – выделившиеся из расплава включения TiN.

Установлено, что модифицирование частицами TiN легированного титаном сплава 320X13M2HTP приводит к измельчению его эвтектической структуры, состоящей из твердых растворов α - и γ -железа, мелкодисперсной интерметаллидной фазы в виде соединений Fe-Cr-Ti и Fe-

Cr-Mo, а также карбоборидов $(Fe, Cr)_7(C, B)_3$. При этом в структуре сплава значительно увеличивается количество мелких (до 4 мкм) карбидов $(Ti_{0,91}Mo_{0,09})C_{0,92}$, представляющих собой твердый раствор изоструктурных карбидов TiC и MoC_{1-x} (рис. 2).

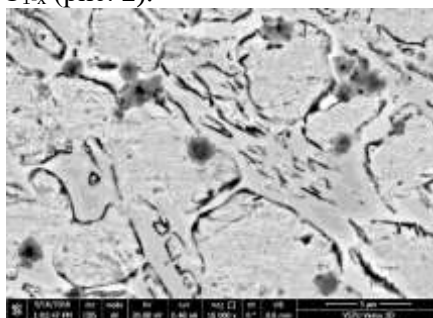


Рис. 2 – Карбиды $(Ti_{0,91}Mo_{0,09})C_{0,92}$ в структуре сплава 320X13M2HTR, модифицированного TiN.

В центральных областях данных карбидов находятся микро- и наноразмерные (от 300 нм до 2 мкм) включения нитрида TiN как глобулярной, так и кубической формы. Очевидно, сохранившиеся от диссоциации, а также выделившиеся из металлического расплава нитриды TiN становятся центрами кристаллизации для карбидов $(Ti_{0,91}Mo_{0,09})C_{0,92}$. Этому способствует одинаковый тип (ГЦК) и близкие параметры кристаллических решеток данных химических соединений.

Формирующаяся упрочняющая фаза согласно известным данным обладает высокой твердостью, а также стойкостью к коагуляции при нагреве, что способствует повышению механических и эксплуатационных свойств наплавленного металла. Так, модифицирование сплава 320X13M2HTR обеспечивает рост его твердости с 55 до 57 HRC и стойкости к изнашиванию при трении металла по металлу через абразивную прослойку при температуре 500 °С на 23 %. Износостойкость экспериментального сплава в 1,5 раза превышает показатели отечественных и зарубежных аналогов: 150X15P3T2 и 350X22M3Ф (OK Tubrodur 55 OA, ESAB).

Автор выражает благодарность доктору техн. наук, проф. Соколову Г.Н. и канд. техн. наук Антонову А.А. за помощь в проведении и анализе результатов исследований. Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты №16-08-01276, 16-38-00764).

Список литературы

1. Феноменологическая модель формирования центров кристаллизации в металлическом расплаве при сварке под влиянием ультрадисперсных тугоплавких компонентов / Г.Н. Соколов, В.И. Лысак, И.В. Зорин, А.А. Артемьев, Ю.Н. Дубцов, В.О. Харламов, А.А. Антонов // Вопросы материаловедения. – 2015. - № 4. – с.159-168.

2. Разработка модификатора экзогенного типа для сварочных материалов / Г.Н. Соколов, В.И. Лысак, А.А. Артемьев, И.В. Зорин, А.А. Антонов, Ю.Н. Дубцов, С.П. Букин, А.А. Калашников, В.П. Евсеев // Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. - Волгоград, 2015. - № 12 (175). - С. 103-107.

СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ TiNiZr ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Боровец О.И.

Россия, Кубанский государственный технологический университет, rpo82@bk.ru

Целью настоящей работы является исследование структуры и функциональных свойств композиции «сталь - слой с ЭПФ на основе Ti-Ni-Zr» полученных высокоскоростным газопламенным напылением механически активированного порошка в защитной атмосфере.

Макро- и микроанализ поверхностных слоев сплава Ti-Ni-Zr, полученных по отработанной технологии, показал, что структура слоев достаточно плотная. Граница раздела между покрытием и подложкой без видимых дефектов (рис. 1,а). Слой Ti-Ni-Zr имеет толщину 1мм. При прохождении частиц порошка через газопламенную струю, они нагреваются, плавятся и при ударе о подложку затвердевают в виде деформированных дисков диаметром 20-35мкм, толщиной 5-20 мкм. Размер зерна в покрытии полученным ВГН в защитной среде (среда аргона) составляет 80 до 100 нм (рис. 1, б, в, г).

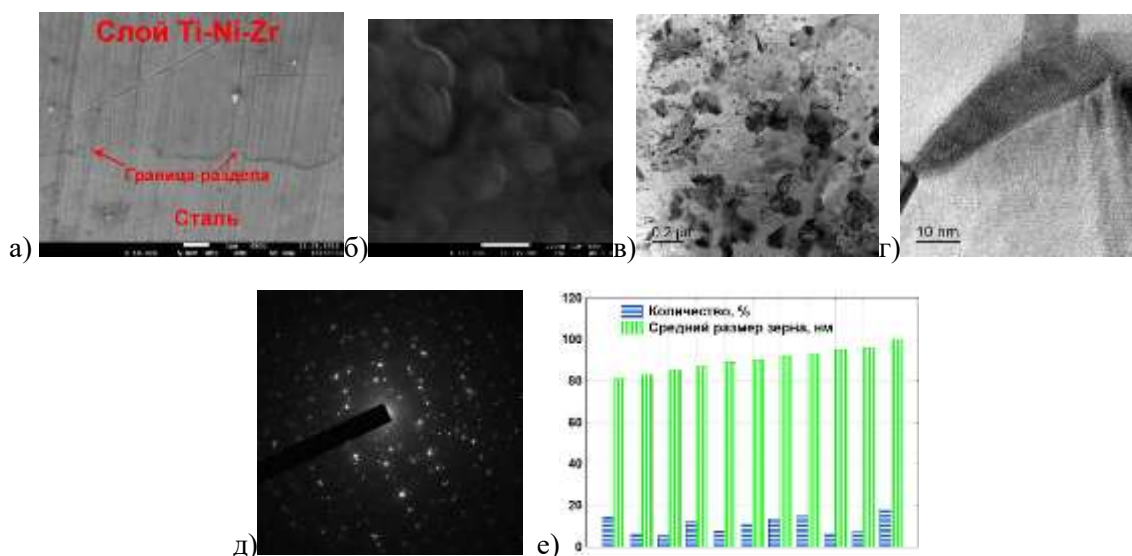


Рис.1. Микроструктура Ti-Ni-Zr покрытия полученного ВГН в защитной атмосфере, а) - $\times 10000$; аустенитная структура б) - $\times 200000$, в) - $\times 120000$; твидовый электронно-микроскопический контраст г) - $\times 150\,000$; микроэлектронограмма покрытия - д); зависимость среднего размера зерна от его процентного содержания - е)

Зависимость среднего размера зерна от его процентного содержания представлена на рис.1е. Микротвердость Ti-Ni-Zr - слоя колеблется в пределах $H_{\mu}=9,5\div 12,7$ ГПа. Результаты рентгенофазового анализа показали, что при комнатной температуре исходное фазовое состояние слоя Ti-Ni-Zr, после ВГН МА порошка в защитной атмосфере (аргон) представляет собой мартенситные фазы B19' с моноклинной решеткой, аустенитные B2-фазы с кубической решеткой, интерметаллидные фазы Ni_3Ti , Ti_2Ni , $NiZr$, $NiZr_2$, с кубической и гексагональной решеткой, а также наблюдается небольшое количество оксида титана (TiO) менее 2% (рис. 2).

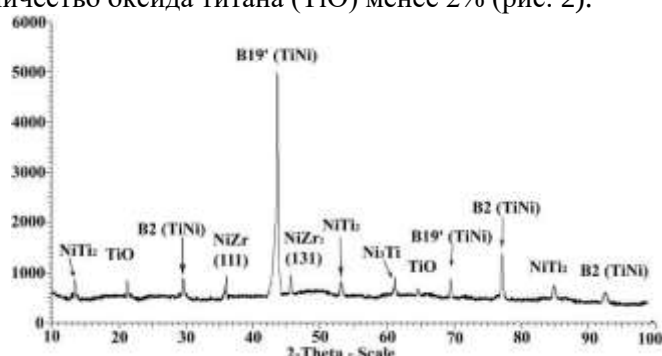


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ сплава Ti-Ni-Zr, после ВГН в защитной среде аргона

ВГН покрытий с ЭПФ представляет собой многостадийный процесс, на каждом этапе этого процесса совершенствуются параметры функционально-механических свойств. Одним из таких этапов являются термические операции. Необходимость проведения термической обработки (ТО) поверхностных слоев Ti-Ni-Zr после ВГН в защитной атмосфере, а также выбор температурно-временных интервалов ТО продиктован следующими соображениями - добиться эффекта стабилизации структуры при возможной релаксации остаточных внутренних напряжений после напыления. Известно, что с ростом температур отжига для сплавов с памятью активизируются процессы релаксации напряжений и устранения дефектов.

ВГН механоактивированных порошков с ЭПФ приводит к высокой плотности дефектов кристаллической решетки и внутренним напряжениям (напряжениям первого рода или остаточным), причем их величина и характер определяются природой материалов и условиями напыления. Внутренние напряжения, препятствуя подвижности границ двойникования, могут приводить к снижению функционально-механических свойств получаемых слоев, а также к растрескиванию либо отслаиванию покрытий от основы. В соответствии с механизмом релаксации внутренних остаточных напряжений при отжиге, их частичная или полная релаксация является побочным процессом, совершающимся при гомогенизационном либо рекристаллизационном отжиге. При этом отжиг используется как средство усовершенствования характеристик памяти формы, поскольку при

релаксации внутренних напряжений мартенситные двойники могут быть подвижными внутри свободных субграниц. Гомогенизационный (диффузионный) отжиг устраняет химическую неоднородность напыленных слоев. Гомогенизационный отжиг приводит к полному растворению избыточных фаз, приближая фазовый состав сплавов к термодинамически равновесному состоянию и улучшению свойств сплавов с ЭПФ. ТО также приводит к интенсификации диффузионных процессов происходящих на границе «стальная основа – переходный слой» в результате которых происходит повышение прочности сцепления покрытий с основой.

В слое Ti-Ni-Zr после термической обработки и поверхностно-пластического деформирования (ППД) наблюдается такая же последовательность мартенситных превращений, что и после закалки $B2 \leftrightarrow B19'$. Это связано с тем, что структура аустенита, формирующаяся в процессе отжига при 873К, несущественно отличается от структуры после закалки сплава. На рис. 3 представлены калориметрические кривые ПМСЭПФ Ti-Ni-Zr. Из него видно, что мартенситное превращение в сплаве Ti-Ni-Zr происходит от аустенитной фазы в мартенситную B19: $B2 \leftrightarrow B19'$.

В слое Ti-Ni-Zr после ТО и ППД наблюдается следующая последовательность мартенситных превращений, $B2 \leftrightarrow B19'$. На рис.3а представлены калориметрические кривые ПМСЭПФ Ti-Ni-Zr, после полного цикла обработки отжиг + ППД. Температуры мартенситных превращений слоев из материалов с ЭПФ $M_f = 459K$, $M_s = 522K$, $A_s = 488K$, $A_f = 571K$. На рис. 3б,в представлены графики зависимостей величины обратимой деформации ϵ_o от наведенной деформации ϵ_n для ПМСЭПФ TiNiZr после ВГН и ТМО.

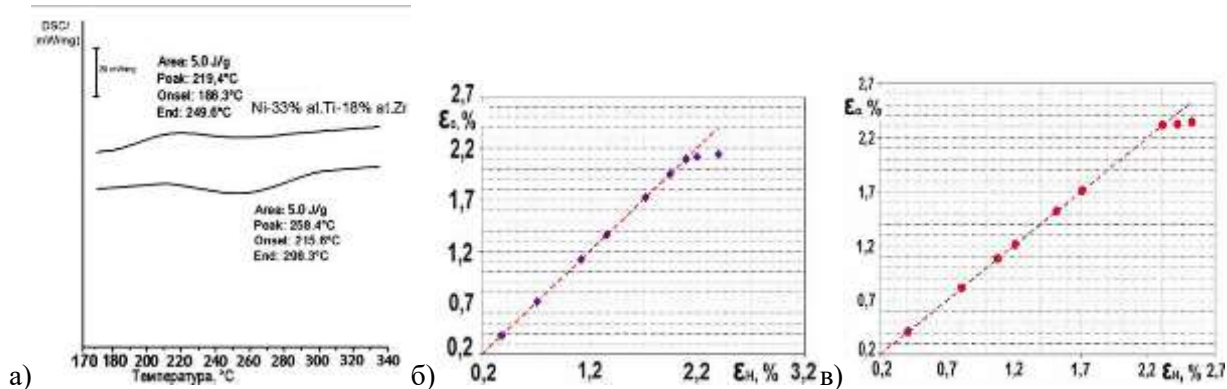


Рис. 3. Калориметрические кривые поверхностно-модифицированных слоев TiNiZr, после полного цикла обработки отжиг + ППД –а); графики зависимостей ϵ_o от ϵ_n для ПМСЭПФ TiNiZr после ВГН и ППД: отжиг при температуре 600°C –б), 800°C–в)

После ВГН и ППД наибольшая величина обратимой деформации для сплава TiNiZr равна 2,1-2,3% (рис. 3б,в), достигается в интервале отжигов 600-800°C.

Закключение. После ВГН механически активированного порошка TiNiZr получается наноструктурированное покрытие с размером зерна от 80-100нм. Выполнены рентгеноструктурные исследования показавшие, что формирование поверхностных слоев по разработанной технологии обеспечивает проявление эффекта памяти формы. Исследованы функциональные свойства слоя TiNiZr, показавшие величину обратимой деформации 2,1-2,3%.

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научным руководителям с.н.с., доценту Русинову П.О., в.н.с., профессору Бледновой Ж.М.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда № 15-19-00202.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРЫ ЖАРОСТОЙКИХ BNiAl+Г'Ni3Al СПЛАВОВ СИСТЕМЫ NI-CO-AL

Булахтина М.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, m_sm@inbox.ru

Интерметаллиды (ИМ) - перспективные материалы для высокотемпературного применения, обладающие хорошим сочетанием жаропрочности и жаростойкости, относительно низкой плотностью, большей пластичностью и вязкостью разрушения, тепло- и электропроводностью по сравнению с керамическими материалами. Алюминиды никеля β -NiAl и γ' -Ni₃Al имеют достаточно высокую температуру плавления 1638 и 1395°C и умеренную плотность $\rho=5,86$ и $7,50$ г/см³

соответственно. Эти ИМ сплавы имеют более высокую стойкость к окислению, чем жаропрочные никелевые суперсплавы благодаря более высокому содержанию алюминия.

Целью настоящей работы является изучение особенностей кристаллизации и формирования структуры гетерофазных $\gamma' + \beta$ сплавов, жаростойких до 1300°C , с плотностью не более $\sim 7,2 \text{ г/см}^3$. Система Ni-Al-Co была взята за основу для разработки жаростойких конструкционных сплавов, поскольку кобальт является одним из основных легирующих элементов конструкционных сплавов на основе Ni_3Al , а также одним из компонентов жаростойких покрытий на основе NiAl. Часть диаграммы состояния с содержанием Al до 40 ат. % приведена на рис. 1 а. Никель образует с Co непрерывный ряд твердых растворов (γ), изоструктурные NiAl и CoAl ($T_{\text{пл}}=1633^\circ\text{C}$) образуют непрерывный ряд твердых растворов (β). С повышением температуры от 900 до 1300°C растворимость Co в Ni_3Al (γ') резко уменьшается, растворимость Al в γ (Ni,Co) твердом растворе возрастает с 12-15 до ~ 20 -21 % ат. % Al, а трехфазная область резко сужается и сдвигается в сторону меньших содержаний кобальта (от 25-42 % до 8-10 ат. % Co). Составы сплавов указаны на рис. 1 а.

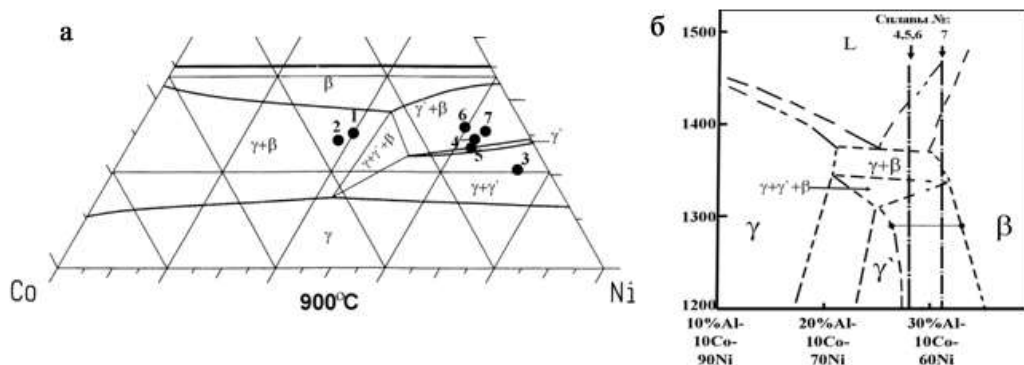


Рис. 1. (а) - участок изотермического сечения системы Ni-Al-Co при 900°C ; (б)- схема реакций с участием жидкой фазы и β -NiAl диаграммы состояния Ni-Al-Co, разрез при (8-10) ат. % Co.

Слитки изготавливали методом вакуумной индукционной плавки (ВИП). Прутки $\varnothing 16 \text{ мм}$, $l=180 \text{ мм}$ получали направленной кристаллизацией (НК) с градиентом кристаллизации $G=150^\circ\text{C/см}$ и скоростью кристаллизации $R=5 \text{ мм/мин}$. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на приборе «LEO-1420» с использованием энергодисперсионного микроанализатора «Oxford». Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе «Olimpus GX51» и растровом электронном микроскопе LEO-1420. Температуры фазовых превращений при кристаллизации определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1.

Изучение температур фазовых превращений в сплавах в сочетании с данными анализа их структур и фазового состава показало, что при кристаллизации и последующем охлаждении в интервале подсолидусных температур 1323 - 1364°C в сплавах происходит ряд фазовых превращений, определяющих сложный фазовый состав и структуру сплавов, полученных НК.

Кристаллизация ($\gamma' + \beta$) сплавов с ~ 10 ат. % Co, ~ 29 ат. % Al проходит по эвтектической реакции $L \leftrightarrow \gamma + \beta$ (рис. 1 б). Эвтектика ($\beta + \gamma$) имеет вид вырожденной эвтектики (γ в междендритном пространстве β дендритов) (рис. 2 а). При охлаждении от температуры солидус происходят следующие процессы. На межфазной границе β/γ происходит перитектоидное превращение $\beta + \gamma \rightarrow \gamma'$, в результате чего на периферии крупных выделений γ фазы эвтектического происхождения образуются ободки γ' -фазы с повышенным содержанием алюминия (рис. 2 в). Превращение происходит через трехфазную область ($\beta + \gamma + \gamma'$). С понижением температуры из пересыщенного твердого раствора на основе β выделяются крупные перистые выделения γ -фазы с повышенным содержанием алюминия (высокотемпературный распад) и более дисперсные перистые выделения γ' -фазы при температурах ниже 1300° (рис. 2 б).

Структура сплава с ~ 8 ат. % Co, ~ 32 ат. % Al после НК и ТО свидетельствует о том, что содержание никеля в сплаве ниже его предельной растворимости в β -NiAl. В связи с этим сплав кристаллизуется по другой схеме ($L + \beta \leftrightarrow \beta \rightarrow \beta + \gamma'$), минуя эвтектическую реакцию $L \leftrightarrow \gamma + \beta$ (рис. 1б). Фаза β формируется из расплава. При понижении температуры ниже линии сольвус, в литом материале образуются более крупные (толщина до 4 мкм) перистые вторичные выделения γ (температуры в интервале $\gamma + \beta \leftrightarrow \gamma'$ превращений) и более тонкие (толщиной до 2 мкм) вторичные выделения γ' -фазы (рис. 2 г, д).

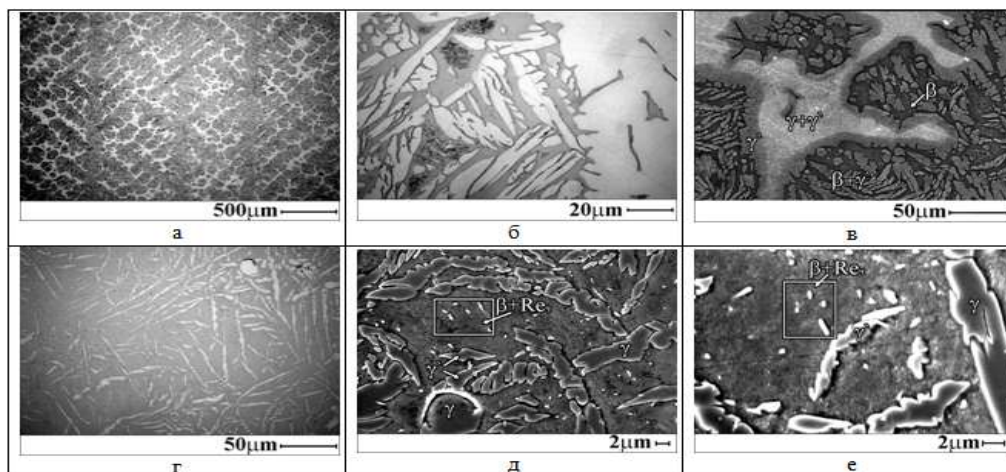


Рис. 2. Микроструктуры сплавов №5 (ат. %) 60,55%Ni, 28,82%Al, 9,99%Co, 0,25%Re, 0,21%Ta: а, б, в - НК; №7 (ат. %): 58,07%Ni, 31,98%Al, 8,02%Co, 0,4%Re, 1,29%Ta, 0,01%La, 0,09%С: з, д- НК, е- после ТО при 1300°С 2 ч.

Следует отметить одну характерную особенность рений содержащих сплавов исследуемой системы, в которых присутствуют γ' , β и γ фазы. Рений практически не растворяется в β - и γ' -фазах с упорядоченными кристаллическими решетками. Во всех сплавах он сосредоточен в γ -фазе с неупорядоченной г.ц.к. кристаллической решеткой. Поэтому присутствие γ -фазы в литых сплавах косвенно подтверждается отсутствием растворимости рения в β и γ' фазах и наличие его растворимости в выделениях, которые мы идентифицируем, как γ -фазу, несмотря на более высокое содержание в ней алюминия (>20 ат. %), чем следует из двойной диаграммы состояния.

В ($\gamma'+\beta$) сплаве с ~8 ат. % Co, ~32 ат. % Al рений входит в состав изолированных дисперсных включений, обозначенных как Re_c (рис. 2 д, е), которые представляют собой твердые дисперсные частицы (размером 100-200 нм), выделяющиеся преимущественно в β матрице. Скопления в β -матрице таких же частиц, в которых сконцентрирован рений, изредка встречаются в сплавах с ~10 ат. % Co, ~28 ат. % Al. Идентифицировать частицы пока не удалось. На основании ранее проведенных исследований сплавов типа ВКНА, в которых были обнаружены дополнительные фазы, содержащие рений, можно предположить, что Re_c представляют собой ТПУ фазу.

На основании анализа приведенных в работе данных можно предложить схему фазовых превращений, происходящих в ($\gamma'+\beta$) сплавах Ni-(8-10)% Co-(28-32)% Al (рис. 1 б).

Схема кристаллизации и высокотемпературные фазовые превращения в исследованных ($\gamma'+\beta$) сплавах приводят к формированию перистых структур: выделению более пластичных γ и γ' фаз в хрупкой β матрице. Таким образом, можно предполагать, что сплавы с фазовым составом ($\beta+\gamma'$) с 29-33 ат. % Al при 8-10 % Co будут иметь более высокую жаростойкость при 1300°С, чем ($\gamma'+\gamma$) сплавы с 17 ат. % Al при 5 % Co при 1150-1200°С, демонстрируя при этом характеристики прочности и жаропрочности, позволяющие их рассматривать, как конструкционные теплостойкие сплавы.

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ ND-ME-FE-O (ME=SR, CA)

Вахромеева А.Е.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
E-mail: Maruska1393n@mail.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита $ABO_{3\pm\delta}$, $A_4B_3O_{10\pm\delta}$, $A_3B_2O_{3\pm\delta}$, $A_2BO_{4\pm\delta}$, содержащие в узлах А – РЗЭ или ЩЗЭ, в узлах В – 3d-переходный металл (Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Cr, Mn) являются перспективными материалами в связи с возможностью их практического использования в различных областях техники, в качестве электродов ВТ ТОТЭ, кислородных датчиков, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран. Считая данную область исследований достаточно

актуальной, ниже представляется информация о кристаллической структуре и свойствах сложнооксидных соединений, образующихся в системах Nd-Me-Fe-O (Me=Sr, Ca).

Для изучения кристаллической структуры образующихся сложных оксидов по глицерин-нитратной технологии было синтезировано 70 образцов с различным соотношением по металлическим компонентам в системе Nd-Sr-Fe-O и 46 образцов в системе Nd-Ca-Fe-O. По результатам РФА установлено, что система Nd-Sr-Fe-O достаточно богата образующимися в условиях эксперимента типами твердых растворов: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, а в системе Nd-Ca-Fe-O установлено образование пока только одного ряда сложных оксидов: $\text{Nd}_{1-v}\text{Ca}_v\text{FeO}_{3-\delta}$.

Рентгенографические данные твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.6$ были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки (пр.гр. Pbnm).

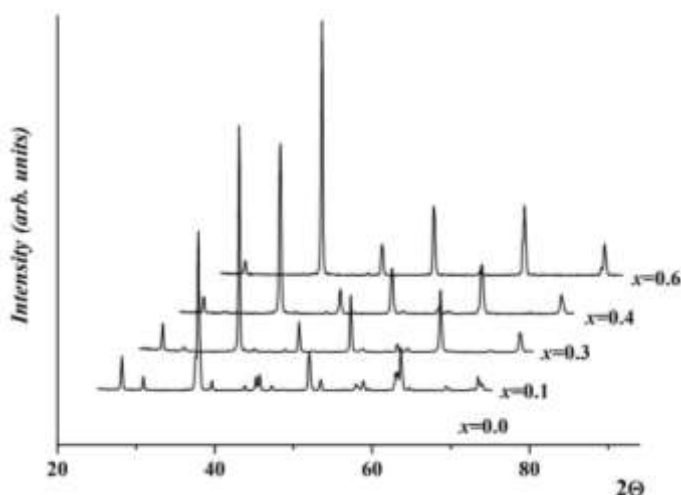


Рисунок 1 – Рентгенограммы твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Необходимо отметить, что с увеличением содержания стронция от $x=0.0$ до $x=0.3$ на рентгенограммах оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ наблюдается слияние дифракционных пиков при углах рассеяния $30-45^\circ$ и $55-60^\circ$, что свидетельствует об увеличении симметрии и уменьшении орторомбических искажений; в то время как на рентгенограммах образцов с $x=0.5$ и 0.6 зафиксировано небольшое расщепление пиков при углах 58.5° и 68.7° .

Таким образом, с увеличением содержания допанта от $x=0.0$ до $x=0.6$ в $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе происходит следующий переход орторомбической структуры: O-тип $\rightarrow$ O'-тип $\rightarrow$ O-тип.

Дальнейшее увеличение содержания стронция в образцах приводит к уменьшению орторомбических искажений, и составы с $0.7 \leq x \leq 0.9$ имеют практически идеальную кубическую структуру (пр.гр. Pm3m).

Твердые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ в условиях эксперимента образуются в интервале составов $0.7 \leq y/u \leq 0.9$ и кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр.гр. I4/mmm). Недопированные оксиды $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ при 1373 К на воздухе термодинамически нестабильны. Введение неодима в подрешетку стронция понижает среднюю степень окисления железа в твердых растворах, тем самым стабилизируя указанные фазы.

Область гомогенности сложных оксидов общей формулы $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ лежит в двух интервалах составов: $0.0 \leq z \leq 0.4$ и $1.8 \leq z \leq 1.9$. Подобно незамещенному ферриту $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, твердые растворы $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ имеют тетрагональную структуру и кристаллизуются в пр. гр. I4/mmm.

В системе Nd-Ca-Fe-O было обнаружено, что область гомогенности сложных оксидов состава $\text{Nd}_{1-v}\text{Ca}_v\text{FeO}_{3-\delta}$ простирается от $v=0$ до $v=0.35$. Рентгенограммы данных соединений были рассчитаны в рамках орторомбической структуры пространственной группы Pbnm.

Рентгенографические данные сложного оксида $\text{Ca}_{1.1}\text{Nd}_{0.9}\text{FeO}_{4\pm\delta}$ позволили обчислить его в рамках орторомбической ячейки с пр.гр. Cmca.

Кислородная нестехиометрия (δ) твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Nd}_{1-v}\text{Ca}_v\text{FeO}_{3\pm\delta}$ была изучена методом термогравиметрического анализа в интервале 298–1373 К на воздухе. Абсолютные значения содержания кислорода в оксидах определялись методом йодометрического титрования и прямым восстановлением образца в ТГ

установке. Показано, что все стронций замещенные твердые растворы, за исключением $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, являются кислород-дефицитными при всех исследованных температурах, и величина кислородной нестехиометрии (δ) возрастает с увеличением температуры и содержания стронция в образцах.

Для твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$ и $x=0.8$) на основании полученных зависимостей $3-\delta=f(T)$ были рассчитаны значения средней степени окисления ионов железа в температурном интервале 298–1373 К на воздухе (см. рисунок 2).

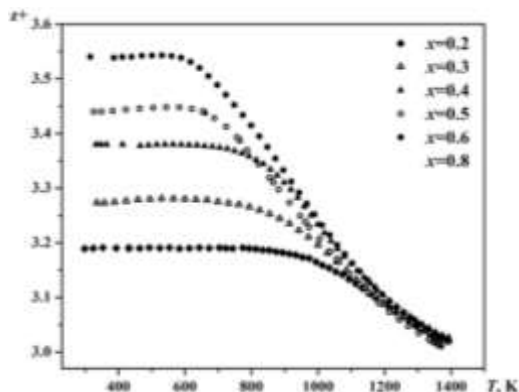


Рисунок 2 – Зависимости изменения средней степени окисления ионов железа в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$; $x=0.8$) от температуры на воздухе

Видно, что средняя степень окисления ионов железа в $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ монотонно падает с ростом температуры и уменьшением концентрации стронция в образцах. В низкотемпературном интервале, где нет обмена кислородом между твердой и газовой фазами, зарядовая компенсация при неизовалентном замещении Nd^{3+} на Sr^{2+} в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ осуществляется преимущественно за счет увеличения средней степени окисления ионов железа. При высоких температурах средняя степень окисления ионов железа, независимо от концентрации стронция, стремится к значению $\sim 3.02-3.04$, и, следовательно, зарядовая компенсация осуществляется за счет образования дополнительного количества вакансий кислорода.

Сложные оксиды составов $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Nd}_{1-v}\text{Ca}_v\text{FeO}_{3\pm\delta}$ практически не обмениваются кислородом с газовой фазой.

Измерение термических свойств сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) проводилось на спеченных при 1623 К брусках в температурном интервале 298–1373 К на воздухе методом высокотемпературной дилатометрии. Из полученных зависимостей относительного линейного расширения брусков от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе были рассчитаны средние значения коэффициентов термического расширения исследованных оксидов. Установлено, что увеличение содержания допанта в $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ приводит к возрастанию величины КТР от $19.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $22.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Выражаю благодарность своим научным руководителям к.х.н. Аксеновой Т.В., к.х.н. Урусовой А.С., проф. Черепанову В.А.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ СВЕРХУПРУГИМИ ТВЕРДЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ Вианнэ Буайо

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»,
vianney.boillot@gmail.com

Фуллерен – одна из аллотропных модификаций углерода, наряду с алмазом и графитом. Это молекулярное соединение, представляющее собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из четного числа атомов углерода (рис.1.а и рис. 1.б). Они стабильны до 800°C. Эти

молекулы образуют кристаллическую решетку со слабыми ван-дер-ваальсовыми связями (рис. 1.в). Такие молекулярные кристаллы называются фуллеритами.

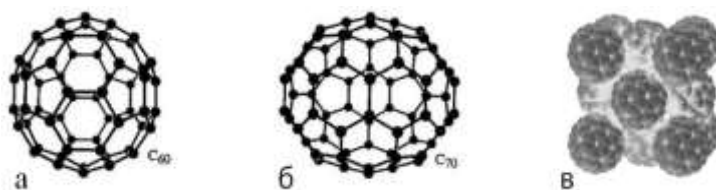


Рис.1. Схемы строения молекул фуллерена C₆₀ (а), C₇₀ (б) и фуллерита (в).

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

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

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

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

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

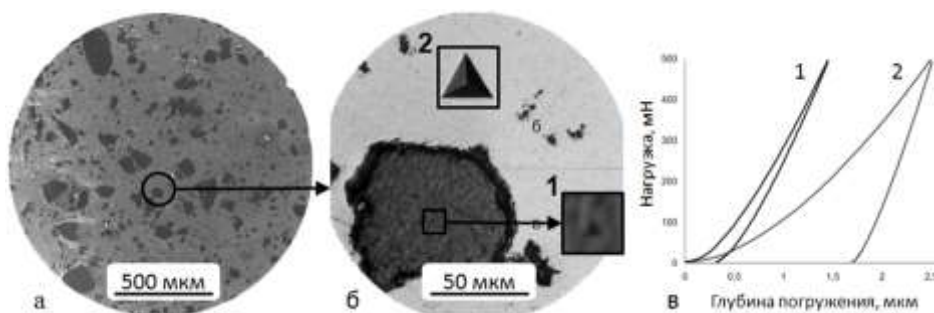


Рис. 2. Микроструктура КМ, полученного из кобальта и неразделенной смеси фуллеритов (а) с отпечатками индентора (б) и соответствующими им кривыми индентирования (в) для армирующих частиц (1) и матрицы (2) до отжигов.

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

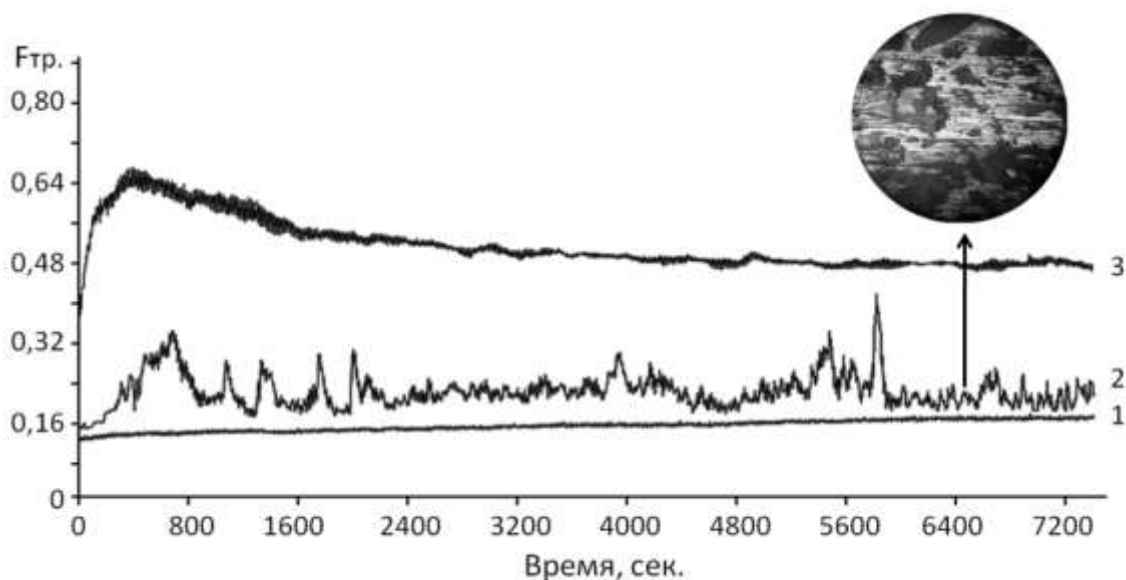


Рис. 3. Коэффициенты трения КМ изготовленного из $Co+10\% C_{60/70}$ до отжига (кривая 1), после отжига при $500^{\circ}C$ (кривая 2) и эталонного Co (кривая 3). На вставке показана микроструктура отожженного КМ после трибологических испытаний.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.т.н., проф. Федоровой Л. В. и к.т.н. Черногоровой О.П., а также к.т.н. Дроздовой Е.И. и к.ф.-м.н. Ушаковой И.Н.

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.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ ЭП678

Владиславская Е.Ю.

Россия, АО «Корпорация «МИТ», vinco696@gmail.com

Введение.

В настоящее время в ракетной технике для ответственного крепежа широко применяются коррозионностойкие стали ЭП56 и ЭП310, которые относятся к мартенситному и переходному классам. Сталь ЭП310 обладает уникальным комплексом свойств (при относительно высокой прочности, очень высокая ударная вязкость и пластичность, что делает крепежный элемент надежным), но, не смотря на это, стали мартенситного и переходного классов обладают низким пределом текучести, требуют сложной и длительной термической обработки часто приводящей к короблению, обезуглероживанию, образованию окалины, структурной карбидной сетке и при изготовлении необходимо учитывать припуск под механическую обработку.

Также для ответственного крепежа в настоящее время применяют высокопрочную мартенситностареющую сталь типа ЧС5, которая обладает комплексом высоких механических свойств, технологична, однако является некоррозионностойкой, что делает её уязвимой как к общей коррозии так и к коррозии под напряжением и применяется с обязательным антикоррозионным покрытием, в случае нарушения которого возникает риск образования очага коррозии и последующего разрушения.

Таким образом, целью работы является оценить возможность применения высокопрочных коррозионностойких мартенситностареющих сталей для ответственных крепежных деталей и разработать технологический процесс упрочняющей термической обработки, обеспечивающий оптимальный комплекс механических свойств.

Методика экспериментов и материалы.

В данной работе исследованы прочностные характеристики и механизмы разрушения образцов из стали ЭП678 в зависимости от режима термообработки. Заготовки образцов подвергались

следующей термообработке: закалка с температуры 950 °С в воду с последующим старением при температурах от 480 до 520°С.

Результаты и обсуждение экспериментов.

На рисунке 1 представлена характерная микроструктура и излом исследованных образцов из стали ЭП678. Структура стали после упрочняющей термической обработки представляет собой безуглеродистый никелевый мартенсит с выделением по границам зерен упрочняющей ультрадисперсной фазы интерметаллида титана [1, 2]. Частицы интерметаллидов размером 50 - 100 Å обнаруживаются на стадии максимального упрочнения (выше 500 °С) [3]. Разрушение материала идет по квазивязкому механизму, что свидетельствует о высоком сопротивлении ударным нагрузкам.

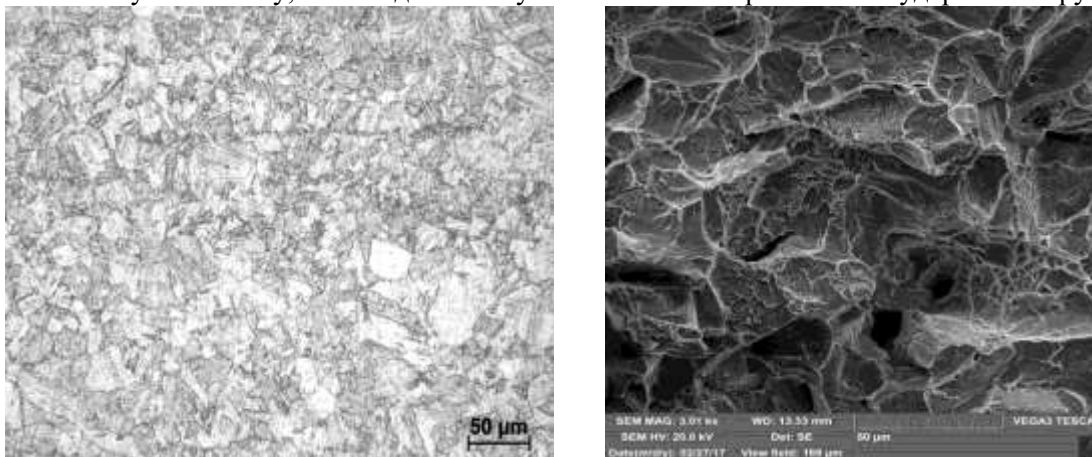


Рис. 1. Микроструктура (а) и излом (б) образцов из стали ЭП678

На рисунке 2 представлена кривая зависимости механических свойств образцов, в зависимости от режима термообработки.

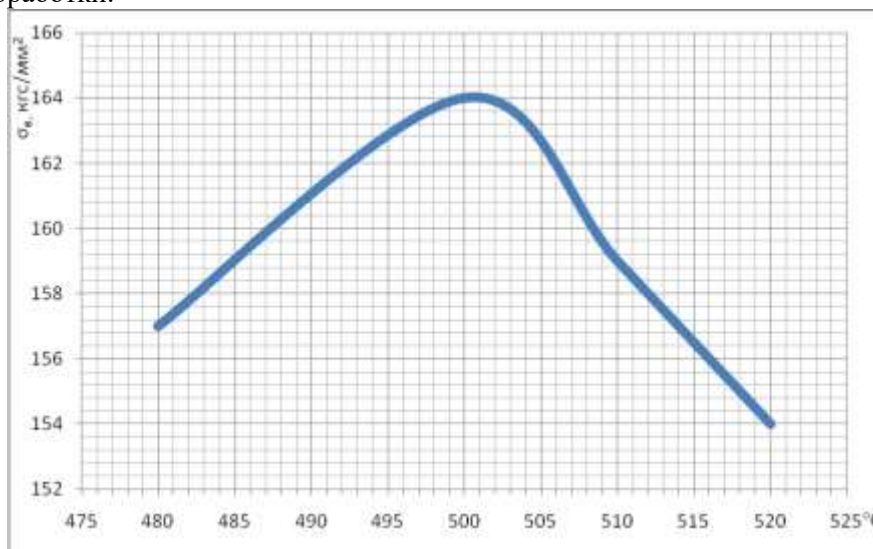


Рис. 2. Кривая зависимости механических свойств образцов стали ЭП678, в зависимости от режимов старения.

Из рисунка 2 видно, что максимальные прочностные характеристики (предел прочности) достигаются при температурах старения 500-505°С. Ударная вязкость мартенситностареющих сталей высока, но снижается с уровнем прочности [4]. Таким образом, при этих же температурах старения достигалось достаточно высокое значение ударной вязкости (6 – 6,5 кгс·м/см²). Этот факт свидетельствует о получении в этом варианте технологии термообработки наиболее оптимальных свойств, необходимых для изготовления крепежных элементов.

Выводы.

Анализ режимов термообработки показал возможность получения комплекса механических свойств коррозионностойкой мартенситностареющей стали ЭП678, достаточный для требований к высокопрочному ответственному крепежу.

Применение коррозионностойкой мартенситностареющей стали ЭП678 позволит существенно сократить длительность цикла изготовления крепежных элементов.

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

Список использованной литературы:

1. Перкас М.Д., Кардонский В.М. «Высокопрочные мартенситно-старяющие стали». Металлургиздат, 1970.
2. Береснев Г.А., Вылежнев В.П., Саррак В.И. «МиТОМ», 1968, №6
3. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали // Москва: Наука. 1977. 236 с.
4. Потак Я.М. «МиТОМ», 1969, №4

ЭФФЕКТИВНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПУАССОНА И МОДУЛЬ ЮНГА ДВУХСЛОЙНОЙ ПЛАСТИНЫ ИЗ АУКСЕТИЧЕСКИХ И НЕАУКСЕТИЧЕСКИХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ СЛОЕВ

Волков Ошибка! Закладка не определена. М.А.

Россия, Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, Volkovmikh1@gmail.com

Материалы, коэффициент Пуассона которых имеет отрицательное значение, называют ауксетиками. Для изотропных материалов коэффициент Пуассона ограничен между -1 и 0.5, в то время как для анизотропных материалов такие ограничения отсутствуют. Теоретические оценки эффективных свойств слоистых композитов с использованием ауксетических и неауксетических слоев [1-3] показали, что использование ауксетических слоев приводит к росту величин эффективных характеристик композита.

В [4] аналитически изучена изменчивость эффективных модуля Юнга и коэффициента Пуассона композитов из двух одинаково ориентированных пластин из кубических кристаллов или изотропных материалов. Установлено, что для композитов из ауксетического и неауксетического кубических кристаллов правило смесей может нарушаться, эффективный модуль Юнга превосходит модули Юнга исходных кристаллов.

В настоящей работе обсуждается случай композита, составленного из двух пластин из кубических кристаллов с различной ориентацией, отличающейся на угол α . Между пластинами композита предполагается жесткое сцепление. На основании экспериментальных данных из [5] и [6] проведен численный анализ изменчивости эффективных модуля Юнга и коэффициента Пуассона для выборки композитных пластин, состоящих примерно из 10000 возможных комбинаций кубических кристаллов. Анализ показал, что эффективный модуль Юнга может превосходить значения модулей Юнга исходных ауксетических и неауксетических кристаллов. В некоторых случаях эффективный модуль Юнга на 20% превосходит по величине наибольший из модулей Юнга исходных кристаллов. Такое поведение отмечено менее чем для 4% случаев выборки. Зависимости модулей Юнга исходных кристаллов и эффективного модуля Юнга от угла α при одинаковой толщине пластин представлены на рис.1 для комбинаций неауксетика Al и частичного ауксетика (отрицательный коэффициент Пуассона имеет место для некоторых направлений растяжения) Cu-14 wt % Al-3.15 wt% Ni, соответственно.

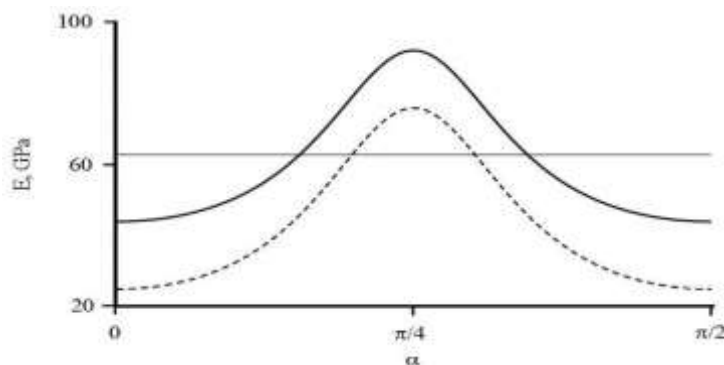


Рис. 1 Зависимости эффективного модуля Юнга (жирная сплошная линия), модулей Юнга первого слоя из Al (сплошная линия) и второго слоя Cu-14 wt % Al-3.15 wt% Ni (штрихованная линия) от угла α композита из неауксетика Al и частичного ауксетика Cu-14 wt % Al-3.15 wt% Ni

Коэффициенты Пуассона, характеризующие деформацию композита в направлениях, перпендикулярным плоскости пластины (ν_{xz}), различны для каждого из слоев композита. Если композит состоит из слоя ауксетика и частичного ауксетика, то возможно значительное уменьшение отрицательного коэффициента Пуассона первого слоя (вплоть до 30%), сопровождаемое значительным ростом величины коэффициента Пуассона второго слоя, что продемонстрировано на рис.2 на примере композитной пластины из ауксетика $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ и частичного ауксетика $\text{Cu-14 wt \% Al-3.15 wt \% Ni}$ для слоев одинаковой толщины. Для коэффициента Пуассона, характеризующего деформацию в направлении лежащем в плоскости пластины (ν_{xy}), не отмечено случаев, соответствующих более отрицательному коэффициенту Пуассона, чем у исходных материалов при $\alpha = 0$ или $\alpha = \pi/4$. Такое поведение так же отмечено менее чем для 4% случаев из выборки.

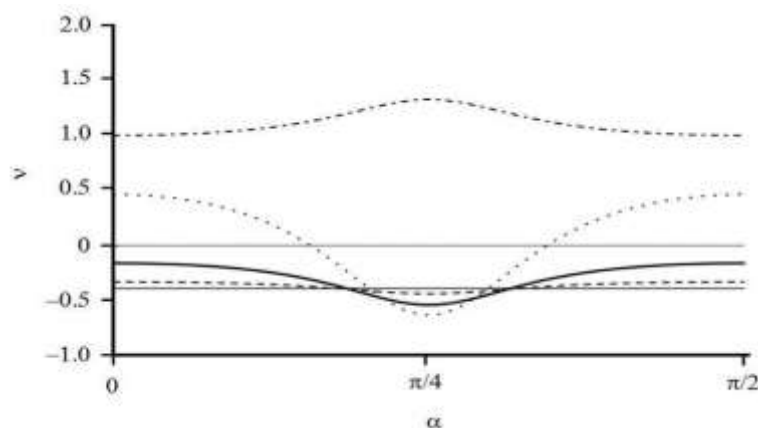


Рис.2 Зависимости эффективного коэффициента Пуассона ν_{xy} (жирная сплошная линия), коэффициента Пуассона ν_{xz} слоя $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ (штрихованная линия), коэффициента Пуассона ν_{xz} второго слоя $\text{Cu-14 wt \% Al-3.15 wt \% Ni}$ (штрих-пунктирная линия), исходного коэффициента Пуассона слоя $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ (тонкая линия) и исходного коэффициента Пуассона слоя $\text{Cu-14 wt \% Al-3.15 wt \% Ni}$ (пунктирная линия) от угла α композита из ауксетика $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ и частичного ауксетика $\text{Cu-14 wt \% Al-3.15 wt \% Ni}$

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 16-01-00325А «Численно-аналитическое моделирование механического поведения нано/микрообъектов в рамках теории упругости анизотропного тела и молекулярной динамики»

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы Р.В. Гольдштейну, В.А. Городцову и Д.С. Лисовенко.

Литература:

1. Kocer C., McKenzie D.R., Blik M.M. Elastic properties of a material composed of alternating layers of negative and positive Poisson's ratio // *Material Science and Engineering A*, 2009, V. 505, P.111-115
2. Chirima G.T., Zied K.M., Ravirala N., Alderson K.L., Alderson A Numerical and analytical modelling of multi-layer adhesive-film interface systems // *Physica Status Solidi B*, 2009. V. 246, P.2072-2082
3. Lim T.-C. Out-of-plane modulus of semi-auxetic laminates // *European Journal of Mechanics A/Solids*, 2009, V. 28, P. 752-756
4. Goldstein R.V., Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S. Longitudinal elastic tension of two-layered plates from isotropic auxetics-nonauxetics and cubic crystals // *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 2017, V.63, P122-127
5. Landolt-Börnstein. Group III: Crystal and Solid State Physics. 29a. Second and Higher Order Constants. Berlin. Springer (1992)
6. Sharer U., Jung A., Wachter P. Brillouin spectroscopy with surface acoustic waves on intermediate valent, doped SmS // *Physica B*, 1998, V.244, P. 148-153

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАГНИТОТВЁРДЫХ НИЗКОКОБАЛЬТОВЫХ Fe-Cr-Co СПЛАВОВ

Вомпе Т.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, tvompe@imetran.ru

Магнитотвёрдые сплавы на основе системы Fe-Cr-Co относятся к сплавам с уникальным сочетанием магнитных гистерезисных (остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила H_c , максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$) и механических свойств (прочностных и пластических), обладают высокой температурно-временной стабильностью и коррозионной стойкостью. Они используются не только в производстве постоянных магнитов, но и при изготовлении роторов гистерезисных электродвигателей и для магнитной записи. По сравнению с другими магнитотвёрдыми сплавами (Fe-Al-Ni-Co, Fe-Co-V, $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} и другими) Fe-Cr-Co сплавы содержат умеренное количество кобальта и не содержат дорогих редкоземельных металлов, что актуально для их производства с экономической точки зрения.

Целью работы является поиск режимов термической обработки магнитотвёрдых Fe-Cr-Co сплавов с содержанием кобальта от 7 до 13 масс. % для получения максимальных магнитных свойств. Сплавы получали методом порошковой металлургии [1]. Образцы изучали в анизотропном состоянии после термомагнитной обработки (ТМО), которую проводили в лабораторной печи с панцирным электромагнитом в магнитном поле более 240 кА/м. Термическую обработку (ТО) проводили в лабораторных печах муфельного типа. Магнитные гистерезисные свойства (B_r , H_c , $(BH)_{max}$) измеряли на гистерезисграфах Permagraph L EP-3, а намагниченность насыщения $4\pi I_s$ на УИ.ФИ-400\5-003. Оценку магнитных гистерезисных свойств изучаемых сплавов и оптимизацию режимов термической обработки предварительно проводили методом однофакторного эксперимента с целью выбора значимых факторов и интервалов их варьирования с последующим планированием многофакторных экспериментов с построением центральных композиционных планов.

В процессе оптимизации режимов ТМО низкокобальтовых сплавов была обнаружена особенность. Процесс формирования высококоэрцитивного состояния (ВКС) в сплавах Fe-30%Cr-8%Co-1%Mo-0,5%Si и Fe-30%Cr-8%Co-3%Mo-0,5%Si заканчивался при более низких температурах (вплоть до 420 °C). Исследованная электронная микроструктура сплавов полностью соответствовала структуре ВКС.

На основании этого экспериментального факта было предложено решение известной проблемы – температурной нестабильности Fe-Cr-Co сплавов для гистерезисных электродвигателей. Известно, что при нагреве ротора (100 – 160 °C) коэрцитивная сила H_c начинала расти, что приводило к выходу двигателя из режима синхронности. После включения дополнительного низкотемпературного отпуска при 460 – 480 °C эту проблему можно устранить.

Разработанный режим термической обработки был запатентован [2].

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

Литература

1. Вомпе Т.А., Миляев И.М., Юсупов В.С. Магнитные свойства магнитотвёрдых сплавов Fe-Cr-10 масс.%Co. // Перспективные материалы. 2013, № 4. С. 59 – 63.
2. Пат. 2557852 Российская Федерация, МПК C21D, C22F. Способ термической обработки магнитотвёрдых сплавов системы железо-хром-кобальт с содержанием кобальта 8 вес. % / М.И. Алымов, И.М. Миляев, А.Б. Анкудинов, Т.А. Вомпе, В.А. Зеленский, В.С. Юсупов; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН). – № 2014102868/02; заявл. 29.01.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 21. – 5 с.

ИЗУЧЕНИЕ СКЛОННОСТИ К ХЛАДНОЛОМКОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ОБРАТНО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Воркачев К.Г.

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

Для газопроводов высокого давления требуются высокопрочные низкоуглеродистые стали класса прочности X80, обладающие уникальным сочетанием свойств. Наряду с высокой прочностью, такие стали пластичны, обладают хорошей свариваемостью и высоким сопротивлением хрупкому разрушению при низких температурах, таблица 1. Из таких сталей построен участок газопровода Бованенково-Ухта протяженностью 1100 км. Такой комплекс свойств был достигнут применением современных технологий выплавки сталей, резко снижающих содержание S и P. Однако основной проблемой является обеспечение вязкости при низких температурах, что необходимо в связи с расположением месторождений в арктическом регионе.

Тем не менее, склонность к хрупкому разрушению при низких температурах для сталей класса прочности X80 может быть различной.

В настоящей работе с целью выявления причин различной склонности к хладноломкости сталей класса прочности X80 применяли методы оптической микроскопии и микроскопии ориентационных изображений (МОИ). Изучали две низкоуглеродистые микролегированные стали с различной склонностью к хладноломкости, произведенные в заводских условиях методом контролируемого термо-механического процесса.

Кривые значений ударной вязкости при температурах от +20 до -100, рис.1, показывают, что с понижением температуры в обоих случаях ударная вязкость хотя и понижается, но перехода в хрупкое состояние не достигается, рис.1. Энергия вязкого разрушения у стали 1 выше. Минимальные значения ударной вязкости при температурах +20 и -60 для стали 1 выше.

Тип структурных составляющих и размер зерен определяли методом МОИ. На ориентационных картах в представлении обратной полюсной фигуры (ОПФ), рис.2, видно, что микроструктура обеих сталей сильно фрагментирована, о чем свидетельствует наличие ориентационных градиентов. Использовалась классификация структурных составляющих, основанная на различиях морфологий и дефектности структурных составляющих.

Установлено, что микроструктура стали 1 состоит преимущественно из однородно распределенных зерен квазиполигонального феррита с небольшим количеством зерен полигонального феррита. Микроструктура стали 2 более неоднородна и состоит из зерен квазиполигонального и полигонального ферритов, а также крупных полос бейнитного феррита.

Установлено, что наличие последних в микроструктуре связано с присутствием в микроструктуре бывшего аустенита широких протяженных блинообразных зерен.

Таким образом, неоднородность микроструктуры обусловлена как наследованием строения бывшего аустенита, так и локальными неоднородностями химического состава.

Зависимость значений ударной вязкости от размера зерен по общей выборке зерен структурных составляющих недостаточна, поскольку существует зависимость от их природы.

В зависимости от типа структурной составляющей (бейнитный феррит или квазиполигональный феррит), локальный объем стали будет обладать различной склонностью к хрупкому разрушению. Наличие в микроструктуре более твердой бейнитной составляющей приводит к повышению временного сопротивления, но при этом происходит ухудшение вязкости. В свою очередь наличие квазиполигонального феррита меньше повышает временное сопротивление при существенном улучшении вязкости.

Оптимальной с точки зрения меньшей склонности к хладноломкости является однородная микроструктура, состоящая преимущественно из квазиполигонального феррита, образовавшаяся из небольших, относительно тонких, равномерно распределенных зерен бывшего аустенита.

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

Таблица 1.
Механические свойства.

Сталь	Временное сопротивление σ_B , МПа	Предел текучести σ_T , МПа	Относительное удлинение δ , %	Отношение предела текучести к временному сопротивлению σ_T/σ_B	Ударная вязкость при комнатной температуре, Дж/см ²
Сталь 1	690	572	24,5	0,82	378
Сталь 2	723	601	19,1	0,83	345

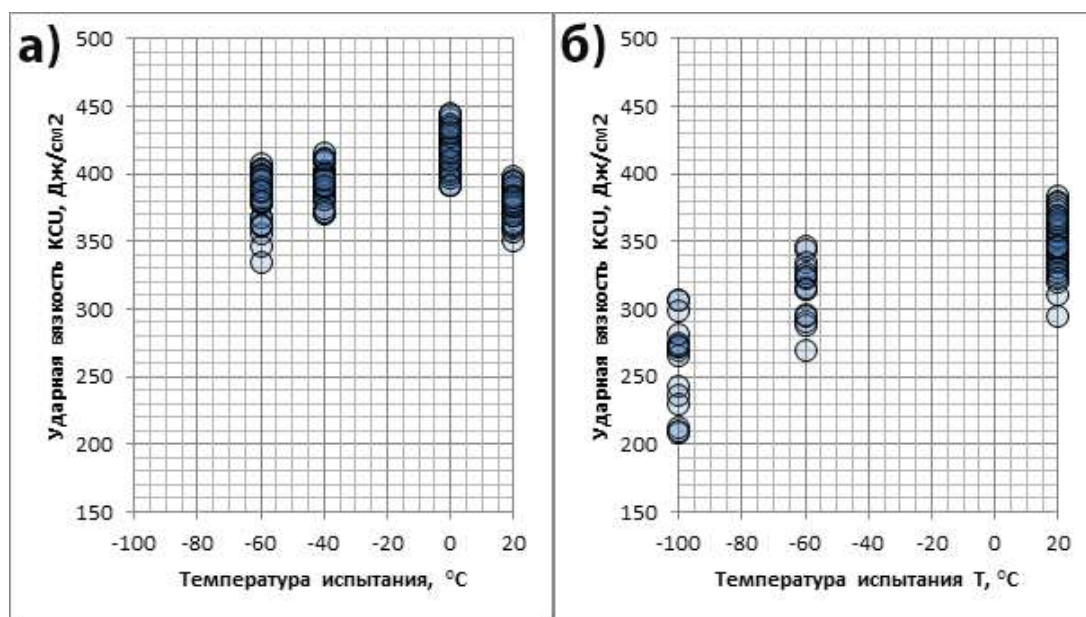


Рис.1. Серийные кривые результатов испытания на ударный изгиб КСЧ: а) сталь 1; б) сталь 2.

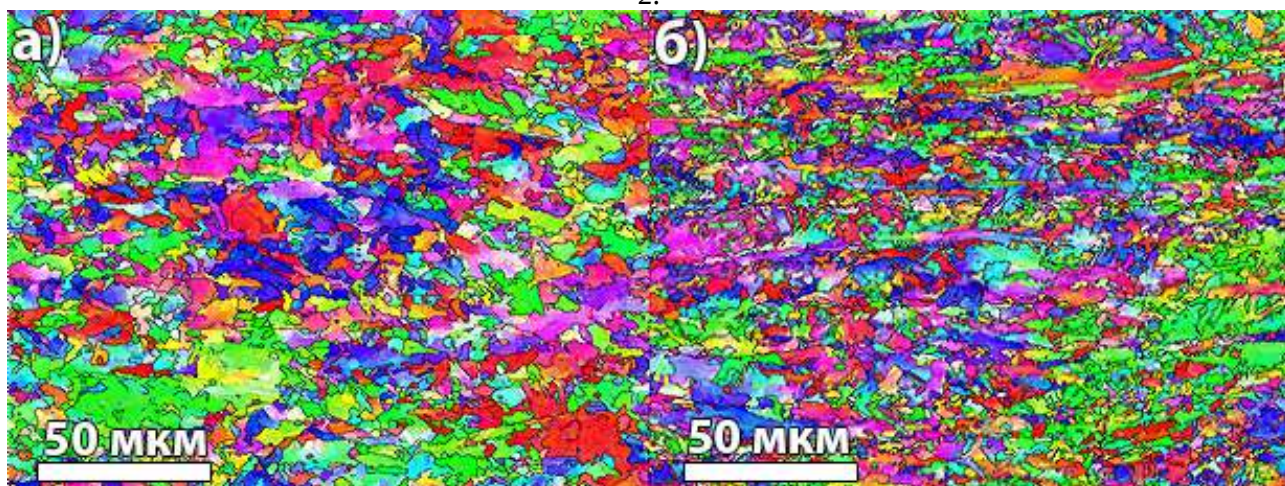


Рис.2. Микроструктура. Карта ОПФ. ДОЭ: а) сталь 1; б) сталь 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-SI-MG, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Геров М.В.

Россия, Федеральное научное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, zodom@mail.ru

Введение.

В последние годы внимание исследователей обращено на освоение и развитие методик получения готовых деталей из металлических материалов с использованием аддитивных технологий, в частности селективного лазерного плавления (SLM). Так, в частности, свойства и особенности структуры, полученных этим методом материалов, наиболее детально изучены на примере титановых сплавов [1]. Изучается также возможность использования метода селективного лазерного плавления для изготовления деталей из алюминиевых сплавов [2,3].

Для алюминиевых изделий, изготовленных с использованием аддитивных технологий открываются широкие перспективы использования в автомобилестроении, машиностроении, а также в аэрокосмической отрасли.

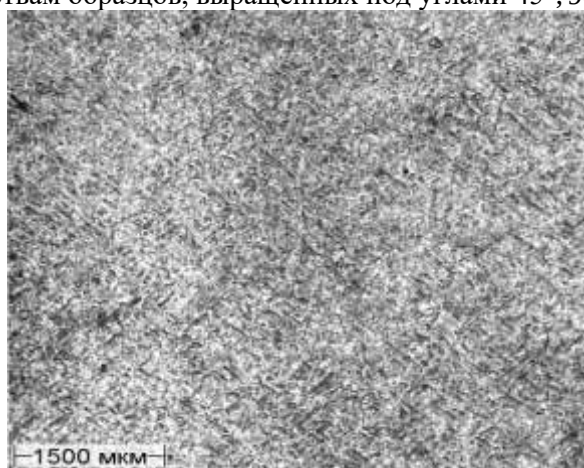
С удешевлением технологии производства, с открытием новых сплавов, составов, спрос на аддитивные детали будет только расти. Достоинство аддитивных технологий заключается в первую очередь в отсутствии ограничений, присущих традиционным способам производства. Значительным преимуществом является и возможность индивидуального подхода, когда для внесения изменений в изделие не требуется перенастройка оборудования и замена дорогостоящей технологической оснастки.

Цель настоящей работы состояла в оценке прочностных свойств материала образцов при изготовлении методом SLM- плавления из порошков алюминиевого сплава AlSi10Mg в зависимости от термообработки.

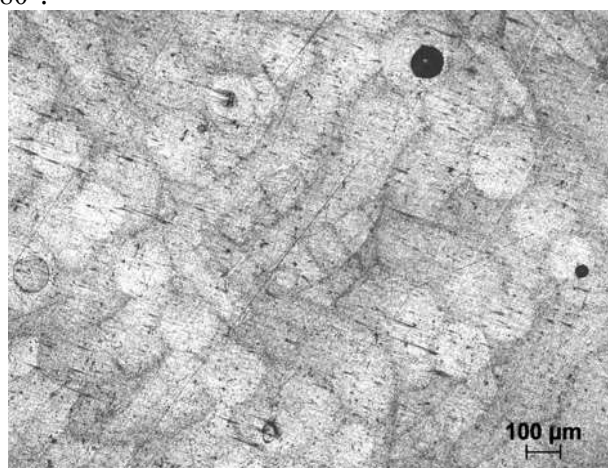
Методика экспериментов и материалы. В данной работе исследованы прочность и механизмы разрушения образцов из порошка сплава АСП-27 AlSi10Mg (аналог сплава АК9пч, изготовитель – ОК «РУСАЛ»), полученных методом SLM в АО «Корпорация «МИТ». Образцы были выращены под углами 45°, 90° и 180° к платформе построения методом SLM. Заготовки образцов подвергались термообработке: отжиг при температуре 240°C с выдержкой 6 часов, охлаждение с печью и отжиг при температуре 300°C с выдержкой 2 часа, охлаждение с печью.

Результаты и обсуждение экспериментов.

На рисунке 1 представлены микроструктуры исследованных образцов из сплава АСП-27 AlSi10Mg (аналог сплава АК9пч), полученных методом SLM, а в таблице 1 данные по механическим свойствам образцов, выращенных под углами 45°, 90° и 180°.



а.



б.

Рис. 1. Микроструктуры образцов из сплава АСП-27 AlSi10Mg

Такая структура является типичной для алюминиевых сплавов, полученных по этой технологии [2, 3]. В процессе кристаллизации сплава формируется ультрамелкая структура, которая не характерна для классических силуминов. На структуре (рис. 1) можно наблюдать границы лазерных треков, а также отдельные поры. Наличие такой однородной ультрамелкой структуры способствует

получению повышенных механических свойств по сравнению с обычными силуминами [16] (таблица 2).

Из таблицы 1 видно, что при отжиге 240°C в течение 6 часов максимальные прочностные характеристики (предел прочности σ_B и условный предел текучести $\sigma_{0,2}$) немного выше у образцов, произведенных под углом 45°. Особенно важно то, что разброс экспериментальных данных меньше всего именно у этих образцов.

Этот факт свидетельствует о получении в этом варианте технологии более однородной структуры. Такая же закономерность изменения прочностных характеристик образцов из сплава АСП-27 AlSi10Mg наблюдается и при отжиге при температуре 300°C в течение 2 часов. Применение отжига при температуре 300°C позволяет получить заметно более высокие показатели пластичности, что особенно заметно на показателях ударной вязкости. Очевидно, что при использовании материала для деталей требующих повышенной конструктивной прочности наиболее целесообразно применение данного режима отжига.

Таблица 1. Механические свойства образцов из сплава в АСП-27 AlSi10Mg в зависимости от термической обработки

Механические свойства	Защитная среда азот			Защитная среда азот		
	Образцы выращенные под углом 45 к платформе построения	Образцы выращенные под углом 90 к платформе построения	Образцы выращенные под углом 180 к платформе построения	Образцы выращенные под углом 45 к платформе построения	Образцы выращенные под углом 90 к платформе построения	Образцы выращенные под углом 180 к платформе построения
	Отжиг при 240 с выдержкой 6 часов			Отжиг при 300 с выдержкой 2 часов		
$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	<u>23,0-26,8</u> 25,2	<u>22,0-26,0</u> 24,8	<u>22,4-25,0</u> 23,6	<u>17,1-19,0</u> 17,9	<u>16,7-18,7</u> 17,3	<u>17,1-18,8</u> 17,74
σ_B , кгс/мм ²	<u>36,0-37,0</u> 36,7	<u>32,6-39,0</u> 36,6	<u>31,6-35,0</u> 33,56	<u>26,7-27,5</u> 26,97	<u>23,0-26,7</u> 26,04	<u>25,8-27,0</u> 26,37
δ , %	<u>6,0-9,6</u> 8,2	<u>5,6-10,0</u> 7,63	<u>10,0-16,3</u> 12,83	<u>16,0-19,5</u> 17,7	<u>14,0-16,0</u> 15,1	<u>16,0-19,5</u> 17,78
Ψ , %	<u>7,5-15,0</u> 11,12	<u>6,43-16,0</u> 10,95	<u>11,0-36,2</u> 21,68	<u>30,0-39,0</u> 33,8	<u>30,0-37,0</u> 33,8	<u>31,0-38,5</u> 35,57
a_{KJ} , кгсм/см ²	-	<u>0,5-0,86</u> 0,67	<u>2,0-2,9</u> 2,43	<u>1,8-2,3</u> 2,06	<u>1,35-2,0</u> 1,94	<u>1,95-3,2</u> 2,62

Выводы.

Подтверждена возможность изготовления деталей и образцов методом селективного лазерного плавления из алюминиевого сплава AlSi10Mg, обладающих высокими прочностными свойствами ($\sigma_B \geq 25$ кгс/мм²), практически изотропными и характеризующимися отсутствием внутренних дефектов.

Применение отжига при температуре 300°C позволяет получить заметно более высокие показатели пластичности, что особенно заметно на показателях ударной вязкости.

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

Список использованной литературы:

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

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

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

ГОСТ2885-63. Литейные алюминиевые сплавы.

ВЛИЯНИЕ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА НА ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Pd-Ru

Горбунов С.В.

Россия, ИМЕТ РАН Merciles@mail.ru

В связи с быстрым развитием водородной энергетики встает задача получения дешевого высокочистого водорода в промышленном масштабе, что в первую очередь требует разработки высокопроизводительных мембранных сплавов палладия обладающих комплексом мембранных свойств. Исследованный нами ранее сплав Pd-6масс.%Ru обладает достаточной водородопроницаемостью, высокими механическими свойствами, низкой склонностью к дилатации при насыщении водородом, высокой коррозионной стойкостью в углеводородных и хлорсодержащих газовых средах. [1]

В данной работе было исследовано влияние третьего компонента на водородопроницаемость и механические свойства сплавов системы Pd-Ru. На основании физико-химических исследований бинарный сплав палладия с 6 масс. % рутения легировали оловом, свинцом, галлием и редкоземельными элементами.

Все исследованные сплавы представляют собой твердые растворы с механической прочностью, превышающей прочность двойного сплава, и достаточной технологичностью. Методом холодной прокатки с промежуточными вакуумными отжигами из сплавов получены фольги толщиной 50 мкм.

Водородопроницаемость этих сплавов изучена в зависимости от температуры и состава сплавов на экспериментальном стенде с использованием высокотемпературной ячейки методом калиброванного объема.

Показано, что все легирующие добавки увеличивают водородопроницаемость сплава Pd-Ru за исключением олова.

Сплав Pd-6масс.%Ru является активным мембранным катализатором целого ряда процессов жидкофазного гидрирования [2]. Исследованные тройные сплавы с улучшенными мембранными характеристиками можно рекомендовать использовать в качестве высокопрочных мембранных катализаторов, а также для глубокой очистки водорода и разделения газовых смесей в технологическом процессе производства чистого кремния.

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

Литература

1.G.S. Burkhanov, N.B. Gorina, N.B. Kolchugina, N.R. Roshan, D.I. Slovetsky, E.M. Chistov /Platinum Metals Rev./ 2011, 55(1), 3-12.

2.В.М. Грязнов, А.П. Мищенко, В.П. Полякова, Н.Р. Рошан, Е.М. Савицкий, В.С. Смирнов, Е.В. Храпова, В.И. Шимулис / Палладий рутениевые сплавы как мембранные катализаторы // Докл. АН СССР 1973. -211- С. 624-628.

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $YBaCO_xFe_{1-x}CuO_{5\pm\Delta}$ И $YBaFe_yCu_{2-y}O_{5\pm\Delta}$

Ёлохова А.А.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
e-mail: elokhova.alena@yandex.ru

Работа посвящена изучению фазовых равновесий и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в системах Y - Ba - Cu - Me - O (Me = Fe, Co) .

Для синтеза использовали оксиды Y_2O_3 (ИтО-В), Fe_2O_3 (ос.ч.) и CuO (ч.д.а.), карбонат бария $BaCO_3$ (ос.ч.), металлические кобальт и железо, полученные восстановлением из соответствующих оксидов при 600 и 750° С, соответственно, в токе водорода.

По глицерин-нитратной технологии навески исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании. Далее к раствору добавляли эквимольное количество глицерина и раствор выпаривали. Сухой остаток медленно нагрели в интервале температур 500 - 1000° С. Дальнейший проводили при

температуре 1000°C в течение 120 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100°/час, или закалкой на комнатную температуру со скоростью 500°/мин, в зависимости от поставленных задач.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически, с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 3.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2017».

Согласно результатам РФА в системах Y - Ba - Cu - Me - O (Me = Fe, Co) на воздухе установлено образование двух твердых растворов: $\text{YBaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$) и $\text{YBaFe}_y\text{Cu}_{2-y}\text{O}_{5\pm\delta}$ ($1.0 \leq y \leq 1.1$). Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки типа $a_p \times a_p \times 2a_p$ с пространственной группой $P4mm$. В качестве примера, на рисунке 1 представлены рентгенографические данные и структурная модель для состава $\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$. Для всех однофазных оксидов рассчитаны параметры элементарной ячейки и факторы надежности.

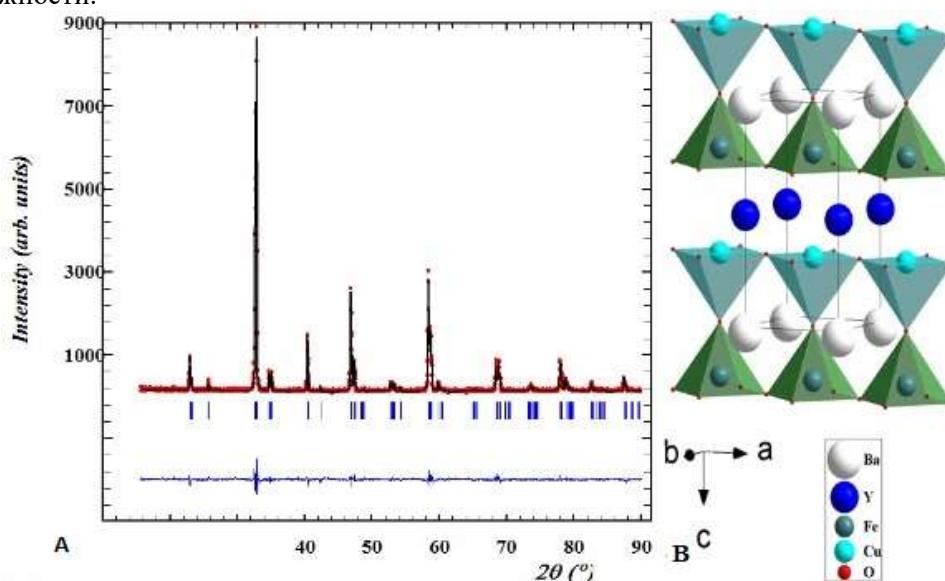


Рисунок 1. Рентгенографические данные для $\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$, обработанные по методу Ритвелда: точки - экспериментальные данные; сплошная линия - теоретический спектр; нижняя сплошная линия - разница между экспериментальными данными и рассчитанный спектр (А), структура оксида состава $\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$ (Б).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕРМО- И ИЗНОСОСТОЙКОГО МЕТАЛЛА, ПОЛУЧЕННОГО НАПЛАВКОЙ НА СПЛАВ ИЗ ЖАРОСТОЙКОГО ЧУГУНА

Елсуков С.К.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, serzh.eluskov@yandex.ru

В связи с увеличением объемов добычи и транспортировки природного газа, а также строительством новых газопроводов, актуальным становится решение проблемы наплавки быстроизнашивающихся плоских сопрягающихся поверхностей разъема корпуса турбины ГТК-10И, эксплуатирующегося в условиях газоабразивной среды и повышенных до 500-600 °С температур [1]. Поскольку такие корпуса преимущественно изготавливаются из жаростойких чугунов с повышенным (до 25 масс.%) содержанием алюминия, то технология их наплавки должна гарантировать стойкость к образованию пор и трещин, что не обеспечивается при использовании покрытых электродов с железоникелевым сердечником. Более экономными и производительными способами получения многослойного наплавленного металла на плоской поверхности разъема является процесс

аргонодуговой наплавки плавящимся электродом. В связи с чем целью работы являлась разработка технологии наплавки электродной проволокой, обеспечивающей качественный износостойкий до 550 °С наплавленный металл.

Разработанная технология включает предварительный подогрев изделия из жаростойкого чугуна до 350 °С; механизированную аргонодуговую наплавку с использованием композиционной проволоки диаметром 3,2 мм, которая обеспечивает получение наплавленного металла типа ХЗН50МВ5Ю9 (прочие элементы: тантал - 4 масс. %, железо - 27 масс.%); термический отдых наплавленного металла с температуры 350 °С в течении 17 часов до температур 50-70 °С.

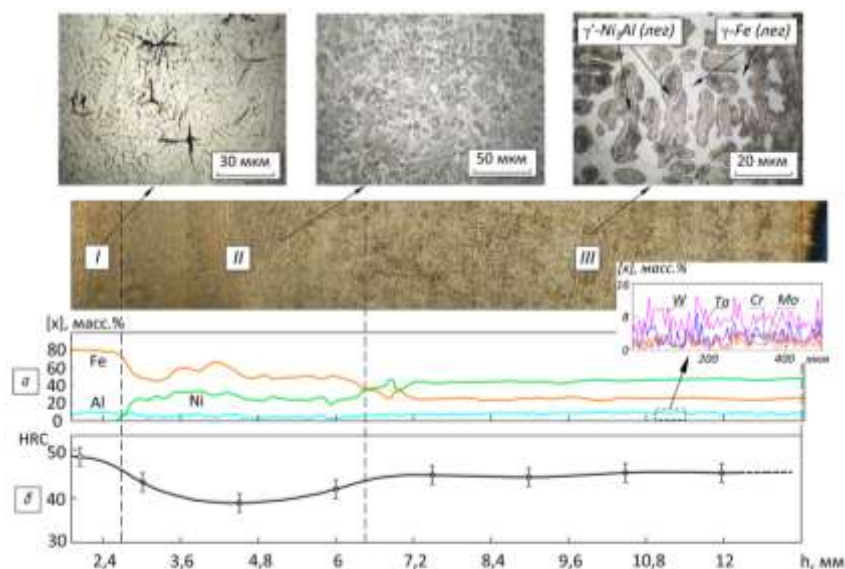


Рисунок 1 – Распределение никеля, железа, алюминия (а) и твердости (б) по высоте наплавленного металла: I – чугун; II – область перемешивания сплава чугун с наплавленным металлом; III – наплавленный металл типа ХЗН50МВ5Ю9.

Участок I соответствует основному металлу сплав чугуна, структура которого представляет собой ледобурит на ферритной основе и цементит вторичный (рис. 1). Несмотря на присутствие в структуре этого участка выделений первичного графита в виде разветвленных и пластинчатых образований, вблизи условной линии сплавления строчечные выделения карбидов не были выявлены. Это можно объяснить частичным выгоранием углерода из основного металла в процессе наплавки, а также низкой диффузионной подвижностью атомов углерода и карбидообразующих в пограничном слое расплава никель-алюминиевого расплава.

Формирование зоны II сопровождается неравномерным распределением железа и никеля вследствие перемешивания двух расплавов при наплавке первых слоев, что обуславливает уменьшение твердости на этом участке до 40 HRC. Далее твердость плавно увеличивается до значений ~45 HRC и сохраняется неизменной по всей высоте наплавленного металла (зона III), что отражает высокую однородность распределения никеля, алюминия и железа, содержание которых соответствует расчетным значениям (рис. 2).

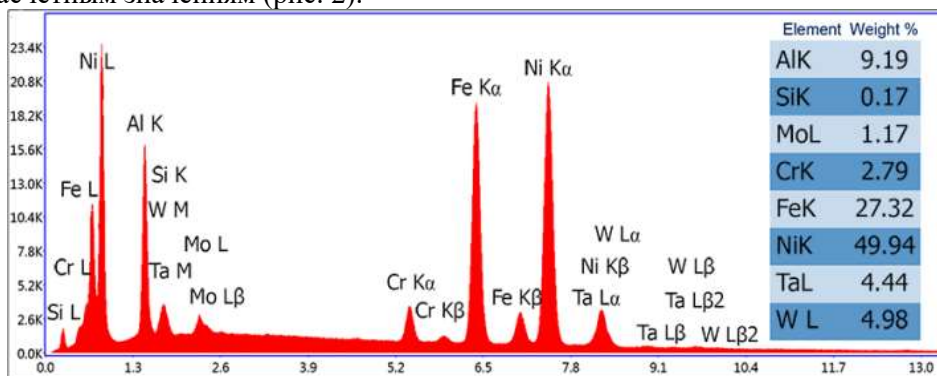


Рисунок 2 – Типичный химический состав наплавленного металла

Структура наплавленного металла на этом участке состоит из легированного твердого раствора на основе γ -Ni₃Al фазы и легированного твердого раствора на основе железоникелевого аустенита. Микрорентгеноспектральный анализ, проведенный в верхней части наплавленного металла показал,

что легирующие элементы распределены неравномерно между двумя твердыми растворами (рис. 1). Большее содержание вольфрама, тантала, молибдена и хрома соответствует участкам сосредоточения γ' -Ni₃Al фазы, а меньшее их количество растворено в железоникелевом аустените.

Анализ результатов испытания на стойкость наплавленного металла к абразивному изнашиванию при температуре 500 °С [2] показал лучшие механические характеристики по сравнению с широко применяемым в металлургическом производстве термо- и износостойким сплавом 25Х5ФМС.

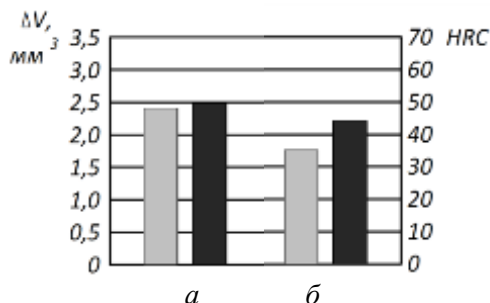


Рисунок 3 – Сравнительная оценка стойкости наплавленного металла к абразивному изнашиванию ΔV при температуре 500 °С и твердости: а - 25Х5ФМС; б - ХЗН50МВ5Ю9.

Малая величина потери объема металла данного типа (рис. 3) связана с особенностями формирования структуры, в которой роль пластичной матрицы выполняет легированный железоникелевый аустенит, а упрочняющими фазами являются участки сосредоточения γ' -Ni₃Al фазы с повышенным содержанием тугоплавких тантала, вольфрама и молибдена.

Разработанная технология позволяет получить уже во втором и третьих слоях качественный химически однородный металл со структурой состоит из двух твердых растворов никеля с различным содержанием легирующих элементов. Повышенная стойкость наплавленного металла к абразивному изнашиванию при температуре 550 °С, по сравнению с известным абразивостойким сплавом на основе железа 25Х5ФМС, обеспечивается оптимальным соотношением в структуре участков легированного твердого раствора никеля содержащих упрочняющую γ' -Ni₃Al фазу и участков легированного аустенита.

Автор выражает благодарность доктору техн. наук, проф. Соколову Г.Н. и канд. техн. наук Зорину И.В. за помощь в проведении и анализе результатов исследований. Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-38-00764 и 16-08-01276, а также гранта Президента РФ № МК-4265.2014.8.

Список литературы

1. Зарицкий, С.П. Восстановление технического состояния и технико-экономических показателей ГПА типа ГТК-10 / С. П. Зарицкий, А. М. Короленок, А. С. Лопатин, К. В. Фрейман // Труды российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина. – 2009. – № 4. – С. 57-62.
2. Антонов, А. А. Методика испытаний наплавленного металла на абразивное изнашивание при повышенных температурах / А. А. Антонов, А. А. Артемьев, Г. Н. Соколов // Техника и технология: новые перспективы развития : матер. XIV междунар. науч.-практ. конф. (25 авг. 2014 г.) / Науч. журнал «Естественные и технические науки», Науч. изд-во «Спутник+». - М., 2014. - С. 5-7.

СИНТЕЗ ЦИНК-ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ, ИХ АТТЕСТАЦИЯ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Елшина В.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: yolshina_94@mail.ru

Исследовано высокотемпературное химическое взаимодействие жидкого металлического цинка с твердыми органическим и неорганическим углеродсодержащими прекурсорами под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов в воздушной атмосфере.

Показано, что вне зависимости от типа прекурсора при содержаниях углерода до 0.3 мас.% в цинке образуются слои графена, что было доказано методом Рамановской спектроскопии. При

увеличении содержания углерода выше 0.4 мас.% в цинке наряду с пленками графена образуются кристаллы алмазов, что было подтверждено РФА и Рамановской спектроскопией.

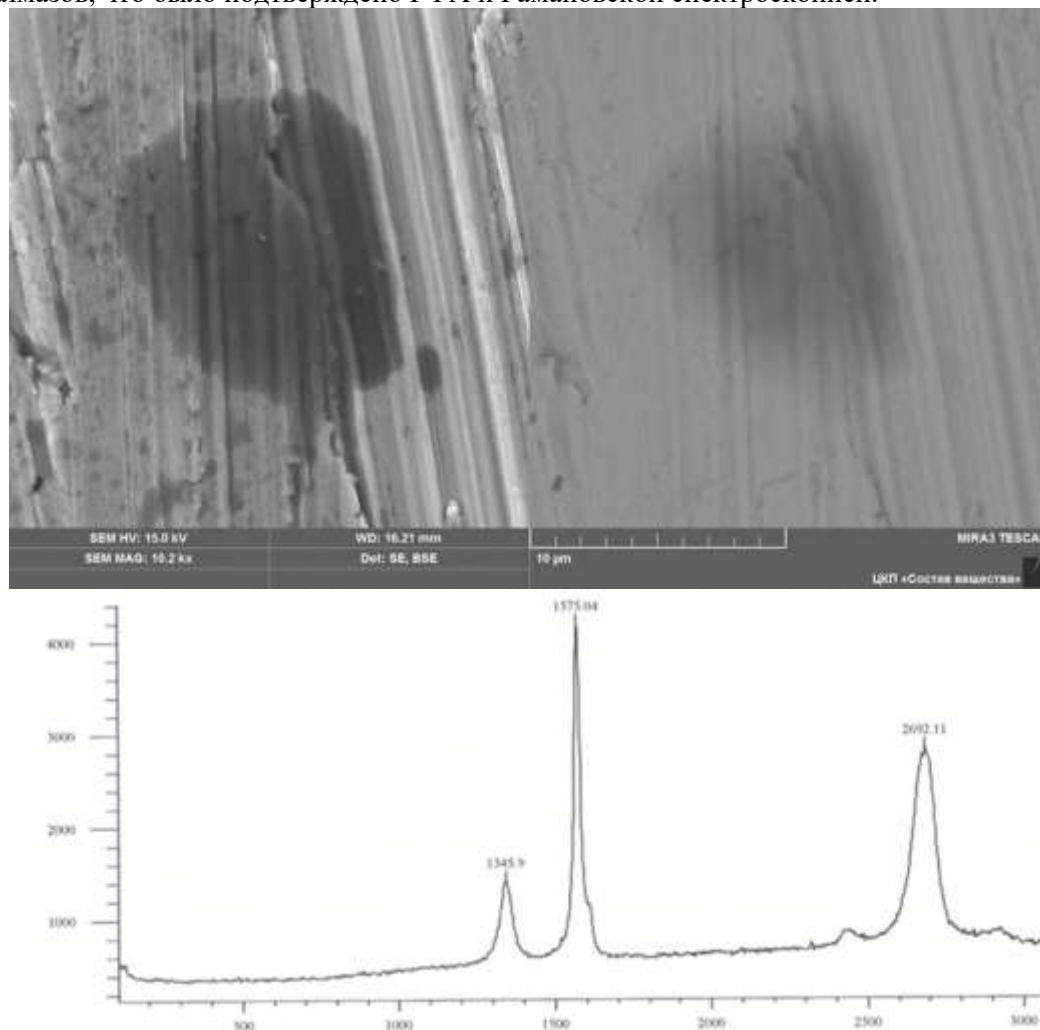


Рис.1. Электронно -микроскопическое изображение (а) и спектр комбинационного рассеяния (б) углеродного включения в цинк-графеновом композите с 0.1 мас.% графена, синтезированного из неорганического прекурсора.

На рисунке 1 приведена микрофотография углеродного включения в цинковый композит. Пленка размерами 10×10 мкм оптически полностью прозрачна, что однозначно свидетельствует о небольшом количестве слоев в графене. Рамановский спектр этого включения представляет собой типичный графеновый спектр с характеристическими для графена пиками D- на 1345.9 см^{-1} , G- 1575 см^{-1} и 2D – на 2692.1 см^{-1} . Малая интенсивность пика D, отвечающего за разупорядоченность графена, свидетельствует о формировании практически совершенного, бездефектного графена. По соотношению интенсивностей пиков I_{2D}/I_G можно определить количество слоев в графене []. Величина $I_{2D}/I_G=0.7$ соответствует образованию двуслойного графена. Это косвенно подтверждается прозрачностью пленки.

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение цинка, цинк-графенового и цинк-графитового композитных материалов в 2 М растворе гидроксида калия.

Электрохимические измерения проводили при помощи потенциостата-гальваностата «Autolab 302N» в трехэлектродной ячейку относительно н.в.э. с платиновым вспомогательным электродом. Поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме снимали после установления потенциала коррозии. Поляризацию начинали из катодной области приблизительно на 150 мВ отрицательнее потенциала коррозии и сдвигали потенциал в положительном направлении со скоростью развертки 1 мВ/с. Циклические вольтамперограммы снимали в той же ячейке со скоростью развертки 10 мВ/с. Развертку начинали в анодном направлении, затем в катодном. Для каждого образца снимали от 25 до 60 циклов. Хроноамперограммы снимали при отклонении от потенциала коррозии +200 мВ.

Основные электрохимические характеристики цинка и цинк-графеновых композитных материалов приведены в таблице 1. Показано, что потенциал коррозии цинка и его композитов

практически не зависит от содержания углерода в нем. Плотность тока коррозии цинк-графенового композита почти в 4 раза выше, чем у исходного цинка.

Таблица 1

Основные электрохимические характеристики цинка и цинк-графеновых композитных материалов

	Zn	Zn- 0.1% графен	Zn - 0.2% графена
$E_{корр}$, (В)	-1.45	-1.43	-1.43
$j_{корр}$, (мА/см ²)	2.17	8.08	8.06
Скорость коррозии (мм/год)	64.75	241.2	240.8
Поляризационное сопротивление (Ω)	41.05	13.52	12.42
$I_{пасс}$ (мА/см ²)	2.38	9.50	8.80
$E_{пасс}$ (В)	-0.97	-0.87	-0.90

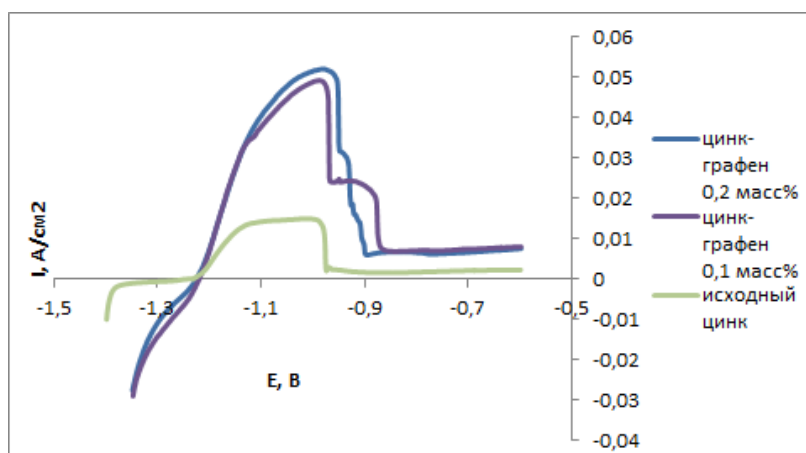


Рисунок 2. Потенциодинамические кривые цинка и цинк-графеновых композитов в 2 М растворе КОН

Область активного растворения цинк-углеродных композитов составляет более 150 мВ, тогда как область активного растворения цинка не превышает 20 мВ. Потенциал начала пассивации у цинк-углеродных композитов на 100-150 мВ положительнее, чем у исходного цинка. Плотность тока пассивации цинк-графеновых композитов много выше, чем у исходного цинка.

Цинк-углеродные композиты воспроизводимо циклируются (до 60 циклов) без ухудшения электрохимических характеристик.

Цинк-графеновые композитные материалы могут быть рекомендованы для замены цинка в цинк-воздушных аккумуляторах.

Благодарности.

Елшина В.А. благодарит за помощь в работе научного руководителя д.х.н. Елшину Л.А.

ОЦЕНКА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ Ti-AL-ME.

Желтякова И.С., Карпов М.И.

Россия, ИФТТ РАН, terekhova@issp.ac.ru

Разрабатываемые материалы на основе системы Ti-Al-Me (где Me – комплекс легирующих элементов IVb-, Vb- и VIb-групп периодической системы) нацелены на работу в умеренном диапазоне температур. Кроме прочности, при умеренных температурах определяющей характеристикой является сопротивление ползучести, а при низких, включая «комнатную», - трещиностойкость. Образцы композита были получены методом диффузионной сварки под давлением в 2 этапа. Структура предлагаемого материала представлена чередованием прочных слоев

интерметаллидов $(\text{Ti-Me})_3\text{Al}$, $(\text{Ti-Me})\text{Al}$, $(\text{Ti-Me})\text{Al}_2$ и $(\text{Ti-Me})\text{Al}_3$, идентифицированных методом ЛРСА, и слоев относительно пластичного твердого раствора алюминия в сплаве Ti-Me.

Оценка трещиностойкости при комнатной температуре проводилась на образцах прямоугольного сечения с боковым надрезом путем испытаний на трехточечный изгиб в условиях плоской деформации (рис.1а).

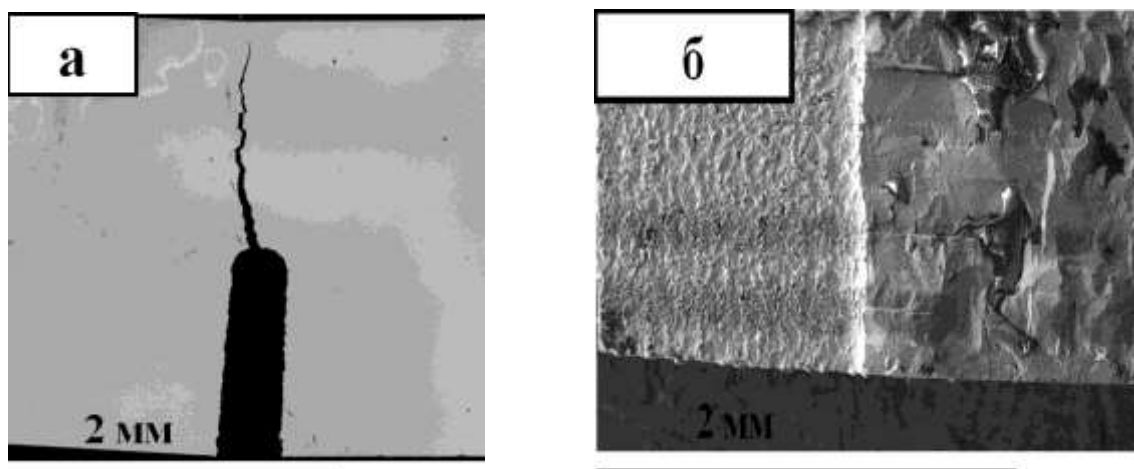


Рис. 1 Разрушенный образец композита Ti-Al-Me после испытаний на трещиностойкость: (а) вид боковой поверхности образца (стрелкой черного цвета – направление приложения нагрузки) и (б) поверхность разрушения.

Испытания образцов на прочность и трещиностойкость выполнялись при комнатной температуре в условиях трехточечного изгиба.

Значение трещиностойкости составило $K^* = (6,93 \pm 0.69) \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ при температуре 20°C . Полученный уровень K^* указывает, что испытанные материалы по трещиностойкости занимают промежуточное положение между хрупкими керамиками и высокопрочными конструкционными металлическими материалами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы РАН «Наноструктуры»

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ПАЛЛАДИЙ-РЗМ

Захаров А.Д.

Россия, ИМЕТ РАН Alexzaharov2006@gmail.com

В связи с глобальным развитием водородной энергетики и все более активном применении водорода в качестве источника энергии, увеличивается спрос на сплавы для создания высокопроизводительных мембранных элементов и модулей для извлечения высокочистого водорода из водородосодержащих газовых смесей. Данные сплавы должны обладать оптимальным комплексом свойств, в который входят: высокая водородопроницаемость, прочность, пластичность, низкая склонность к дилатации, коррозионная стойкость и каталитическая активность сплавов при их работе в газовых средах. Наиболее подходящими по вышеперечисленным характеристикам являются сплавы палладия [1]. Особый интерес представляют сплавы систем палладий-РЗМ в виду выявленного образования палладием твердых растворов со всеми редкоземельными металлами (кроме лантана и неодима) в широкой зоне концентраций РЗМ (до 10 – 15 % (масс.)) [2].

В этой связи, с целью определения наиболее перспективных для дальнейших исследований и разработок сплавов, проведен анализ публикаций по результатам исследования водородопроницаемости и физико-химических свойств мембранных сплавов на основе систем палладия с редкоземельными металлами.

Рассмотрены особенности физико-химического взаимодействия сплавов палладия с РЗМ, проанализированы диаграммы состояния и механизмы взаимодействия палладия с РЗМ. Произведена попытка установления закономерности влияния легирующих добавок на вид диаграммы состояния и фазовые равновесия сплавов палладия с некоторыми редкоземельными металлами. Изучена

температурная зависимость физико-химических свойств сплавов палладий-РЗМ. Проведен анализ результатов измерения водородопроницаемости сплавов палладия, легированных иттрием, скандием и лантаноидами [3-12].

Выражаю благодарность в постановке и техническом руководстве при выполнении работы заведующему лабораторией №12, член-корреспонденту РАН Бурханову Геннадию Сергеевичу и старшему научному сотруднику лаборатории №12 Рошан Наталье Робертовне.

Литература

- 1.G.S. Burkhanov, N.B. Gorina, N.B. Kolchugina, N.R. Roshan, D.I. Slovetsky, E.M. Chistov //Platinum Metals Rev./ 2011, 55(1), 3-12.
- 2.Бурханов Г. С. и др. Сплавы палладия для водородной энергетики //Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – №. 4. – С. 36-41.
- 3.Бурханов Г. С. и др. Сплавы палладия с редкоземельными металлами-перспективные материалы для водородной энергетики //Тяжелое машиностроение. – 2007. – №. 11. – С. 17-20.
- 4.Авдюхина В. М. и др. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И ВЫХОДА ВОДОРОДА ИЗ ФОЛЬГ СПЛАВА Pd Y В ПРОЦЕССЕ РЕЛАКСАЦИИ //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – №. 10. – С. 9-16.
- 5.Морозов М. М. и др. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ Pd-Me.
- 6.Аверцева И. Н., Раевская М. В. ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО РУТЕНИЕМ, САМАРИЕМ, ИТТРИЕМ И НЕОДИМОМ //Физика металлов и металловедение. – 1994. – Т. 77. – №. 5. – С. 101-105.
- 7.Ревкевич Г. П., Миткова М. К., Кацнельсон А. А. Явление восходящей диффузии в насыщаемых водородом сплавах палладий-самарий //Вестник МГУ. Серия. – Т. 3. – С. 30-33.
- 8.Авдюхина В. М. и др. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Pd 8.3 ат.% Y ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВОДОРОДА //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – №. 6. – С. 9-13.
- 9.Авдюхина В. М. и др. Изменение структурного состояния α -фазы в системе Pd-In-H в процессе $\alpha \rightarrow \beta$ превращения //Вестник МГУ. Серия. – Т. 3. – С. 67-72.
- 10.Ottaviani G. et al. Interaction of Pd-Er alloys with silicon //Journal of applied physics. – 1983. – Т. 54. – №. 8. – С. 4614-4622.
- 11.Salomons E. et al. Short-range order parameter of the disordered alloy Pd91Y9 determined from hydrogen absorption //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990. – Т. 2. – №. 4. – С. 835.
- 12.Landolt H., Börnstein R. Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys. – Springer-Verlag, 1993. – Т. 3.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Капустин Р.Д.

*Россия, ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
(ИСМАН), г.Черноголовка, kapustin-roman@mail.ru*

В настоящее время существуют следующие основные мировые тенденции в производстве огнеупорных материалов:

- повышение требований к качеству и эксплуатационной долговечности материалов;
- применение высокочистого и синтетического сырья;
- увеличение доли неформованных огнеупоров, не требующих обжига, в общем объеме производства, снижающих трудоёмкость работ и удешевляющих ремонт;

В представленной работе исследуются физико-механические и огнеупорные свойства новых модификаций огнеупорных материалов с улучшенными физико-химическими, механическими и эксплуатационными характеристиками.

Цель работы – экспериментально определить свойства новых огнеупорных материалов и выявить наиболее перспективные из них для изготовления изделий, подвергаемых прямому воздействию сверхвысоких температур: факелов горелок, дефлекторов, балок и т.п.

Методика экспериментальных исследований предусматривала изготовление образцов из огнеупорных керамических материалов, их обжиг до $T=1600^{\circ}\text{C}$ с последующим исследованием их физико-механических характеристик и изменений структуры.

На первом этапе экспериментов исследовались корундовые материалы, в том числе с применением электроплавленного корунда, высокочистого Al_2O_3 , а также на основе табулярного корунда, представляющего собой крупнокристаллические гранулы, обожженные при температуре 1950°C . Такой корунд носит название «табулярный» (пластинчатый), поскольку его кристаллы имеют пластинчатую форму и размер от 50 до 150 мкм. Кроме того, были изготовлены образцы на основе электроплавленного корунда с добавками микрофибры: базальтовой и углеродной соответственно..

На втором этапе экспериментов исследовались корундовые материалы с добавкой периклаза (MgO). Образцы также подвергались термообработке до максимальной температуры 1600°C .

На третьем этапе исследований были изготовлены образцы размером $50 \times 50 \times 50$ мм и проведена оценка прочностных свойств различных составов, в том числе после термообработки при различных температурах.

Методика экспериментов предусматривала исследования изменений структуры материалов при воздействии различных температур.

В результате экспериментальных исследований образцов было установлено:

- изделия из неформованных огнеупорных материалов на основе Al_2O_3 (электрокорунд) способны работать при температурах не менее 1600°C без оплавления и разрушения. При этом, в результате воздействия высоких температур и синтеза новых соединений значительно увеличиваются их прочностные свойства и износостойкость.

- линейная термическая усадка корундовых неформованных огнеупоров при температуре до 1600°C составляет порядка 6-7%.

- введение углеродной микрофибры позволяет уменьшить массу и плотность, но одновременно происходит увеличение усадки до 9% при 1600°C вследствие выгорания фибры.

- введение периклаза в корундовые огнеупоры порядка 5-10% по массе позволяет снизить линейную термическую усадку при 1600°C до 2%.

2. Результаты прочностных испытаний показали, что прочность корундовых и корундово-периклазовых огнеупоров после термообработки до 1600°C как правило возрастает на 35-50%. Кроме того, отмечено значительное увеличение износостойкости и стойкости к механической обработке.

3. Рентгеноструктурный анализ экспериментальных корундово-периклазовых образцов показал, что после нагрева до 1600°C , под воздействием высоких температур образуется тридимит и шпинель, вследствие чего увеличивается прочность и износостойкость.

4. Поскольку разработанные огнеупорные материалы являются неформованными, применяются по заливной технологии, имеют высокую рабочую температуру и не требуют ни вибро-, ни прессового оборудования, то их применение высокоэффективно в таких проблемных элементах печей, как горелочные камни, дефлектора, балки и др.

ОПЫТ АРГОНОДУГОВОЙ СВАРКИ ЛИСТОВОГО ПРОКАТА ВЫСОКОПРОЧНОГО ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЦ6Н0,5Ж

Карпова Ж.А.

ОАО «Композит», г. Королев Моск. обл.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

zarpova2012@yandex.ru

Алюминий и его сплавы как конструкционный материал применяется практически во всех отраслях машиностроения: в строительных конструкциях, судостроении, железнодорожном и автомобильном транспорте, летательных аппаратах, нефтяном и химическом машиностроении, электротехнике, криогенной технике [1]. Для изготовления и ремонта изделий из алюминиевых сплавов широко используются сварочные технологии.

Как известно, сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu отличаются наибольшим дисперсионным упрочнением и наибольшей прочностью среди современных промышленных алюминиевых сплавов [2]. В последние десятилетия от высокопрочных сплавов требуется сочетание высоких механических и технологических свойств. Сплавы типа В95 являются ограниченно свариваемыми, применительно к

этим сплавам разрабатываются специальные способы сварки (в частности, сварка трением с перемешиванием).

Материалом для исследований послужил предложенный НИТУ «МИСиС» высокопрочный сплав на базе системы Al-Zn-Mg-(Cu) - экономнолегированный никалин АЦ6Н0,5Ж с добавками никеля и железа [3]. Листы сплава АЦ6Н0,5Ж толщиной 3 мм термообработанные по режиму Т6 подвергались сварке в среде аргона сварочной проволокой того же состава.

Как видно из рисунка 1, сварной шов характеризуется удовлетворительным качеством: отсутствуют горячие трещины, непровар; поры видны в небольшом количестве; чернота на поверхности. Имеет смысл дальнейшее исследование свариваемости сплава АЦ6Н0,5Ж с точки зрения подготовки поверхности и оптимизации режима сварки.

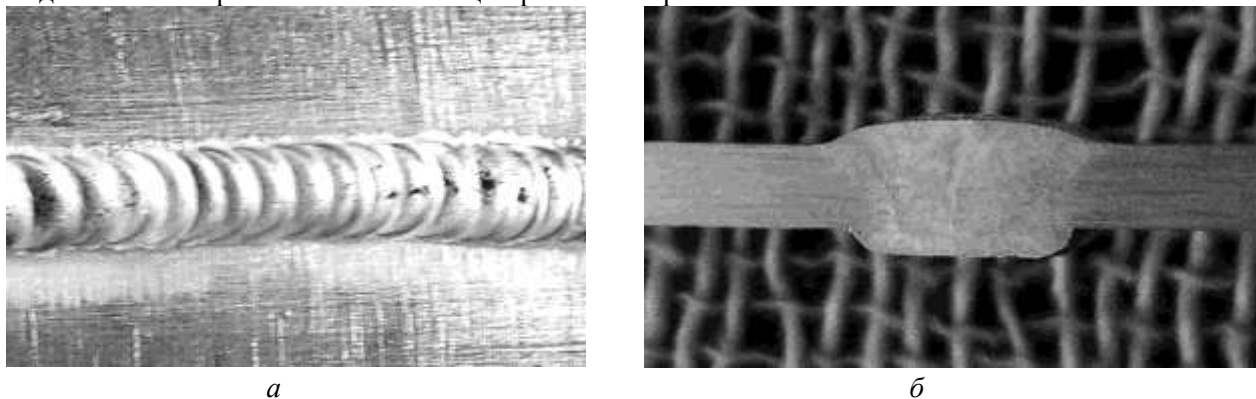


Рисунок 1 – Внешний вид сварного соединения (а) и макроструктура сварного шва (б)

Микроструктура в зоне основного металла (ОМ) характеризуется однородным распределением шаровидных частиц Al_3FeNi , размер которых составляет 1-2 мкм (рисунок 2, а).

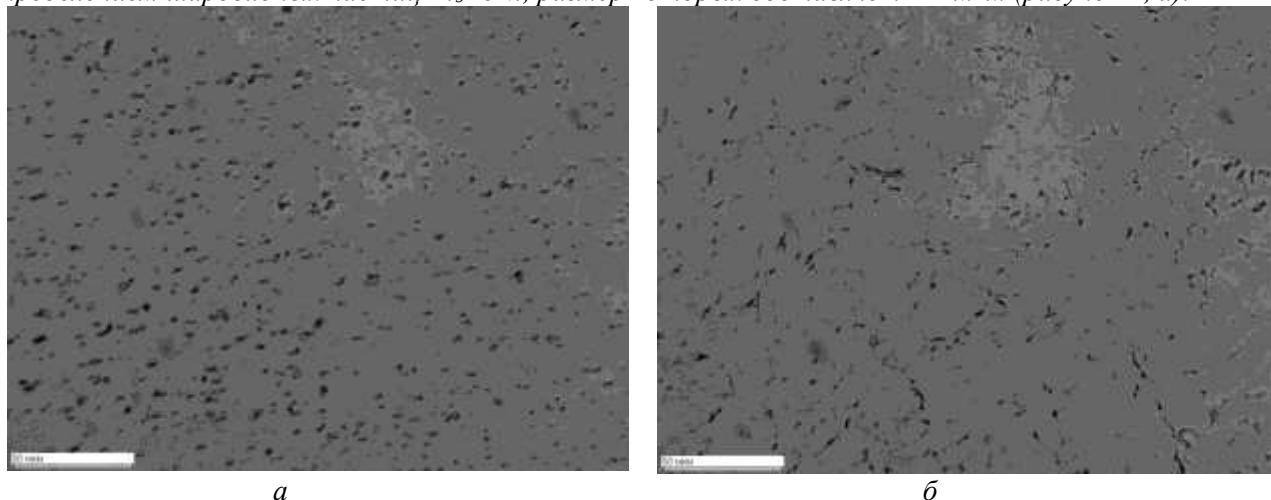


Рисунок 2 - Микроструктура в зоне ОМ (а) и в зоне СШ (б)

Микроструктура в зоне сварного шва (СШ) после аргонодуговой сварки имеет вид, характерный для литой структуры (рисунок 2, б) и не содержит игольчатых фаз типа Al_3Fe . Фаза Al_3FeNi эвтектического происхождения кристаллизуется по границам дендритных ячеек алюминиевого раствора в достаточно компактной форме размером 2-3 мкм, не образуя при этом сплошной сетки.

Автор выражает благодарность Белову Н.А. (НИТУ МИСиС) и Акопяну Т.К. (ИМЕТ РАН) за предоставленные материалы для сварки и ценные консультации.

Работа проведена в рамках гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ, НШ-9899.2016.8.

Литература

1 Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Справочник / Под общей редакцией академика РАН И.Н. Фридляндера. К.: "КОМИНТЕХ", 2005. 365 с.

2 Фридляндер И.Н., Сенаторова О.Г. Развитие и применение высокопрочных сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu. Труды 5-й межд. конф. по алюминиевым сплавам. Гренобль.1996. Ч. 3. С. 1813-1818.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУР, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ТИТАНЕ И НИКЕЛИДЕ ТИТАНА

Колобова А.Ю.

*ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Россия, НИТУ «МИСИС», г. Москва, Россия
anastasiia.misis@gmail.com*

В докладе представлены результаты исследования изменения структуры и фазового состава технически чистого титана марки ВТ1-0 и сплава никелида титана Ti–50,7 ат. % Ni в крупнозернистом и субмикроструктурном состояниях при ударно-волновом воздействии (УВВ) двумя различными способами: пороховой заряд с металлическим ударником, метод Кольского со стержнем Гопкинсона. Различные исходные структурные состояния в указанных сплавах формировали с применением механико-термической обработки, в том числе воздействием большой (развитой, мегалластической) деформации, что позволило сформировать исходную структуру образцов с различным размером зерен в интервале от 0.2 до 40 мкм.

С применением метода просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в технически чистом титане в результате ударно-волнового нагружения металлическим ударником, разогнанным до высокой скорости с помощью порохового заряда (давление до 40 ГПа) наблюдается фрагментация исходной структуры. Для исходной субмикроструктурной структуры с размером элементов зеренно-субзеренной 0.25 ± 0.02 мкм заметного изменения микроструктуры не происходит. В образцах со средним размером зерен более 0.3 мкм имеет место эффект измельчения структуры. При этом вне зависимости от начального размера элементов микроструктуры их измельчение стремится к некоторому критическому значению порядка 0.2–0.3 мкм, что, как известно, соответствует предельному измельчению микроструктуры металлов и сплавов при проявлении эффекта фрагментации при развитой пластической деформации. Аналогичные изменения структуры наблюдаются при УВВ методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона. С применением методов рентгеновской дифрактометрии и электронной микродифракции во всех исследуемых образцах выявлено появление рефлексов ω -фазы (фаза высокого давления в титане) в результате фазового превращения $\alpha \rightarrow \omega$.

В отличие от титана, в сплаве никелида титана после УВВ как для крупнозернистого, так и для субмикроструктурного исходных состояний, наблюдается появление полосчатых элементов микроструктуры, которые предположительно являются мартенситными кристаллами, образовавшимися в ходе фазового превращения при высоких давлениях. Ширина полос существенно зависит от исходного состояния материала и составляет порядка 10 нм для исходного субмикроструктурного и порядка 50 нм - для крупнозернистого состояния.

Автор выражает благодарность за помощь при проведении данной работы С.С. Манохину, А.М. Молодцу, А.А. Голышеву, В.Н. Перевезенцеву, С.Д. Прокошкину, Е.П. Рыклиной.

ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АМИНА - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ

Кондратенко Ю.А.

Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, kondratenko.iulia@yandex.ru

Внутрикомплексные соединения трис(2-гидроксиэтил)амин (ТЕА) еще со второй половины прошлого столетия вызывают немалый интерес исследователей благодаря их уникальному строению и биологической активности широкого спектра действия. Среди них особо следует выделить металлтрены (силатрены, герматрены и др.), протатрены – трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли и гидрометаллтрены – комплексы ТЕА с солями металлов. Все эти соединения, атрены, характеризуются уникальным циклическим строением, представленным на рис. 1. Ранее нами был

получен широкий ряд трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей биологически активных карбоновых кислот [1], исследовано их строение и свойства [2].

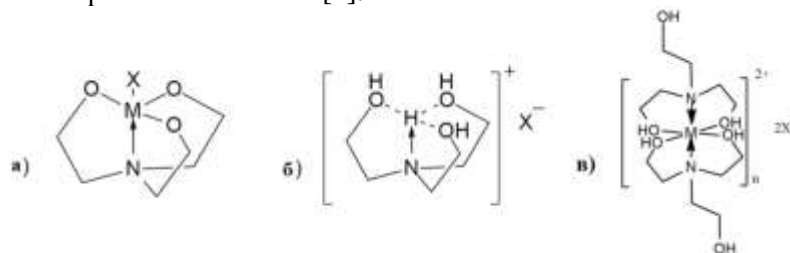


Рисунок 1. Строение атранов: а) металлраны (силатраны ($M = \text{Si}$), герматраны ($M = \text{Ge}$) и др.); б) протатраны; в) гидрометаллраны (одна из возможных структур)

С целью получения новых биологически активных соединений атранового ряда были синтезированы координационные соединения ТЕА, биогенных металлов (Cu(II) , Zn(II) , Co(II)) и биологически активных карбоновых кислот (бензойная, салициловая, коричная и янтарная).

Комплекс состава $[\text{Zn}(\text{TEA})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3]$ был получен взаимодействием ТЕА с бензоатом цинка в метаноле [3]. Согласно данным РСА, комплекс является биядерным (рис. 2 а). Первый атом цинка (Zn1) с координационным числом равным шести координирован атомом азота (N10) и тремя атомами кислорода ТЕА (O4 , O6 и O8), а также двумя атомами кислорода (O1 и O2) от двух разных бензоат-лигандов. Следует отметить, что образование комплекса сопровождается диссоциацией ТЕА по одной гидроксиэтильной ветви с образованием триэтаноламинат-аниона, который действует как тетрадентатный лиганд, используя все свои донорные атомы азота и кислорода. Второй атом цинка координирован одним атомом кислорода депротонированной гидроксиэтильной группы ТЕА (O4), а также двумя атомами кислорода одного бензоат-лиганда (O3 и O9) и двумя атомами кислорода от двух разных бензоат-лигандов (O7 и O5). Термическое разложение комплекса $[\text{Zn}(\text{TEA})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3]$ начинается после расплавления комплекса при 179°C , здесь происходит очень слабое выделение воды, а после 280°C начинается активное разложение образца, которое сопровождается выделением воды и углекислого газа.

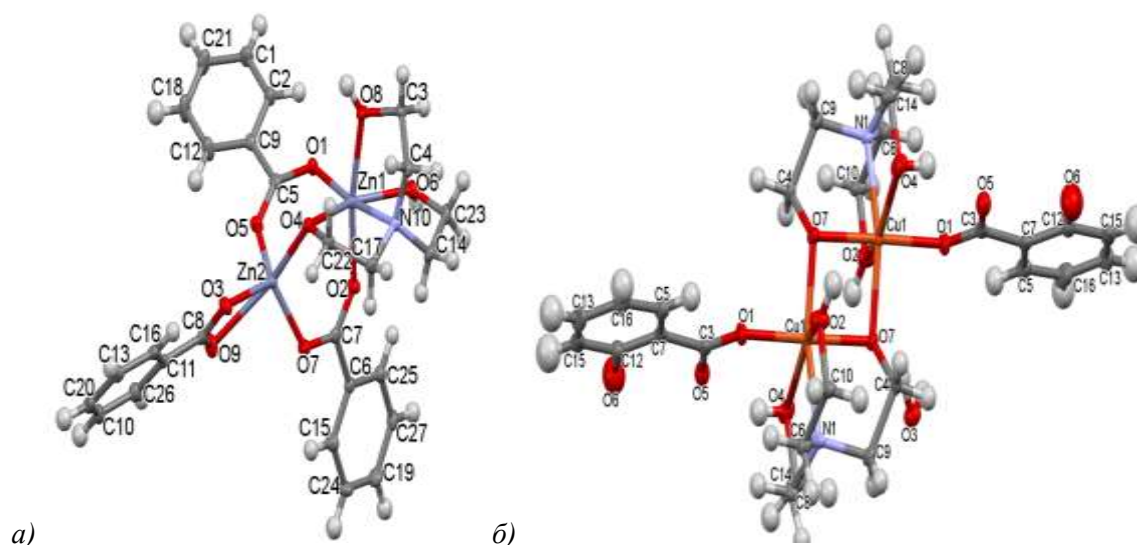


Рисунок 2. Молекулярная структура а) комплекса $[\text{Zn}(\text{TEA})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3]$ и б) комплекса $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{Sal})_2](\text{H}_2\text{O})$

Взаимодействием ТЕА с салицилатом (Sal) и циннаматом (Cin) Cu(II) в воде были получены комплексы состава $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{Sal})_2](\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{Cin})_2](\text{H}_2\text{O})$. Кристаллическая структура комплексов включает димерный биядерный комплекс и одну молекулу воды. Каждый атом меди координирован атомом азота и тремя атомами кислорода ТЕА и одним атомом кислорода салицилат (циннамат) лиганда (рис. 2 б). ТЕА депротонирован по одной гидроксиэтильной ветви и действует как тетрадентатный лиганд. Атомы меди связаны через атомы кислорода депротонированной ветви двух ТЕА, выступающие мостиковыми лигандами.

Катионные моноядерные комплексы (рис. 1 в) были получены взаимодействием ТЕА с салицилатом и синнаматом Co(II) , сукцинатом Cu(II) , а также взаимодействием комплекса $[\text{Co}(\text{TEA})_2](\text{NO}_3)_2$ с янтарной кислотой. Во всех комплексах катионы образованы металлом, связанным с двумя молекулами ТЕА через два атома кислорода и атом азота. Третья

гидроксиэтильная ветвь ТЕА не участвует в комплексообразовании с центральным металлом. Координационный полиэдр металла соответствует искаженному октаэдру (MN_2O_4).

Полученные координационные соединения ТЕА охарактеризованы методами РСА, ИК спектроскопии, квантовохимическими методами, элементным анализом и комплексным термическим анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (№ договора 10280 ГУ2015 от 16.06.2016).

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Кочиной Т.А., а также д.х.н. Игнатьеву И.С., к.т.н. Уголкову В.Л., Фундаменскому В.С., студентам Голеусовой Ю.А. и Алферовой А.С. за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

Список литературы:

[1] Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С., Власов Ю.Г. Триэтаноламмониевые соли биологически активных карбоновых кислот // ЖОХ. 2015. Т. 85. №12. С. 1978-1983.

[2] Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С. Протонные алканоламмониевые ионные жидкости на основе триэтаноламмониевых солей карбоновых кислот // ФХС. 2016. Т. 42. № 6. С. 807-814.

[3] Y. Kondratenko, V. Fundamensky, I. Ignatyev, A. Zolotarev, T. Kochina, V. Ugolkov, Synthesis and crystal structure of two zinc-containing complexes of triethanolamine, Polyhedron 130 (2017) 176–183, <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.04.022>.

ЛАЗЕРНАЯ СВАРКА ТОНКОЛИСТОВОЙ АУСТЕНИТНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МАРГАНЦА

Костина В.С.

РФ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
vskostina@yandex.ru*

Применение лазерной сварки позволяет получить большую глубину проплавления при малой ширине шва, снизить риск потери азота, уменьшить зону термического влияния, сварочные деформации и существенно повысить сопротивляемость материалов образованию горячих и холодных трещин. Цель исследований – оценка качества сварных соединений (СС) тонколистовой азотистой аустенитной стали 05X(21-22)AГ15Н8М(1-2)Ф с содержанием азота 0,5% (масс.), полученных методом лазерной сварки.

Исследовали полученные лазерной сваркой сварные соединения металла аустенитных сталей (табл.1). Для сварки использовали карточки и полосы толщиной 1-3 мм из листового горячекатаного металла (ГП) и литой стали (Л) в состоянии после гомогенизирующей термообработки.

Таблица 1 - Химический состав сталей, % масс (Fe – и примеси – остальное).

Вид образцов	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	S	P	N
								Не более		
Горячекатаный металл	0,03-0,08	0,2-0,4	14,5-15,5	22-23	7,5-8,5	1,8-2,2	0,1-0,3	0,008	0,01	0,4-0,5
Литая сталь	0,02-0,08	0,2-0,4	15-16	21-22	7-8	1-2	≥0,2	0,008	0,01	0,4-0,5

Лазерную сварку указанного проката проводили на оборудовании и по режимам НТО «ИРЭ-Полус». Разрезанные листы прикладывали друг к другу и без предварительной специальной разделки кромок проплавливали встык с зазором < 25 мкм иттербиевым волоконным лазером (разработка IPG IRE-Polus), без использования сварочных присадок. Режимы сварки: мощность $P = 1 \dots 6$, кВт; скорость сварки $V_{св} = 1 \dots 7$ м/мин, заглубление фокуса от поверхности +3 ... -3 мм.

Сварные соединения изученных сталей характеризуются наличием в центральной части сварного шва четкой вертикальной линии стыковки дендритов расплавленного металла каждой из двух половин СС (рис.1).

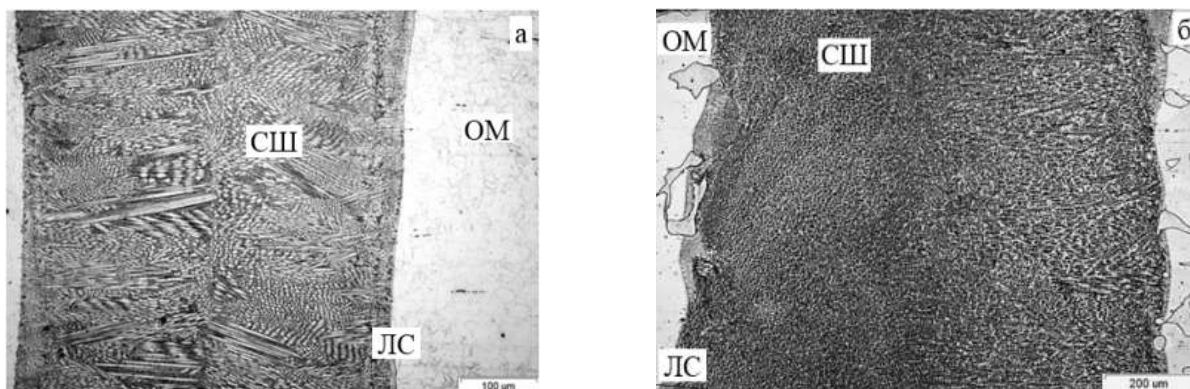


Рис.1 – Микроструктура основного металла (ОМ), сварного шва (СШ) и линии сплавления (ЛС) СС горячекатаной стали (а); СС литой стали (б).

Микрорентгеноспектральным анализом определяли содержание основных легирующих элементов (ЛЭ) (табл.2) в различных участках СС горячекатанной стали (рис.2). В ОМ содержание основных ЛЭ соответствует марочному составу стали 05Х(21-22)АГ15Н8М(1-2)Ф. В СШ наблюдается незначительное уменьшение Mn (в среднем 14,5% против 15,3% в ОМ), содержание остальных легирующих элементов практически не отличается от содержания таковых в ОМ.

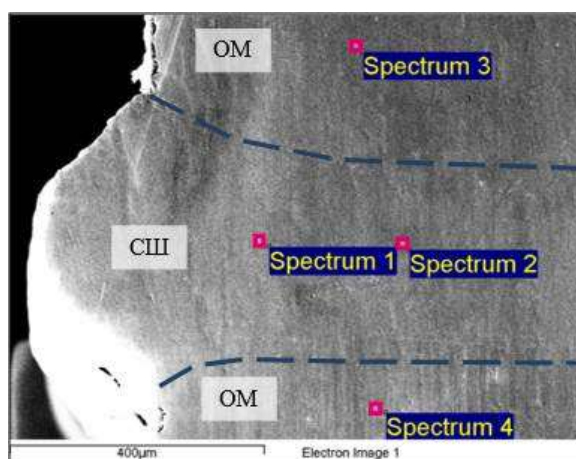


Рис. 2 – Сварное соединение ГП аустенитной стали.

Таблица 2 - Содержание основных легирующих элементов в металле СС (масс. %).

Spectrum	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Область
Spectrum 1	0,35	0,22	22,23	13,88	54,43	7,46	1,45	СШ
Spectrum 2	0,39	0,35	22,55	14,61	52,88	7,35	1,87	
Spectrum 3	0,49	0,13	22,39	15,42	52,51	7,7	1,36	ОМ
Spectrum 4	0,39	0,21	22,52	15,21	52,13	7,88	1,66	

Выводы.

Изучены сварные соединения (СС) аустенитной стали 05Х(21-22)АГ15Н8М(1-2)Ф с 0,5%N - горячекатаной тонколистовой и литой, полученные методом лазерной сварки встык, без сварочной присадки, с зазором < 25 мкм, иттербиевым волоконным лазером (разработка IPG IRE-Polus). Все СШ имеют мелкую дендритную структуру, в которой дендриты шириной от 5 до 150 мкм растут от центра шва в сторону ОМ, так что имеет место ярко выраженная осевая симметрия СШ.

В сварных соединениях пор и трещин не обнаружено.

Содержание основных легирующих элементов в ОМ и СШ практически не изменяется и соответствует марочному составу стали 05Х(21-22)АГ15Н8М(1-2)Ф. В СШ зафиксировано небольшое уменьшение Mn (в среднем 14,5% против 15,3% в ОМ).

Для сварки рекомендуются режимы: мощность $P = 1 \dots 3$, кВт; скорость сварки $V_{св} = 3 \dots 7$ м/мин, заглубление фокуса от поверхности +3 ... -3 мм.

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

НОВЫЙ ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Кремлев К.В.

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

Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок, декорированных различными наноразмерными металлосодержащими покрытиями или частицами являются современными и актуальными объектами, применяющимися в качестве высокоэффективных каталитических систем и сенсоров, как армирующие наполнители в составе строительных материалов и т.д. Одним из перспективных гибридных материалов подобного рода являются наночастицы и покрытия железа (а также карбиды и оксиды железа), осажденные на поверхности многостенных углеродных нанотрубок..

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) для создания нового гибридного материала на их основе синтезировались методом МОСVD при использовании ферроцена и толуола в качестве прекурсоров. Внешний диаметр МУНТ составил в среднем 72 нм. Осаждение железосодержащих наночастиц на поверхность МУНТ проводилось в кварцевом реакторе с постоянной откачкой продуктов пиролиза. В качестве прекурсора использовался ацетилацетонат железа $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Синтезированные таким образом гибридные материалы на основе МУНТ и железосодержащих покрытий были исследованы с помощью различных физико-химических методов анализа. Методом рентгенофазового анализа был установлен фазовый состав синтезированного гибридного наноматериала. В образцах синтезированных материалов кроме фазы углеродных нанотрубок установлено наличие фаз альфа-железа и карбида железа. Таким образом, образцы, полученные при пиролизе ацетилацетоната железа на поверхности МУНТ, являются гибридным материалом $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}/\text{МУНТ}$.

Исследования гибридных материалов с помощью сканирующего электронного микроскопа и просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения позволили установить, что осажденные на поверхности МУНТ железосодержащие покрытия в виде кластеров представляют собой сросшиеся наночастицы, равномерно распределенные по всей площади поверхности МУНТ.

С помощью метода термогравиметрического анализа установлено уменьшение термоокислительной устойчивости МУНТ, покрытых железосодержащими наночастицами, по сравнению с немодифицированными МУНТ.

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

МЕХАНИЗМ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, СВЯЗАННЫЙ С ЭМИССИЕЙ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА

Кутепов С.Н.

Россия, Тула, ТГПУ им. Л.Н. Толстого, kutepov.sergei@mail.ru

Охрупчивающее воздействие водорода было открыто во второй половине XIX века французским ученым Сен-Клер Девилем и его помощником инженером Кайтэ при обследовании сталей, используемых для изготовления артиллерийских орудий, однако лишь в XX веке изучению этого явления было уделено пристальное внимание отечественных и зарубежных ученых. В 70-80-ых годах XX века Линч [1, 4] предложил механизм водородного охрупчивания связанный с эмиссией дислокаций при адсорбции водорода (AIDE-mechanism). AIDE-механизм представляет собой попытку создать единый механизм водородного охрупчивания сочетающий, в себе основные принципы HELP (водородного усиления локализованной пластичности) и HEDE (водородное усиление атомной декогезии)-механизмов.

В соответствии с HEDE, механизм включает в себя ослабление межатомных связей в вершине трещины в результате абсорбции водорода. Поверхностные (подповерхностные) трещины, выступают в качестве мест скопления водородных ловушек. Присутствие водорода в этих поверхностях приводит к ослаблению межатомных связей (предположительно металлических связей, в то время как связи водород-металл являются по своей природе слабыми) в вершине трещины, и способствует формированию и распространению дислокаций. Распространение дислокаций, в свою очередь, способствует и облегчает объединение трещин с микропустотами. Это объединение

происходит преимущественно вдоль некоторых плоскостей с низкими индексами или по границам зерен, оставляя неглубокие ямки на поверхности разрушения, в процессе дальнейшего растрескивания [5].

Определяющая роль распространения дислокаций в AIDE-механизме, в свою очередь, подобна HELP, за исключением того, что деформации могут быть еще более локализованными, чем для коалесценции микропустот, связанной с HELP, так как напряжения, необходимые для распространения дислокаций достаточно высоки для повышения общей дислокационной активности в пластической зоне перед трещинами. Это приводит к образованию небольших пустот на пересекающихся полосах скольжения. Таким образом, рост трещины происходит в основном за счет распространения дислокаций. Тем не менее, выход дислокации к вершинам трещин и образование пустот впереди трещин также вносят свой вклад. Образование пустот впереди трещины также помогает поддерживать малый радиус вершины трещины и малые углы раскрывающейся вершины трещины.

Для того, чтобы понять, почему облегчение движения дислокаций от вершины трещины приводит к «охрупчиванию», необходимо рассмотреть вопрос о том, как происходит рост трещины в инертных средах для пластичных материалов. Пластичный рост трещины, как представляется, происходит преимущественно из-за дислокаций, зарождающихся от источников в пластической зоне впереди вершины трещины и движущихся обратно на поверхности вершины трещины, с небольшим или нулевым выбросом дислокаций, происходящих из вершины трещины. Лишь небольшое количество дислокаций, выходящих из источников ближайших к вершине трещины будет точно пересекать вершину трещины, чтобы произвести продвижение трещины – большинство будет только производить притупление или способствовать деформации впереди трещин. Поэтому необходимы большие деформации впереди трещины, чтобы произвести рост трещин с помощью коалесценции микропустот и глубоких впадин, с более мелкими углублениями в них, которые производятся на поверхностях разрушения. Небольшие впадины в пределах больших впадин возникают из-за слияния больших пустот (зарождающихся от крупных частиц) и включают в себя зарождение и рост мелких пустот (зарождающихся из более мелких частиц или других объектов при больших деформациях) между большими пустотами [3].

Адсорбция водорода способствует движению дислокаций от вершины трещины и росту дислокационной активности, результатом которой является подрастание трещины после эмиссии дислокаций на соответствующим образом расположенных плоскостях скольжения, вызывающее распространение и раскрытие трещины. Таким образом, слияние трещин с пустотами происходит при более низких напряжениях и неглубокие ямки возникают на поверхностях разрушения при протекании AIDE-механизма. В качестве доказательств, подтверждающих AIDE-механизм и теорию эмиссии дислокаций, этот механизм был признан [5] также в условиях, когда не было времени для какой-либо значительной диффузии водорода впереди трещины. Таким образом, для AIDE не является обязательным условием совместное движение водородных атмосфер и дислокаций, как это было в случае с HELP [5].

Механизм растрескивания, производимый в результате AIDE-механизма будет межзеренным или транскристаллитным в зависимости от того, где наиболее легко будет происходить распространение дислокаций и образование пустот. Для транскристаллитного растрескивания, альтернативное скольжение на плоскостях по обе стороны от трещины будет иметь тенденцию сведения к минимуму обратного напряжения от ранее испущенных дислокаций. Макроскопическая плоскость для транскристаллитного растрескивания при этом будет разделять угол между плоскостями скольжения, и фронт трещины будет лежать вдоль линии пересечения плоскостей трещин и плоскостей скольжения. Тем не менее, отклонения от плоскостей и направлений с низким показателем преломления будут иметь место, если неодинаковое количество скольжений произошло по обе стороны от трещины вследствие больших различий в сдвиговых напряжениях на разных плоскостях скольжения. Отклонения плоскостей разрушения в отсутствие низкого индекса плоскостей также может возникнуть в зависимости от расположения зародышевых пустот впереди трещин [2, 3]. Барноус и Вехов, используя технику наноиндентирования смогли доказать, что присутствие водорода в металлическом кристалле уменьшает необходимое напряжение для зарождения дислокаций, которое было названо «напряжением растрескивания». Это допускается путем уменьшения модуля сдвига, энергии линии дислокации и энергии дефектов упаковки [6, 7]. Эти наблюдения являются сильной поддержкой для возникновения и взаимодействия HEDE и HELP-механизмов.

Характерные особенности AIDE, которые могут быть получены с помощью электронной микроскопии рассматриваются в [5], как: (I) ямочки поверхностей разрушения из-за высоких локализованных деформаций, (II) обширные скопления на плоскостях, пересекающих трещины, и (III) образование локализованных объединенных микрополостей в сочетании с усилением дислокационной активности. По сравнению с HEDE или HELP, важность трещиноподобных поверхностных эффектов при водородном растрескивании считается [5] более выраженной в AIDE и, следовательно, ей необходимо уделять больше внимания. Полученные результаты, подтверждающие роль поверхностных эффектов в AIDE приведены в [5], как: (I) высокая концентрация водорода на и под поверхностью вершины трещины, (II) существенное влияние адсорбции водорода на атомные связи, (III) развитие трещин при очень высоких скоростях и (IV) резкий переход из пластичного в хрупкое состояние, зависящий, например, от изменения температуры.

Благодаря своей сложной природе, AIDE-механизм может быть способен внести свой вклад в растрескивание, как при разрушении, так и при образовании ямочек, связанных с пластичным разрушением. Однако, количественные оценки зачастую проблематичны, так, например, процесс сложного моделирования эмиссии дислокаций. В этой связи для описания данного механизма представляется возможным использовать универсальные программные системы конечно-элементного анализа, позволяющие моделировать поведение материала в различных эксплуатационных условиях.

Литература

1. Lynch S.P. A Fractographic Study of Gaseous Hydrogen Embrittlement and Liquid-Metal Embrittlement in a Tempered Martensitic Steel // *Acta Metallurgica*. 1984. V. 32. №. 1. P. 79-90.
2. Lynch S.P. Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking // *CORROSION* 2007. 2007. P. 1-55.
3. Lynch S.P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // *Corrosion Reviews* 30. 2012. P. 105-123.
4. Lynch S.P. A fractographic study of hydrogen-assisted cracking and liquid-metal embrittlement in nickel // *Journal of Materials Science*. 1986. V. 21. P. 692-704.
5. Lynch S.P. Mechanisms and Kinetics of Environmentally Assisted Cracking: Current Status, Issues, and Suggestions for Further Work // *Metall. Mater. Trans. A*. 2013. V. 44A. P. 1209-1229.
6. Barnoush A., Vehoff H. Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction / *Scr. Materialia*. 2006. V. 55. P. 195-198.
7. Barnoush A., Asgari M, Johnsen R. Resolving the hydrogen effect on dislocation nucleation and mobility by electrochemical nanoindentation // *Scr. Materialia* 2012. V. 66 P. 414-417.

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

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №11.6682.2017/8.9.

О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ДИСЛОКАЦИОННЫМИ СКОПЛЕНИЯМИ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Кутепов С.Н.

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

Взаимодействие водорода с несовершенствами кристаллической решетки металлических материалов является важным и часто доминирующим при определении механизма водородного охрупчивания. Тем не менее, такое взаимодействие гораздо менее понятно на фундаментальном уровне, чем поведение водорода в идеальной кристаллической решетке. Такая ситуация обусловлена многообразием и сложностью взаимодействий водорода с дефектами, а также расхождением между теоретическими расчетами и экспериментальными данными, полученными в ходе исследований процесса водородного растрескивания металлических материалов. В последние десятилетия широкий спектр металлов и сплавов был исследован с точки зрения их склонности к водородному растрескиванию. При этом особое место в исследованиях взаимодействия водорода с дефектами кристаллической решетки уделяется взаимодействию водорода с дислокациями.

Понимание взаимодействия водорода с дислокациями имеет большое значение из-за влияния указанного взаимодействия на пластические свойства металлов и подвижность водорода. В областях, удаленных от ядра дислокации, энергию взаимодействия водорода с дислокациями обычно рассматривают в рамках механики сплошной среды. С теоретической точки зрения описание упругой энергии, обусловлено взаимодействием поля напряжений дислокации с полем деформации вокруг атома водорода, растворенного в междоузлии. Напряжения вокруг краевых, винтовых и смешанных дислокаций непрерывно возрастают с приближением к ядру [1], что подразумевает соответствующий диапазон энергий связи. Модель сплошной среды неприменима в ядре дислокации, потому что требует атомистической обработки.

Деформация вокруг атомов водорода в ГЦК-металлах имеет кубическую симметрию, поскольку атомы водорода в растворе занимают октаэдрические междоузлия. Ситуация принципиально отличается для ОЦК-металлов, где занятие тетраэдрических междоузлий вызывает тетрагональные искажения. Однако в действительности из экспериментальных данных [2] следует, что тетрагональное искажение отсутствует или очень мало. Следовательно, энергия взаимодействия, будучи в общем случае произведением напряжения и тензора деформации, выражается в виде [3]:

$$\varepsilon = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)V_H}{3}, \quad (1)$$

где V_H – парциальный молярный объем водорода; σ_i – главные напряжения.

Для краевой дислокации можно получить следующее уравнение энергии взаимодействия [3]:

$$\varepsilon = \left(\frac{A}{r} \right) \sin \psi, \quad (2)$$

где r – расстояние от ядра дислокации, ψ – угол между плоскостью скольжения и позиционным вектором r ; A – постоянная, содержащая упругие постоянные материала вместе с вектором Бюргерса дислокации и парциальным молярным объемом водорода.

Таким образом, локальная энергия для атома водорода зависит от координат r и ψ . В случае винтовой дислокации выражение в скобках в формуле (1) равно нулю, и в следствие этого энергия взаимодействия с водородом обычно считается пренебрежимо малой. Это, однако, может представлять собой упрощение, поскольку оно предполагает отсутствие тетрагонального искажения, что не является общепринятым [4], и пренебрегает возможными ловушками в ядре. Локальное заполнение водорода вблизи мест скопления дислокаций определяется статистическим распределением Ферми-Дирака, отражающим возникновение мест заполнения [5]. Из выражения для энергии взаимодействия, такого как уравнение (2), можно рассчитать распределение энергий узлов $n(\varepsilon)$. Это позволяет сформулировать соотношение между средней концентрацией водорода в решетке (c) и химическим потенциалом водорода (μ):

$$\mu = \mu^0 + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0} \right), \quad (3)$$

где μ^0 – начальный химический потенциал; P_{H_2} – внешнее давление; $P_{H_2}^0$ – начальное давление;

$$c = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n(\varepsilon)d\varepsilon}{1 + \exp[(\varepsilon - \mu) / kT]}, \quad (4)$$

Для случая, когда почти весь водород захвачен краевыми дислокациями, получаем [2]:

$$\mu - \mu^0 = -\frac{A}{2} \sqrt{\frac{\psi \rho \pi}{c}}, \quad (5)$$

где ψ – концентрация насыщения водорода в окрестности дислокации, ρ – плотность дислокаций.

При наличии больших локальных концентраций водорода вблизи дислокаций в теоретический расчет должно быть включено взаимодействие Н-Н. В этом случае, предсказанная сегрегация атомов водорода на дислокациях приводит к протяженным локальным областям высокой концентрации. Образование областей высокой концентрации вносит дополнительные энергетические изменения за счет упругого размещения водородной атмосферы и образования границы между атмосферой и окружающей матрицей. Кроме того, возможна перегруппировка атомов матрицы, приводящая к образованию новой фазы, как это наблюдалось для других растворенных веществ, таких как азот в железе и кислород в кремнии [2].

Подвижность водорода может быть существенно уменьшена благодаря его взаимодействию с дислокациями. Экспериментальное описание рассматриваемого взаимодействия затруднено из-за малого объема металла, в структуре которого присутствует дефект. Даже при самых высоких плотностях дислокаций $\rho = 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ядра обычно насыщаются при средних концентрациях выше 1 ppm (частиц на миллион). Электрохимические исследования водородопроницаемости применимы в этом режиме концентрации и широко используются для наблюдения влияния дислокаций на растворимость и диффузию водорода. Одним из высокочувствительных методов механических исследований водород-дислокационного взаимодействия (особенно при небольших концентрациях водорода) является метод внутреннего трения, который позволяет регистрировать и оценивать фазовые и структурные превращения, происходящие в металлах и сплавах. Исследование зависимостей внутреннего трения (температурных и амплитудных), позволяет с достаточной степенью точности определять параметры дислокационной структуры, особенности металлографической структуры, изменения в концентрации и расположении точечных дефектов. В таких экспериментах высота собственных пиков дислокаций уменьшается за счет добавления водорода, а новый пик (водородный максимум Снука-Кестера) возникает из-за взаимодействия водород-дислокация [7, 8]. Несмотря на то, что интерпретация максимума Снука-Кестера достаточно сложна, метод внутреннего трения остается одним из основных методов исследований кинетики процесса водородного растрескивания, так как его использование позволяет оценить вклад примесей внедрения (например, C, N, H) в процесс пластификации металла при его деформации [6-8].

Литература

1. Hirth J.P. Theory of dislocations / J.P. Hirth, J. Lothe. 2rid ed. – New York: Wiley, 1982.
 2. Myers S.M. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids / S.M. Myers [et al.] // Rev. Mod. Phys. 1992. Vol. 64. P. 559-617.
 3. Kirchheim R., Hirth J.P. Hydrogen adsorption at cracks in Fe, Nb and Pd // Scr. Metall. 1982. Vol. 16. P. 475-478.
 4. Zhang T.-Y., Hack J. The equilibrium concentration of hydrogen atoms ahead of a mixed mode I-mode III crack tip in single crystal iron // Metall. Mater. Trans. A. 1999. V. 30A. P. 155-159.
 5. Hirth J.P., Carnahan B. Hydrogen adsorption at dislocations and cracks in Fe // Acta Metall. 1978. Vol. 26. P. 1795-1803.
 6. Головин С.А., Головин И.С. Механическая спектроскопия релаксации Снуковского типа // МиТОМ. 2012. №5 (683). С. 3-11.
 7. Чуканов А.Н., Яковенко А.А. Роль водорода в деградации и деструкции малоуглеродистых сталей // Известия ТулГУ. Серия: Естественные науки. 2012. Вып. 1. С. 211-219.
 8. Чуканов А.Н., Яковенко А.А., Широкий И.Ф. Механическая спектроскопия в изучении субструктурной деградации углеродистых сталей // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. Вып. 4. С. 1625-1626.
- Автор выражает благодарность д.т.н., проф. Сергееву Н.Н. и д.т.н., проф. Гвоздеву А.Е. за консультации при выполнении работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №11.6682.2017/8.9.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ОЦЕНКЕ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ.

Леонтьев И.М.

Тульский государственный университет, Тула, Россия, veendegoejohn@gmail.com

Введение. Входе эксплуатации изделий из конструкционных сталей внешние воздействия приводят к их деградации, падению эксплуатационных свойств и разрушению. Под влиянием нагрузки и внешней среды развиваются предвестники трещин – локализованные зоны концентрации напряжений (ЛЗКН), в виде перенапряжённых микрообъёмов: включений, скоплений вакансий и коротких микротрещин. Они инициируют переход материала от локализованного предельного состояния к необратимой поврежденности. Одним из основных процессов в деградации сталей является перераспределение примесей внедрения (прежде всего углерода, азота, водорода) в феррите. Оно определяет изменение деградацию структуры и физико-механических свойств сталей в ходе деформационного (механического) и термического старения в условиях эксплуатации. Перераспределение примесей внедрения, стимулируемое водородом, ведет к образованию сложных

сегрегаций на имеющихся и ювенильных поверхностях пор и микротрещин, росту в их объёмах давления молизованного водорода и образующегося метана [5]. Важное значение в охрупчивании также имеет водородная декогезия металла. Диффузия углерода к границам кристаллитов ведёт к образованию охрупченной структуры. Растворённый водород стимулирует локализованную микропластичность за счёт роста подвижности дислокаций в перенапряжённых объёмах возле растущих микротрещин. Итогом является интеркристаллитное и транскристаллитное хрупкое разрушение.

Механическая спектроскопия (комплекс высокочувствительных методов внутреннего трения - ВТ) [4,6,8] позволяет контролировать диффузионную подвижность и перераспределение примесей внедрения между матрицей и структурными дефектами на атомарном уровне. Наблюдение эффектов ВТ и их энергетических параметров даёт возможность прогнозировать приближение предельного состояния металла и оценивать ресурс изделия.

Цель работы: спектральный анализ температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) в изучении деструкции конструкционных сталей. **Объекты исследования:** стали марок 18ГС, 35ГС, 23Х2Г2Т, Ст5, Ст3, 20, сплав Fe-0,09 % С. Деструктивное воздействие осуществляли статическим деформированием и электролитическим наводороживанием под нагрузкой.

Методики. Анализировали ТЗВТ, полученные при низко- ($f \approx 1$ Гц) и среднечастотных ($f \approx 1$ кГц) измерениях, в диапазоне от -190 до 500°C . На ТЗВТ исследованных сталей помимо уровня фона ВТ фиксировали следующие релаксационные эффекты: низкотемпературную водородную релаксацию Хуана – Фантоцци (Juane J.S. - Fantozzi G. [7]); релаксацию Снука (C,N) [1,4]; дислокационно-примесную релаксацию Снука-Кестера [1,4]; деструкционный эффект (связанный с изменением дислокационной динамики в ЛЗКН) [6]. Параметры эффекта Снука использовали для контроля концентрации примесей внедрения (углерода, азота) в феррите. Возникновение на спектре ТЗВТ стали пика Снука свидетельствовало о релаксационном процессе, связанным с диффузией под напряжением этих атомов в α -Fe. Снижение высоты пика связывали с обезуглероживанием матрицы стали.

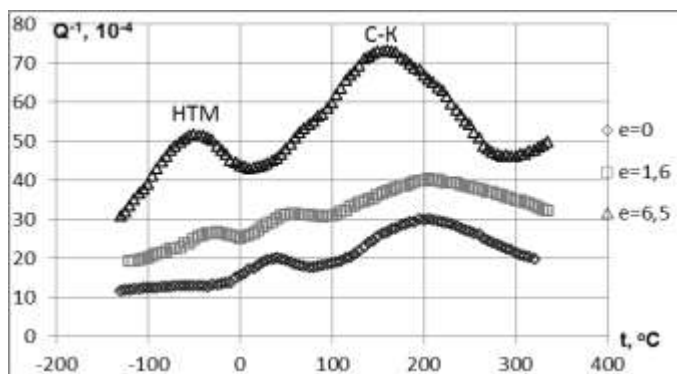


Рис. 1. ТЗВТ сплава Fe-0,09 % С после предварительной деформации (С-К – максимум Снука-Кестера, НТМ – максимум Juane-Fantozzi); ($f \sim 1$ Гц. Цифры у кривых – степень деформации, %).

Выявили, что ходе внешних деструктивных воздействия перераспределение и взаимодействие атомов внедрения существенно влияет на структуру и свойства стали. Такое взаимодействие оказывает влияние на релаксацию Снука, водородную релаксацию Хуана-Фантоцци. С развитием повреждённости, растёт подвижность дислокаций в локальных микрообъёмах и формируются дислокационные перегибы у вершин микротрещин. Об этом свидетельствует рост высоты деструкционных пиков. Блокировка дислокаций за счёт взаимодействия между собой и примесями и рост внутренних микроискажений ведут к росту фона ВТ и изменению параметров пика Снука-Кестера.

Для оценки роли водорода в процессе повреждённости анализировали характеристики низкотемпературных водородных максимумов (НТМ) Хуана - Фантоцци. Они иллюстрируют изменение концентрации атомарного и молизованного водорода. Их высота растёт с увеличением длительности насыщения водородом (рис. 5). Что свидетельствует об увеличении количества и критичности (локальной предельности) водородных коллекторов. Фиксировали немонотонную зависимость, свидетельствующую о насыщаемости процесса, связанного с диффузией водорода в ЛЗКН и возможном выходе газообразных продуктов из образца в ходе блистеринга [7,8].

Выводы. С помощью спектрального анализа ТЗВТ осуществляли контроль изменения диффузионной подвижности и концентрации примесей внедрения (C,N,H) в повреждённых конструкционных сталях. Комплексный спектральный анализ параметров релаксационных эффектов

позволил контролировать деградацию субструктуры, кинетику и масштаб развитие локализованной поврежденности и разрушения исследованных сталей. Описанный анализ параметров температурного спектра ВТ поврежденных сплавов Fe-C позволяет создавать модели эволюции суб- и макроструктуры при повреждаемости в ходе внешнего воздействия и прогнозировать локальное и катастрофическое разрушение стальных изделий.

Выражение благодарности: научному руководителю Чуканову А.Н. (Тульский государственный педагогический университет, Тула, Россия), Яковенко А.А. и Хонелидзе Д.М.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту № 11.6682.2017/БЧ.

Литература:

1. Головин С.А. Внутреннее трение в упрочненных металлах и сплавах с ОЦК-решеткой / В кн.: Вопросы металловедения и физики металлов. – Тула: ТПИ, 1975. – С. 34-49.

2. Головин С.А., Агеев В.С., Сергеев Н.Н., Левин Д.М. Изучение подвижности микротрещин в конструкционной стали при длительных испытаниях в водородосодержащих средах // ФХММ. – 1975. – Т.11. – №6. – С. 24-27.

3. Агеев В.С., Сергеев Н.Н., Петрушин Г.Д. Механизм рассеяния энергии колебаний, обусловленный подвижностью микротрещин в твердых телах / В кн.: Внутреннее трение в металлах, полупроводниках, диэлектриках и ферромагнетиках. – М.: Наука, 1978. – С. 97-102.

4. Chukanov A.N., Levin D.M., Yakovenko A.A. Use and Prospects for the Internal Friction Method in Assessing the Degradation and Destruction of Iron-Carbon Alloys // ISSN1062-8738. Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2011, Vol. 75, No 10, pp. 1340-1344.

5. Чуканов А.Н., Сергеев Н.Н., Терёшин В.А., Ростовцев Р.Н., Яковенко А.А., Леонтьев И.М. Термодинамическое обоснование «метанового» механизма деструкции упрочненных конструкционных сталей при электролитическом наводороживании под напряжением // Деформация и разрушение материалов. – 2015. – №10. – С. 32-40.

6. Блантер М.С., Головин И.С., Головин С.А., Ильин А.А., Саррак В.И. Механическая спектроскопия металлических материалов. – М.: Изд-во Международной инженерной академии, 1994. – 254с.

7. Juane J.S., Fantozzi G., No M.L., Esnouf C. Hydrogen Snoek-Koster relaxation in iron // Journal of Physics (Fr.): Met. Phys., 1987, vol. 17, № 4, p. 837-848.

8. Чуканов А.Н., Яковенко А.А., Леонтьев И.М. Механическая спектроскопия в оценке деградации и деструкции железо - углеродистых сплавов. Результаты и перспективы воздействия // Спектрометрические методы анализа. [Текст]: II Всеросс. науч. Интернет-конф. с межд. уч.: материалы конф. (Казань, 23 сентября 2014 г.) / Сервис виртуальных конференций RaX Grid; сост. Синяев Д. Н. - Казань: ИП Синяев Д.Н., 2014. – 219 с. – С 181-187.

ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 20X15АНЗМД2

Лукин Е. И.

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

Надежность и долговечность высоконагруженных деталей и конструкций, изготовленных из коррозионностойких азотсодержащих мартенситно-аустенитных сталей, работающих в условиях одновременного воздействия высоких нагрузок и коррозионной среды, существенно зависит от уровня прочности и сочетания механических свойств этих сталей. Температура закалки может оказывать значительное влияние на формирование структуры и свойства таких сталей.

Целью настоящей работы было изучение влияния термической обработки на структуру и механические свойства азотсодержащей мартенситно-аустенитной стали 20X15АНЗМД2.

Сталь 20X15АНЗМД2 выплавляли в индукционной печи. Слитки стали Ø 90 мм ковали при 1150÷1170°C на заготовки □ 40х40 мм, температура конца ковки 950-900 °С. После ковки заготовки подвергали горячей прокатке в интервале температур 1100-850 °С с суммарным обжатием 10-70% и последующей термической обработкой. Рентгеноструктурный анализ прокатанных образцов

проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-4. Использовали $\text{CoK}\alpha$ излучение с Fe-фильтром. Определяли качественный и количественный фазовый состав, параметры решетки, кристаллографическую текстуру. А также уровень искажений кристаллической решетки для α и γ -фаз по угловой ширине рефлексов соответствующих фаз.

Горячая прокатка стали 20X15АНЗМД2 сопровождается сильными изменениями фазового состава и субструктуры отдельных фаз (рис. 1).

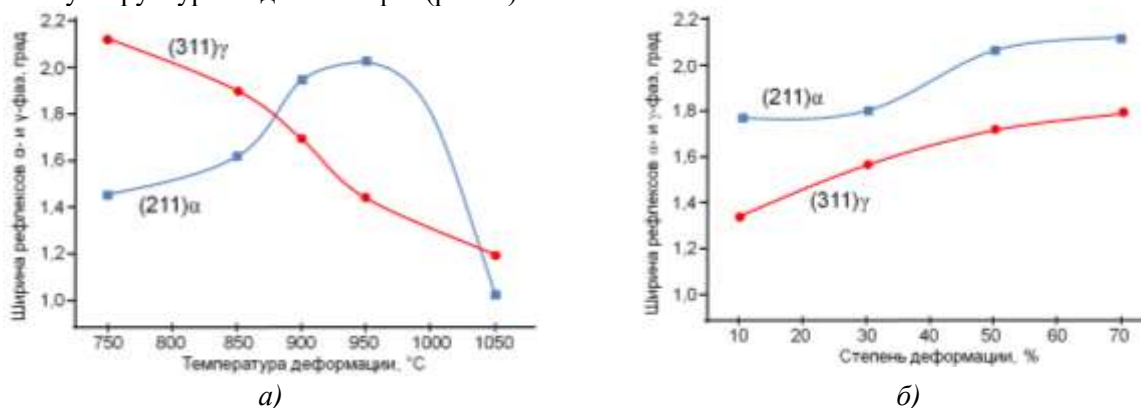


Рисунок 1 - Зависимость ширины рефлексов (211) α -фазы и (311) γ -фазы от: а) температуры прокатки стали 20X15АНЗМД2 с обжатием 70%; б) степени деформации для прокатки стали 20X15АНЗМД2 при температуре 900°С.

Деформация происходит в однофазном состоянии (аустенит). После деформации происходит распад аустенита. Мартенсит наследует деформационные дефекты матрицы, к которым добавляются дефекты решетки, обусловленные мартенситным превращением при охлаждении стали после прокатки. Количественно эти эффекты можно оценить по ширине дифракционных рефлексов α - и γ -фаз.

В случае прокатки при 700-800°С с обжатием 50-70% основной вклад в упрочнение дает аустенит, а при более высоких температурах и более низких величинах деформации – мартенсит (рис. 1).

С повышением температуры прокатки стали снижается прочность и возрастает пластичность и ударная вязкость, что связано с увеличением количества аустенита, снижением дефектности обеих фаз, увеличением размера зерна (таб. 1). Лучшее сочетание механических свойств стали достигается после прокатки 1000 - 900°С со степенью деформации 30% с последующим охлаждением в воде от температуры окончания деформации (таб. 1).

Таблица 1- Влияние температуры горячей прокатки и обработки холодом на структуру и свойства стали 20X15АНЗМД2.

Температура прокатки, °С	V_a , %	a_a , [Å]	V_γ , %	a_γ , [Å]	HRC	Дср, мкм	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU, МДж/м ²
950-850	<u>24</u> 59	2,868	<u>76</u> 41	3,591	<u>42</u> 47	23	<u>1800</u> 2050	<u>690</u> 1400	<u>14</u> 8	<u>26</u> 14	<u>0,56</u> 0,25
1000-900	<u>17</u> 53	2,873	<u>83</u> 47	3,595	<u>40</u> 50	11	<u>1740</u> 1880	<u>660</u> 1300	<u>19</u> 13	<u>28</u> 16	<u>0,85</u> 0,50
1050-950	<u>4</u> 40	2,875	<u>96</u> 60	3,597	<u>31</u> 48	18	<u>1560</u> 1680	<u>630</u> 1180	<u>25</u> 15	<u>29</u> 19	<u>1,32</u> 0,70
1100-1000	<u>2</u> 30	2,879	<u>98</u> 70	3,599	<u>26</u> 45	38	<u>1360</u> 1480	<u>590</u> 1080	<u>35</u> 19	<u>30</u> 22	<u>1,64</u> 0,90

После обработки холодом горячекатаных образцов стали 20X15АНЗМД2 количество мартенсита увеличилось, повысилась прочность, и снизилась пластичность и ударная вязкость.

В стали 20X15АНЗМД2 после прокатки при 1000-900°С формируется аустенитно-мартенситная структура с преобладанием мелкозернистого (10 мкм) высокодефектного остаточного аустенита, а так же небольшим количеством дисперсных (100-200 нм) округлых частиц карбонитридов типа $\text{Me}_{23}(\text{C},\text{N})_6$ равномерно распределенных по объему зерна. В структуре стали не наблюдали зернограницных выделений.

Влияние последующего нагрева после горячей прокатки и обработки холодом аналогично влиянию нагрева после закалки.

Лучшее сочетание высокой прочности ($\sigma_B = 1850$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1740$ МПа) при сохранении удовлетворительной пластичности ($\delta = 13\%$, $\psi = 46\%$) и ударной вязкости ($KCU = 0,5$ МДж/м²) достигается у стали 20Х15АНЗМД2 после прокатки при 1000-900°C, обработки холодом и последующим отпуском при 400°C-2ч.

Микроструктура стали 20Х15АНЗМД2 после прокатки при 1000-900°C, обработки холодом и последующим отпуском при 400°C, представляет собой высокодефектный (по сравнению с закалкой) пакетный мартенсит (~75%) с прослойками высокодефектного остаточного аустенита (~25%), а так же дисперсных (100-200 нм) округлых частиц карбонитридов типа $Me_{23}(C,N)_6$ равномерно распределенных по объему зерна. В структуре стали не наблюдали зернограницных выделений.

По уровню прочности новая сталь 20Х15АНЗМД2 после предложенной обработки значительно превосходит наиболее широко применяемую для нагруженных изделий сталь 1Х15АН5МЗ.

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

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗАКАЛКОЙ РАСПЛАВА В ЖИДКОСТИ

Мальчев А.Г.

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

Исследовано влияние условий получения гранул твердых растворов Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 и Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 кристаллизацией расплава в жидкости на микроструктуру и механические свойства образцов, полученных горячим прессованием и экструзией этих гранул.

Испытания на сжатие и изгиб проводили на воздухе на универсальной испытательной машине «Instron» со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин. Скорость нагружения при сжатии 1 мм/мин, при изгибе – 0.5 мм/мин. Для испытаний на сжатие образцы размером 5×5×15 мм вырезали из заготовок диаметром 20 мм в направлении перпендикулярном приложению усилия прессования, для испытаний изгибом – из экструдированных прутков сечением 5×5 мм, длиной 30 мм. Использован новый метод получения гранул термоэлектрических материалов на основе твердых растворов Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 дырочного (р) и Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 электронного (п) типов проводимости путем быстрой кристаллизации расплава в различных охлаждающих жидкостях с применением индукционной литейной установки. Образцы изготавливали горячим прессованием и экструзией из гранул, измельченных в планетарной мельнице (ПМ) в течение 40 минут, в среде газообразного азота, в ножевой мельнице (НМ) на воздухе в течение нескольких секунд и вручную в ступке (С). Условия получения исследованных материалов $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ р-типа проводимости и $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ п-типа проводимости приведены в табл. 1.

Таблица 1

Механические свойства материалов $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ р-типа проводимости (№№ 1-6) и $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ п-типа проводимости (№№ 7-11)

№№ образцов	Тип проводимости	$T_{испыт}, ^\circ C$	Измельчение гранул	Способ получения образцов	σ_B , МПа	ε_B , %	$(d\sigma/d\varepsilon)$, ГПа
1	р-	27	С	Э	110	0.7	16
2	р-	27	С	ГП	85	0.8	11
3	р-	27	НМ	ГП	66	1.0	7
4	р-	27	ПМ	Э	145	0.8	18
5	р-	27	ПМ	ГП	110	0.7	16
6	р-	-95	ПМ	ГП	120	0.8	15
7	п-	27	С	ГП	110	1.0	11
8	п-	27	С	Э	190	0.9	21
9	п-	27	НМ	ГП	65	1.4	5
10	п-	-95	ПМ	Э	260	1.2	21
11	п-	27	ПМ	ГП	135	0.7	19

Установлено, что с увеличением температуры испытания разрушение образцов остается хрупким, коэффициент упрочнения уменьшается, относительная деформация увеличивается. Наиболее высокие пределы прочности получены для образцов экструдированных из гранул, измельченных в планетарной мельнице.

Фрактограммы поверхности сколов образцов после их разрушения сжатием и изгибом исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ), микроструктуру этих сколов после травления поверхности шлифов в растворе $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ изучали на металлографическом оптическом микроскопе. При измельчении в НМ образцы имели крупные частицы ~ 100 мкм, а при измельчении в ПМ – размеры частиц 1-10 мкм. Поверхности сколов приведены на рис. 1.

Испытания образцов проводили также на сжатие при температурах 150°C, 250°C и 350°C (рис. 2). Согласно литературным данным, при температуре около 350°C предел прочности материала на основе твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ р-типа проводимости, экструдированного из порошка, полученного измельчением слитка, синтезированного в ампуле, снижается практически до нуля (пунктирная кривая на рис. 2, а).

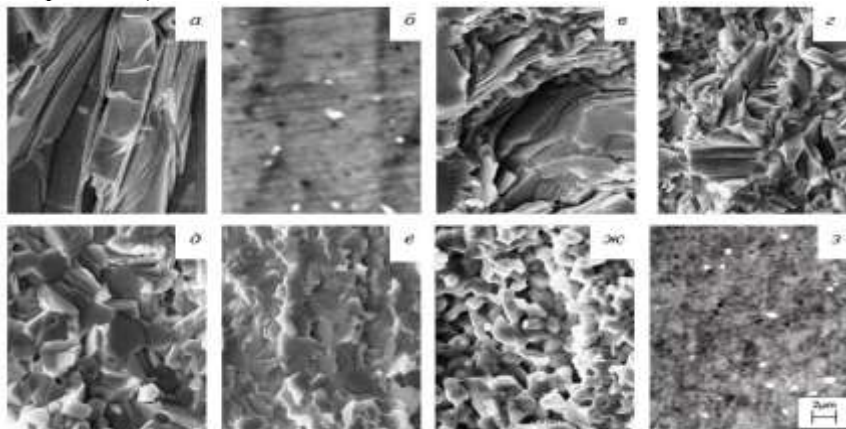


Рис. 1. Поверхности сколов после деформации сжатием при комнатной температуре образцов р- и n-типов проводимости, полученных из гранул при кристаллизации расплава в жидкости, в зависимости от условий получения (см. табл. 1): а – образцы № № 3, 9; б – 3; в – 7; г – 6; д – 1; е – 10; ж – 4; з – 4; а, в, г, д, е, ж – РЭМ; б, з – оптический микроскоп

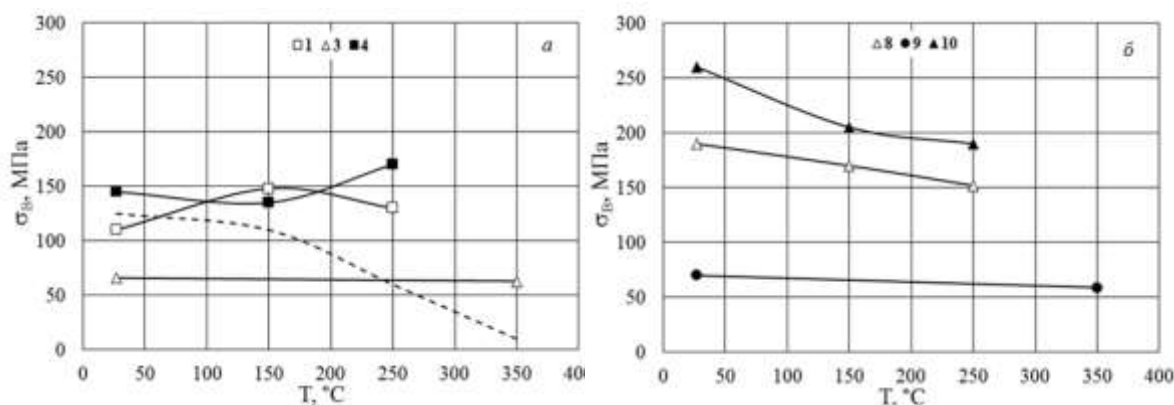


Рис. 2. Температурные зависимости пределов прочности при сжатии образцов 1, 3 и 4 р-типа проводимости (а) и образцов 8, 9 и 10 n-типа проводимости (б). Условия получения образцов приведены в табл. 1. Пунктирная кривая – литературные данные

Таким образом в исследованном интервале температур у материалов твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных при использовании метода быстрой кристаллизации расплава, не наблюдалось заметного уменьшения предела прочности образцов как р-так и n-типа проводимости (рис. 2, а, б). Это указывает на то, что данные материалы не будут разрушаться в термоэлектрических устройствах с температурой горячих спаев 250–300°C.

Так же как и в случае деформирования образцов сжатием, разрушение при изгибе хрупкое, но происходит при большей деформации, чем при сжатии ($\epsilon_{\text{в}}^{\text{изг}} = 2\%$, $\epsilon_{\text{в}}^{\text{сж}} \sim 1\%$). Величина предела прочности при изгибе для этих образцов не зависит от температуры кристаллизации расплава и составляет для образцов р-типа проводимости ~ 40 МПа, для образцов n-типа проводимости ~ 50 МПа, что в 3–5 раз меньше пределов прочности образцов, полученных при испытании на сжатие.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и подготовке данной работы научному руководителю в.н.с., к.т.н. Ивановой Л.Д., а также с.н.с., к.х.н. Петровой Л.И., н.с. Гранаткиной Ю.В., н.с. Нихезиной И.Ю., нач. производства Никулину Д.С. (были исследованы образцы, полученные в ООО «ТЕРМОИНТЕХ», Зеленоград).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00033 «Высокоэффективные наноструктурные термоэлектрические материалы, получаемые быстрой закалкой расплава в жидкость и спиннингованием расплава».

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОВЕРХНОСТНО ЛЕГИРОВАННОМ СЛОЕ ВЫСОКОХРОМИСТОЙ СТАЛИ, СФОРМИРОВАННОМ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СИСТЕМЫ ПЛЕНКА/ПОДЛОЖКА ИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Марченко Е.С.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, E-mail: 89138641814@mail.ru*

Широкое применение в ядерной отрасли нашли конструкционные материалы на основе циркониевых сплавов [1, 2]. Одним из перспективных подходов по созданию циркониевых сплавов с оптимальным сочетанием физико-механических свойств является технология поверхностного легирования, основанная на облучении системы пленка/подложка интенсивным импульсным электронным пучком [3, 4]. Сверхбыстрое нагревание, сопровождающееся плавлением и жидкофазным легированием поверхностного слоя материала вследствие гидродинамических процессов, последующее сверхбыстрое охлаждение поверхностного слоя приводят к формированию многофазного субмикро- нанокристаллического поверхностного слоя, находящегося в состоянии, далеком от равновесия [5, 6].

Целью данной работы является анализ структурных особенностей тройной Cr-Fe-Zr системы, направленный на выявление перспективных сплавов, которые могут быть сформированы при высокоскоростном поверхностном легировании стали.

Материалом исследования являлись образцы высокохромистой стали марки 12X18H10T. Процесс поверхностного легирования заключался в следующем: на поверхность подложки (сталь 12X18H10T) методом вакуумно-дуговым напыления с плазменным ассистированием и фильтрацией плазменного потока от микрокапель наносили пленку состава ZrTiCu толщиной 0,5 мкм и 1 мкм. Напыление пленок осуществляли на ионно-плазменной установке «КВИНТА» (ИСЭ СО РАН), позволяющей реализовать в едином технологическом цикле предварительный нагрев, дегазацию, ионную очистку, травление и активацию поверхности подложки плазмой дугового разряда; нанесение электродуговым плазменно-ассистированным методом одно- или многокомпонентных, моно- и многослойных пленок и покрытий различного практического применения [3, 4]. В качестве распыляемого материала использовали катод состава Zr-5 ат.% Ti-5 ат.% Cu, полученный методами порошковой металлургии. Формирование поверхностного сплава осуществляли путем плавления системы пленка/подложка интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» (ИСЭ СО РАН) [3, 4].

Результаты исследования и их обсуждение. На рис. 1 представлено изотермическое сечение тройной системы Cr-Fe-Zr [7], демонстрирующее существование в равновесных условиях протяженных областей гомогенности тройных фаз Лавеса. Фазы Лавеса на этой диаграмме представляют собой тройные соединения $\gamma\text{Zr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$, $\beta\text{Zr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ и $\alpha\text{Zr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ и обладают тремя полиморфными модификациями. Прототипом каждой из структуры служат соединения: MgCu₂ ("Strukturbericht" C15), MnZn₂ (C14) и MgNi₂ (C36).

Исследования фазового состава и дефектной субструктуры системы «пленка (Zr-Ti-Cu) / (сталь 12X18H10T) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком, осуществляли методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг, приготовленных из пластинки, вырезанной перпендикулярно поверхности облучения. В результате выполненных исследований установлено, что в поверхностном слое облученного материала толщиной ≈ 5 мкм формируется структура высокоскоростной ячеистой кристаллизации. Размеры ячеек изменяются в пределах (100-200) нм. Методами микродифракционного анализа показано, что ячейки сформированы α -фазой (твердый раствор на основе ОЦК кристаллической решетки железа). Ячейки кристаллизации разделены прослойками второй фазы. Методами темнопольного изображения установлено, что разделяющие ячейки прослойки представлены фазой Лавеса Cr₂Zr и карбидом хрома Cr₃C₂. Данный факт свидетельствует о неоднородности элементного состава поверхностного слоя стали, сформированного при плавлении системы «пленка/подложка». На

глубине более 5 мкм ячейки кристаллизации вырождаются в полосовую субструктуру. Расстояние между полосами изменяется в пределах (300-400) нм. Полосовая субструктура содержит частицы карбидов хрома Cr_7C_3 и железа Fe_3C . Определены оптимальные режимы пучково-плазменной обработки стали 12Х18Н10Т, позволяющие формировать структуры, характеризующиеся физико-механическими (микротвердость, модуль Юнга) и трибологическими (износостойкость и коэффициент трения) свойствами, превышающими соответствующие характеристики исходного материала, а именно, толщина пленки псевдосплава Zr-Ti-Cu 0.5 мкм; параметры пучка электронов: энергия ускоренных электронов 15 кэВ; плотность энергии пучка электронов 30 Дж/см²; длительность импульса 150 мкс; количество импульсов 3; превышение характеристик исходной стали: микротвердость в ≈ 1.5 раза; модуль Юнга в ≈ 1.2 раза; коэффициент трения в ≈ 3 раза; износостойкость в ≈ 2.7 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №16-43-700659 «Фундаментальные исследования закономерностей формирования наноструктурных нанофазных поверхностных слоев в сплавах на основе железа, подвергнутых обработке методами пучково-плазменных технологий»).

Выражаю благодарность научным руководителям, профессорам А.А. Клопотову и Ю.Ф. Иванову, консультантам В.В. Шугурову, Е.А. Петриковой и А.Д. Тересову.

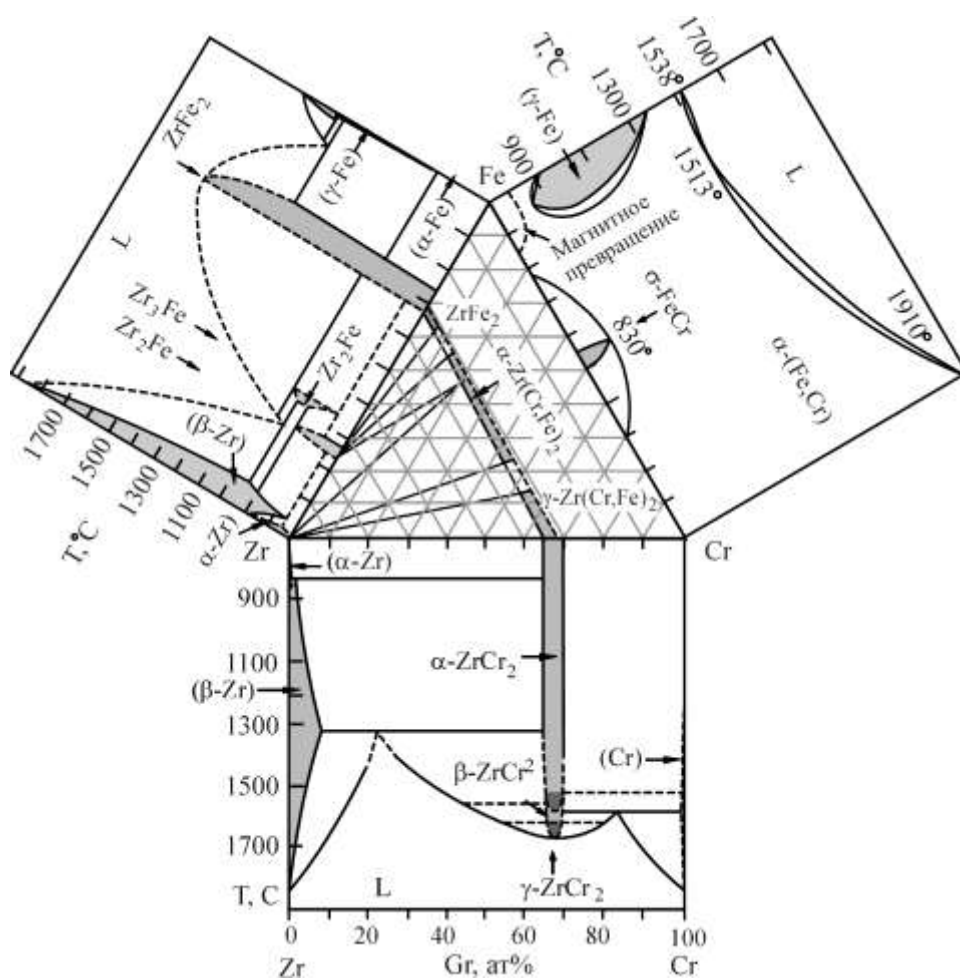


Рис. 1. Бинарные диаграммы систем Fe-Cr, Fe-Zr, Cr-Zr и изотермическое сечение тройной системы Cr-Fe-Zr при температуре 700 °C [7]

Литература

1. Дуглас Д. Металловедение циркония. - М.: Атомиздат, 1975. – 360 с.
2. Солонин М.И., Коновалов И.И. Текущие и перспективные задачи топливообеспечения ядерной энергетики // Атомная энергетика. – 2003. - Т. 95, вып. 2. - С. 113-121.
3. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / Под ред. Н.Н. Коваля, Ю.Ф. Иванова. – Томск: НТЛ, 2016. – 304 с.
4. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / Под ред. Н.Н. Коваля, Ю.Ф. Иванова. – Томск: НТЛ, 2016. – 312 с.

5. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Chapter 6 in Book “Materials surface processing by directed energy techniques”. - P.205-240. Ed. by Y. Pauleau: Elsevier. – 2006. – 763 p.

6. Клопотов В.Д., Клопотов А.А., Потекаев А.И., Гюнтер В.Э., Ясенчук Ю.Ф., Джалолов Ш.А., Марченко Е.С., Козлов Э.В. Физико-химические подходы к выбору легирующих элементов в тройных сплавах с эффектами памяти формы на основе никелида титана. ii. легирующий элемент - металлы групп VIA-VIIIA, IB и IIIB // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2011. Т. 319. № 2. С. 120-125.

7. Малахова Т.О. Исследование диаграмм состояния циркониевой части систем Zr-Fe, Zr-Cr-Fe и Zr-Cr-Cu // Сплавы для атомной энергетики. – М.: Наука, 1979. – С. 123-130.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛМАЗА МАРОК УДА ГО-СП И RUDDM

Маслов А.Л., Маркова И.Ю., Захарова Е.С., Полушин Н.И.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия

e-mail: anatmaslov@mail.ru

Данная работа посвящена исследованию морфологических особенностей двух марок нанодисперсных алмазов УДА ГО-СП (фирма Sinta) и RUDDM (фирма ООО «Реал-Дзержинск») [1]. Исследования нанодиазмов проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (на микроскопе высокого разрешения JEM – 2100 фирмы JEOL), дифрактометрии (на дифрактометре ДРОН 3М в Со_{Ка} — излучении с фокусировкой по Бреггу-Брентано, с шагом съемки 0,05 °) и методом динамического рассеяния света (на анализаторе Malvern Zetasizer ZEN 3600).

На рисунке 1 представлены фотографии нанодисперсных порошков, сделанных методом просвечивающей электронной микроскопии.

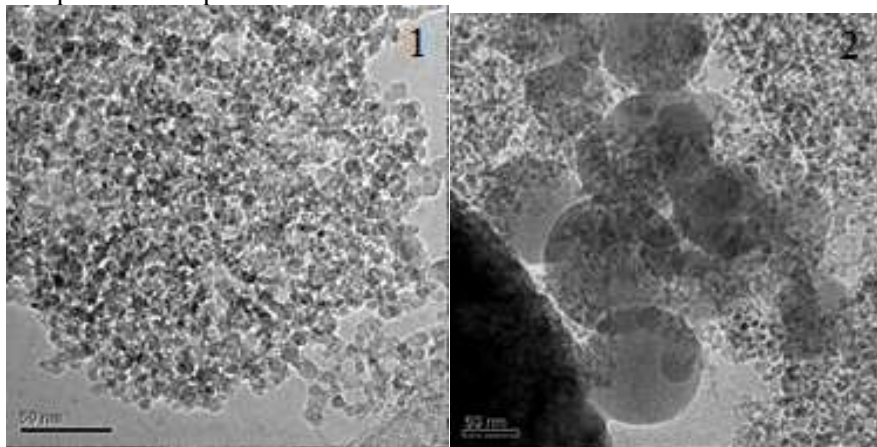


Рисунок 1 – Данные просвечивающей микроскопии исходных порошков УДА ГО-СП (1) и RUDDM (2)

Из рисунка 1 видно, что наночастицы алмаза имеют разные размеры, порошок марки УДА ГО-СП имеет размер частиц в среднем размер около 10 нм, порошок RUDDM представляет собой смесь двух фаз, а именно кристаллической, с размером частиц 5 – 8 нм, и рентгеноаморфной, с размером частиц около 100 нм [2].

Определение фракционного состава нанодиазмов методом динамического рассеяния света водной суспензии показало, что порошок марки RUDDM имеет размер 15 – 30 нм, а порошок марки УДА ГО-СП 10-20 нм. Различие экспериментальных данных по размеру частиц, полученных методами ПЭМ и ДРС, объясняется высокой агрегативной способностью нанопорошка в водной среде [3].

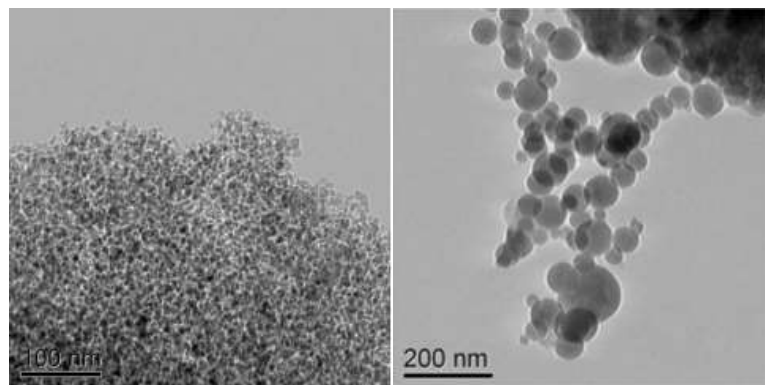


Рисунок 2 – Частицы порошка алмаза марки RUDDM с кристаллической и рентгеноаморфной структурой

Рентгеновская дифрактометрия также показала присутствие рентгеноаморфной фазы в нанопорошков алмаза, вследствие наличия гало в области 2θ 20 – 40 °. В таблице 1 представлены результаты обработки рентгеновских данных.

Таблица 1 – Параметры тонкой кристаллической структуры

	УДА ГО-СП	RUDDM
ОКР _{ср} , нм	$4,8 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,5$
a, нм	$0,3559 \pm 0,0002$	$0,3562 \pm 0,0002$
ϵ_u , %	$0,12 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$
ϵ_r , %	$0,09 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$

ПЭМ и ДРС, объясняется высокой агрегативной способностью нанопорошка в водной среде [3].

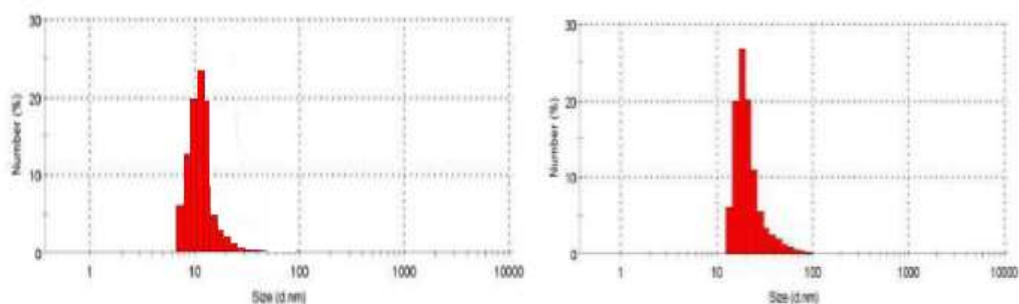


Рисунок 3 – Гистограммы распределения частиц наноалмазов в водной среде марок УДА ГО-СП и RUDDM

Список использованных источников и литературы

1. Маслов А.Л., Полушин, Н.И. Степарева Н.Н. Исследование порошка наноалмазов на просвечивающем электронном микроскопе // «УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства»: сб. материалов VII Международной конференции. – Суздаль, 2010. – С. 284-285.
2. Дисперсное упрочнение наночастицами алмазного композиционного электрохимического покрытия / Н.И. Полушин, А.Л. Маслов, В.В. Журавлёв, Н.Н. Степарева // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – №4. – С. 49-53.
3. Изучение влияния ПАВ на леагрегацию нанопорошка алмаза в процессе электрохимического осаждения никелевого покрытия/ А.Л. Маслов, Н.И. Полушин // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. материалов X Международной конференции. – Троицк, 2016. – С. 276-277.

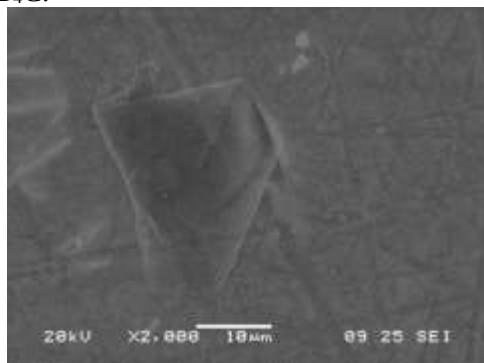
НОВЫЕ АЛЮМИНИЙ-ГРАФЕНОВЫЙ И АЛЮМИНИЙ-ГРАФИТОВЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Мурадымов Р.В.

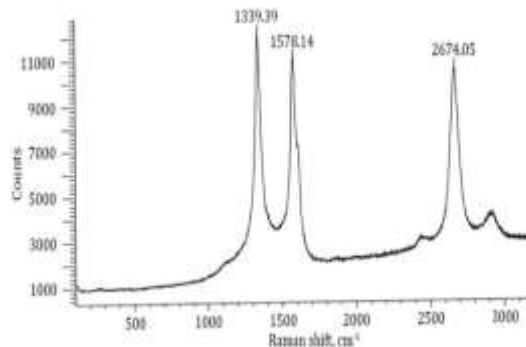
Российская Федерация, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
roman_muradimov@mail.ru

На сегодняшний день разработка принципиально новых композиционных материалов на основе алюминия является чрезвычайно актуальной. В качестве армирующих частиц в таких металломатричных композитах могут выступать различные керамические микро- и наночастицы в виде оксидов и карбидов, а так же в виде различных аллотропных модификаций углерода. В последнее время наиболее востребованными в данной области являются алюминий-графеновые металломатричные композиты (ММК). Большинство современных методов их создания являются чрезвычайно энергетически и материально затратными, т.к. предполагают получение наночастиц графена еще до основной технологической стадии.

Разработан новый, не имеющий аналогов в мировой науке и практике метод создания композитных металлических материалов на основе алюминия, содержащих до 2 мас.% модифицирующих частиц углерода в виде графеновых листов или кристаллов графита, равномерно распределенных в алюминиевой матрице. Химическое взаимодействие проводили при температурах 973-1073 К в расплаве, состоящем из галогенидов щелочных металлов: LiCl, NaCl, KCl, CsCl и CaCl₂, с небольшим содержанием фторидов: NaF или AlF₃. В качестве углеродсодержащих добавок-прекурсоров выступают различные карбиды металлов и неметаллов, такие как: WC, TiC, ZrC, Mo₂C, SiC и B₄C.

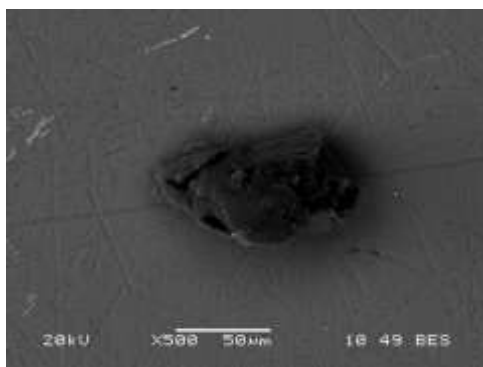


А

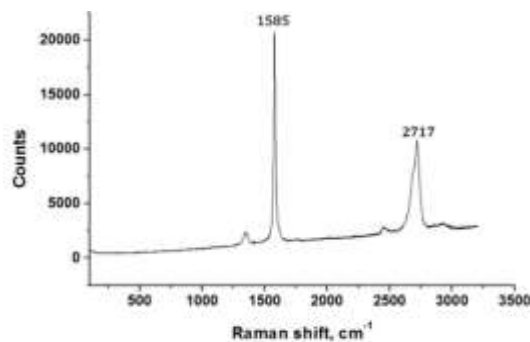


Б

Рис.1. SEM изображение поверхности алюминий-графенового ММК (а) и его КРС спектр (б)



А



Б

Рис.2. SEM изображение поверхности алюминий-графитового ММК (а) и его КРС спектр (б)

В данном случае синтез наночастиц углерода является одностадийным технологическим процессом. Он происходит непосредственно в расплавленной алюминиевой матрице без необходимости отдельной стадии синтеза и выделения углеродных наноматериалов, что уменьшает трудоемкость получения алюминиевых композитов с высоким содержанием наночастиц углерода. Получаемые таким методом алюминий-графеновые металлические композиты отличаются равномерным распределением по объему металла «чешуек» графена размером от 100 нм до 100 мкм, что приводит к высокой однородности свойств композитов.

Присутствие углерода в объеме металлической матрицы алюминия как в виде графита, так и в виде графена подтверждается данными ряда независимых друг от друга методов исследования, таких как: сканирующая электронная микроскопия (SEM), электродисперсионный анализ (EDs analysis), спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС, Raman spectroscopy), фотоэлектронной спектроскопия (ФЭС) и др. (Рис. 1,2). Микро- и наночастицы углерода были вытравлены из объема металлической матрицы алюминия и высажены на титановые подложки, после чего их снова проанализировали (Рис. 3). Их качество соответствует мировым аналогам. Была изучена коррозионная стойкость и некоторые механические свойства алюминий-углеродных металлических материалов.

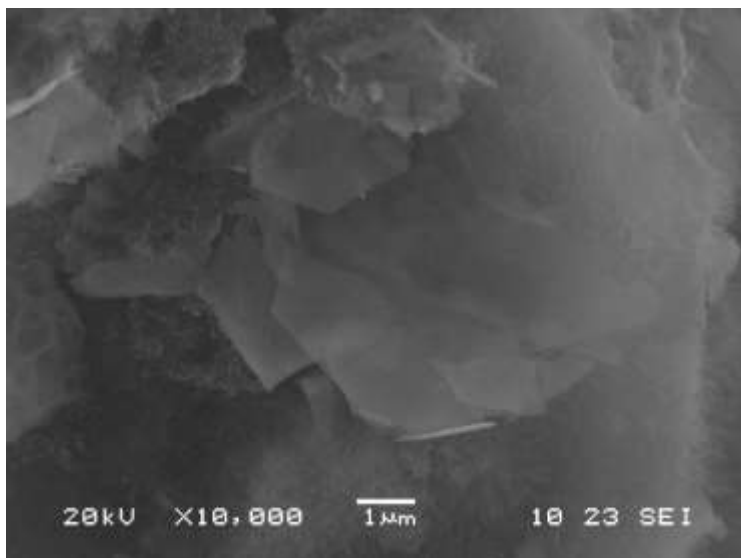


Рис.3. SEM изображение наночастиц графена, вытравленных из объема алюминий-графенового ММК

Получаемые при химическом взаимодействии компонентов солевого плава с расплавленным алюминием плотные, беспористые алюминий-графеновые металлические композитные материалы обладают повышенной твердостью, эластичностью и хорошей коррозионной стойкостью. Температура плавления алюминий-углеродных композитов практически соответствует температуре плавления исходного алюминия. Наличие отдельных, равномерно распределенных в объеме алюминия фаз графена и графита в металлической матрице алюминия подтверждено рядом независимых методов исследования. Потенциально вредный для коррозионной стойкости алюминий-углеродных композитов карбид алюминия не образуется при данных условиях эксперимента. Твердость, прочность и эластичность алюминий-графенового композита значительно превышают значения для алюминия прямо пропорционально содержанию графена в композите. Алюминий-графеновые металлические образцы при хранении их на воздухе в течение долгого времени (1.5-2 года) остаются блестящими, не покрываются оксидной пленкой. Алюминий-графеновые металлические композитные материалы затем могут быть переплавлены для литья деталей различной формы без значительной потери исходных свойств полученного композита, а также прокатаны в тонкую фольгу. Данные материалы актуальны не только для фундаментальных исследований, но и для машиностроения, авиастроения, энергетики и других отраслей прикладной науки и промышленности.

Выражение благодарности

Работа была трудоемкой и длительной, поэтому я рад выразить свою признательность моему научному руководителю Елшиной Л.А., сотруднице нашего института Корзун И.В., в целом нашему институту, директору Института машиноведения УрО РАН Смирнову С.В., а также сотруднику Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н.Ельцина Яковлеву Г.А., со значительной помощью которых эта работа была проведена.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АУСТЕНИТНОЙ АЗОТИСТОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ

Мурадян С.О.

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

В настоящее время востребованы новые специальные стали, способные превосходить традиционные по комплексу свойств, не уступая им по технологичности. В качестве наиболее экономичной основы для создания высокопрочных коррозионно-стойких сталей аустенитного класса, способных обеспечить высокое сопротивление воздействиям рабочих сред, рассматривается Fe-Cr-Ni-Mn аустенит, легированный азотом. Азот эффективно повышает уровень прочности сталей, их коррозионной стойкости, стабильности аустенита при охлаждении и пластической деформации.

В работе изучены структура, фазовый состав и механические свойства новой стали 05X21AG15H8MФ-П в различных состояниях – состояние поставки в виде кованной полосы с завода Электросталь и после дополнительных термомеханических обработок по режимам ИМЕТ РАН.

Выплавленная сталь предназначалась для изготовления деталей с повышенной твердостью (HRC 45 и выше). Для этого в ИМЕТ РАН была проведена дополнительная термомеханическая обработка полосы 45х95 с уковом от 1,21 до 1,61 (таблица 1).

Таблица 1. Степень деформации полученных в ИМЕТ РАН поковок относительно исходного слитка диаметром 250 мм.

№	Наименование	Общая степень укова
1	Металл в состоянии поставки с завода Электросталь	11,5
2	Поковки полученные по режимам ИМЕТ РАН	13 – для наибольшей 17,6 – для наименьшей

Структура стали во всех состояниях представляла собой аустенит с размером зерен от 10 до 65 мкм (см. таблицу 2).

Ниже приводится таблица 2 со сравнением теоретических данных для сталей такого типа с содержанием азота 0,7 % масс. и практических результатов полученных совместными усилиями – завода «Электросталь» и ИМЕТ РАН.

Таблица 2. Сравнительная таблица полученных механических свойств стали 05X21AG15H8MФ-П с теоретическими данными.

Параметр	Теоретические данные	Металл в состоянии поставки с завода Электросталь	Поковки полученные по режимам ИМЕТ РАН
1 Концентрация азота, %	0,7	0,7	0,7
2 Диаметр зерна, мкм	45-65	45-65	10-20
3 Расчетный предел текучести, МПа по [1]	535 - 566	535 - 566	656 - 759
4 Расчетный предел текучести, МПа по [2]	625 - 674	625 - 674	819 - 1000
5 Предел текучести, МПа	620 [по 3]	730 – 800	
6 Предел прочности, МПа	890	945 – 1022	
7 Пластичность, %	47	35 - 44	
8 Твердость полученных поковок, HRC		28 - 30	37 - 40

Анализируя данные видно, что полученные на практике результаты превосходят теоретические. Это объясняется тем, что теоретические результаты рассчитываются для заданного размера зерна в состоянии закалки на твердый раствор. В данной работе замер механических свойств проходил сразу послековки, без промежуточных отжигов для повышения характеристик прочности и твердости стали.

Ссылки:

1. Béla Leffler, Stainless steel and their properties, Outokumpu. <http://www.outokumpu.com>.
2. Uggowitzer P., Magdowski R, Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels. //ISIJ International, 1996, v.36, №7, p. 901-908
3. M. O. Speidel. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels // Mat-wiss. u. Werkstofftech. 2006, 37, No. 10, pp. 875-880

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

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Насакина Е.О.

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

Материалы с эффектом памяти формы являются наилучшими претендентами на создание медицинских имплантатов, пластично деформируемых в охлажденном состоянии до крайне компактного вида, способствующего более легкой доставке до необходимого участка организма без полостного хирургического вмешательства, и самостоятельно принимающих функциональную форму в заданных эксплуатационных условиях без дополнительного воздействия [1]. Наиболее известным материалом для медицины из этого класса является никелид титана, наделенный механическими характеристиками, подобными поведению живых тканей, что помогает ему подстраиваться под физиологические нагрузки, обеспечивая необходимые условия эксплуатации [2–5]. Но помимо положительных механических характеристик этот сплав наделен и рядом недостатков: трудностью обработки при производстве изделий, высоким содержанием токсичного элемента, спорным уровнем биосовместимости и коррозионной стойкости [6–7].

В современном мире эффективным способом повышения эксплуатационных характеристик и устранения недостатков классических материалов является формирование на их основе композиционных материалов [8–17]. Данная работа посвящена долгосрочному исследованию коррозионной стойкости металлических слоистых композитов на основе наноструктурного никелида титана с поверхностными слоями из тантала или титана в средах, моделирующих физиологические, в статических условиях.

Были использованы нейтральный 0,9 масс. % раствор хлорида натрия, искусственные плазма и слюна и 4 стандартных буферных раствора для воспроизведения на заданном уровне кислых (рН 1,68 – 4,01) и щелочной (рН 9,18) сред [18–19]. Исследовались 6 видов образцов: 1 – TiNi в исходном состоянии, 2 – TiNi после отжига, 3 – TiNi после шлифовки, 4 – TiNi после шлифовки и отжига, 5 – TiNi-4 с поверхностным Ta слоем (Ta-TiNi), 6 – TiNi-4 с поверхностным Ti слоем (Ti-TiNi). Анализ проб растворов проводился с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для прямого одновременного определения концентрации титана, никеля и тантала каждые 15 дней, не считая первого отбора на восьмой день.

Морфологию и послойный элементный состав поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, и Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30°.

Отмечена высокая коррозионная стойкость всех образцов. Не обнаружено коррозии в щелочной среде, искусственной плазме и слюне, а также композитов и образцов после шлифовки (в т.ч. с последующим отжигом) в растворах с кислотностью 3,56–6,31 за 2 года исследования.

Наибольшая концентрация металлов наблюдается в самом кислом растворе, меньшая в физрастворе. Концентрация металлов в растворе со временем возрастает, но наблюдается значительное затормаживание выхода металлических ионов в среду со временем.

Отжиг, следующий за шлифовкой, повышает стойкость материала на начальном периоде исследований, но при длительных испытаниях уступает механической обработке поверхности.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову и к.т.н. М.А. Севостьянову.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 15-33-70006 «мол_а_мос» и № 14-29-10208 «офи_м».

Литература

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
2. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
3. Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A. Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian metallurgy (Metally). 2011. Т. 2011. № 5. С. 437-448.
4. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37
5. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
7. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.
8. Умнов П.П., Куракова Н.В., Молоканов В.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Влияние технологических факторов на качество поверхности проволоки - композита с аморфным металлическим покрытием // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 12. С. 38-42.
9. Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Куракова Н.В. Особенности деформации и разрушения композиционного материала на основе высокопрочной мартенситно-стареющей стали с быстрозакаленным поверхностным слоем из сплава CO69FE4CR4SI12B11 // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 3. С. 28-35.
10. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.
11. М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биodeградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197.
12. Stolin A.M., Bazhin P.M. Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) // Theor. Found. Chem. En+. 2014. V. 48. №. 6. P. 751–763.
13. Bazhin P.M., Stolin A.M., Alymov M.I. Preparation of Nanostructured Composite Ceramic Materials and Products under Conditions of a Combination of Combustion and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) // Nanotechnologies in Russia. 2014. V. 9, № 11–12. P. 583–600.
14. Бажин П.М., Столин А.М., Титов Н.В. Композиционные защитные покрытия на основе TiC-W2C-Co, полученные электродуговой наплавкой СВС-электродами на деталях сельскохозяйственной техники // Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. №4. С.2–9.
15. Бажин П.М., Столин П.А., Столин А.М., Аверичев А.О. Особенности микроструктуры наплавленного слоя, полученного СВС-электродами на основе Ti-Al-C // Упрочняющ. технологии и покрытия. 2016. №1. С.20–24.
16. Krivoschapkin P.V., Mikhaylov V.I., Krivoschapkina E.F., Zaikovskii V.I., Melgunov M.S., Stalugin V.V. Mesoporous Fe-alumina films prepared via sol–gel route // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. № 204. P. 276–281.
17. Kononova S.V., Romashkova K.A., Kruchinina E.V., Gusarov V.V., Potokin I.L., Korytkova E.N., Maslennikova T.P. Polymer-inorganic nanocomposites based on aromatic polyamidoimides effective in the processes of liquids separation // Rus. J. Gen. Chem+. 2010. V. 80. № 6. P. 1136–1142.

18.Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.

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

МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИТРИДА ТИТАНА В СВАРОЧНОЙ ВАННЕ НА ОСНОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

Панкратов А.С.

Россия, ФГАУ «НУЦСК при МГТУ им. Н.Э. Баумана», aspankratov@bmstu.ru

Одним из перспективных способов воздействия на металл шва при сварке с целью улучшения эксплуатационных свойств является его модифицирование. В последнее время появился ряд работ, показывающих перспективность применения наноразмерных частиц тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, оксидов и т.д.) для измельчения металла шва и повышения значений его ударной вязкости [1].

При введении наноразмерных частиц в сварочную ванну они претерпевают нагрев, вследствие чего могут диссоциировать и вступать в химическое взаимодействие с элементами, находящимися в расплаве, что, в конечном итоге, может привести к ухудшению свойств сварных соединений.

Возможность протекания химических реакций в расплаве сварочной ванны в присутствии наноразмерных частиц оценивали с помощью моделирование поведения вещества, из которого состоят наноразмерные частицы, в сварочной ванне на основании термодинамического расчета фазовых и химических равновесий. Для моделирования поведения в сварочной ванне вещества, из которого состоят наноразмерные частицы, применяли программный комплекс «Тетра» (МГТУ им. Н.Э. Баумана). Программный комплекс «Тетра» позволяет на основании термодинамического расчета фазовых и химических равновесий определить направление и степень протекания химических реакций в зависимости от температуры и состава расплава сварочной ванны.

Расчеты равновесных составов проводились для изобарно-изотермических условий в диапазоне температур 1500 – 6000 К [2] при общем давлении 0.1 МПа. Химический состав расплава сварочной ванны определяется составом основного и наплавленного металлов. При сварке низкоуглеродистых низколегированных сталей состав расплава сварочной ванны можно принять в следующем диапазоне: углерод 0,08..0,2 масс. %, кремний 0,5..1,0 масс. %, марганец 0,5..2,0 масс.%, железо - остальное. Кроме того, учитывалось присутствие никеля (0,5..1.5 масс.%), частицы которого могут служить транспортирующими для наноразмерных тугоплавких частиц [3]. В качестве наноразмерных частиц были рассмотрены частицы нитрида титана.

Моделирование показало, что при попадании частиц в высокотемпературную область сварочной ванны (в «головную» часть и особенно при прохождении через дуговой промежуток) следует ожидать протекание химических реакций с выделением титана и азота, которые, в свою очередь, взаимодействуют с другими химическими элементами, входящими в состав сварочной ванны. Например, титан может образовывать оксиды титана, силициды титана и др., а азот может выделяться в виде газовой фазы. Лишь при введении в ограниченный участок «хвостовой» части сварочной ванны, находящийся вблизи фронта кристаллизации, возможно обеспечение сохранения соединения нитрида титана.

При проведении моделирования поведения в расплаве сварочной ванны вещества, из которого состоят наноразмерные частицы, был принят ряд допущений, поэтому адекватность модели должна быть верифицирована в результате экспериментальных исследований. Однако вести непосредственное наблюдение за химическим взаимодействием наноразмерных частиц при экспериментальных исследованиях не представляется возможным, поэтому оценку адекватности модели осуществляли по косвенным признакам: появление пор в металле шва из-за выделения азота, перераспределение количества кремния и титана в металле шва и др.

В ходе экспериментальных исследований наноразмерные частицы нитрида титана вводились в различные зоны сварочной ванны: «хвостовую», «головную», а также через электродную проволоку при сварке под флюсом. Количество введенных частиц нитрида титана составило от 0,03 до 0,2 масс.%. Для оценки непосредственного влияния наноразмерных частиц нитрида титана по всем трем схемам проводили сварку образцов с аналогичным присадочным материалом при отсутствии наноразмерных частиц.

Экспериментальные исследования показали, что при введении нитрида титана в «головную» часть сварочной ванны наблюдается интенсивное появление пор. При введении максимального опробованного количества наноразмерных частиц поры формируют газовые каналы, выходящие на поверхность сварного шва. Также введение нитрида титана приводит к взаимодействию кремния с титаном и кислородом с образованием шлаковых включений.

При введении наноразмерных частиц нитрида титана в «хвостовую» часть сварочной ванны также наблюдается порообразование. Однако размер и количество пор существенно меньше (поры носят единичный характер). Также введение нитрида титана в «хвостовую» часть сварочной ванны приводит к сохранению кремния в металле шва.

При введении нитрида титана при помощи электродной проволоки поры в металле шва отсутствуют. При этом введение наноразмерных частиц не оказывает влияния на количество кремния в наплавленном металле. Это свидетельствует об интенсивной диссоциации частиц в дуговом промежутке.

Список использованной литературы

1.Современные представления о модифицировании наплавленного металла наноразмерными частицами (обзор) / Н.В. Коберник [и др.]// Сварка и диагностика. – 2015. - № 5, - С. 11 – 16.

2.Сварочные материалы для дуговой сварки: Справочное пособие: В 2-х т. Т. 1. Защитные газы и сварочные флюсы/ Б.П. Конищев, С.А. Курланов, Н.Н. Потапов и др.; Под общ. ред. Н.Н. Потапова. – М.: Машиностроение, 1989. 544 с.

4.Взаимодействие наноразмерных частиц Al_2O_3 и TiN с ПАВ в расплаве на основе никеля/ С.Н. Анучкин [и др.]// Физика и химия обработки материалов. - 2009. - № 6. - С. 78–85.

Выражение благодарности: Автор выражает благодарность своему научному руководителю, доценту кафедры «Технологии сварки и диагностики» МГТУ им. Н.Э. Баумана, к.т.н. Н.В. Кобернику.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФОРМЫ «АНОМАЛЬНО» ПЛАСТИЧНОЙ ПРОВОЛОКИ СПЛАВА Ti-Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Постников И.А.

*Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
postnikov.ivan@rambler.ru*

Целью работы является выяснение причины и устранение «аномальной» пластичности проволоки сплава Ti-Ni с эффектом памяти формы, используемой для изготовления термочувствительных элементов (ТЧЭ). Проволока в результате «транспортных» испытаний прогибалась и термозапорный газовый клапан срабатывал при комнатной температуре (когда это не требуется).

Исследовали влияние разных режимов деформации волочением и отжигов на фазовый состав при комнатной температуре и при температуре 150°C, параметры решетки В19'-мартенсита, механические свойства, температурные и деформационные параметры восстановления формы проволоки сплава Ti-50,1 ат.%Ni.

Установлено, что «аномальная пластичность» Ti-Ni проволоки при комнатной температуре обусловлена низким «фазовым» пределом текучести (90-100 МПа), что объясняется размягчением кристаллической решетки В2-аустенита из-за протекания фазового перехода в промежуточную R-фазу в непосредственной близости к комнатной температуре.

Для смещения температуры фазового перехода в область более низких температур с помощью термомеханической обработки было проведено повторное волочение с небольшой степенью деформации ($\epsilon \approx 10\%$) при пониженных температурах (450, 550°C по сравнению с традиционным

теплым волочением при 650°C). Функциональные свойства регулировали с помощью последеформационного отжига (350, 400, 700°C).

Использованные режимы позволили получить температурный интервал восстановления формы 70-100°C при высоких значениях полностью обратимой деформации ($\approx 10\%$), однако повысить значение «фазового» предела текучести, который и обуславливает возможность деформации при низких напряжениях, не удалось. Рентгенофазовый анализ показал наличие большого количества R-фазы при комнатной температуре в образцах после использованных режимов обработки и в рекристаллизованном состоянии (отжиг при 700°C), что указывает на отклонение химического состава сплава от околоэквиатомного в сторону большего содержания никеля ($\geq 50,2$ ат.%). Повторный анализ химического состава проволоки методом растворения подтвердил отклонение химического состава от предоставленного производителем ТЧЭ в сертификате (50,4-50,7 ат.% Ni, а не 50,1 ат.% Ni). В сплавах с таким содержанием никеля при температуре 350-500°C происходят процессы старения с выделением фазы Ti_3Ni_4 , а мартенситное превращение протекает в 2 стадии через промежуточную R-фазу.

Таким образом, «аномальная» пластичность проволоки не может быть исправлена путем дополнительной деформации и термообработки и проволока данного состава не может быть использована для изготовления ТЧЭ.

Автор выражает благодарность научным руководителям: проф., д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкину, в.н.с., к.т.н. И.Ю. Хмелевской., с.н.с. к.ф.-м.н. А.В. Коротицкому
УДК 544.032.4

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВИСМУТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ОБРАБОТКИ 473 К

Прыкина А.А

*ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»,
E-mail: number.i330@gmail.com*

В работе методом оптической спектроскопии исследованы превращения в наноразмерных пленках висмута в зависимости от толщины ($d = 32, 80, 113, 154$ нм) при температуре тепловой обработки 473 К. Получены спектры поглощения и отражения исследуемых пленок висмута до и после термического воздействия. Установлено, что в зависимости от первоначальной толщины пленок висмута и температуры термообработки кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, кубического и логарифмического законов.

Ключевые слова: наноразмерные пленки висмута, термообработка, оптические свойства, кинетические зависимости.

В настоящее время для различных областей науки представляет интерес получение наноразмерных пленок различных материалов, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных факторов в наноразмерных слоях. Это обусловлено уникальностью свойств данных объектов по сравнению с объектами в массивном состоянии [1]. Среди неорганических материалов особое место занимает висмут. Висмут обладает рядом положительных свойств: пластичность, сравнительно низкая температура плавления (544 К) и высокая температура кипения (1833 К), значительная способность к растворению урана, невысокая агрессивность к конструкционным материалам, химическая стойкость, наименьшая токсичность из всех тяжелых металлов, благодаря которым широко применяется во многих областях науки, техники, промышленности [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме (2×10^{-3} Па) путем нанесения тонких (32–154 нм) пленок висмута на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост “ВУП_5М”. Подложками служили стекла от фотопластинок. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (473 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение $\tau = 0,33\text{--}300$ мин в сушильном шкафу “Memmert BE 300”. Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли методом оптической спектроскопии [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок висмута разной толщины до (рис. 1) и после термической обработки ($T = 473\text{K}$) (рис. 2) установлено, что спектры поглощения и отражения пленок висмута до термообработки существенно зависят от их толщины.

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок висмута с кислородом окружающей среды были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$).

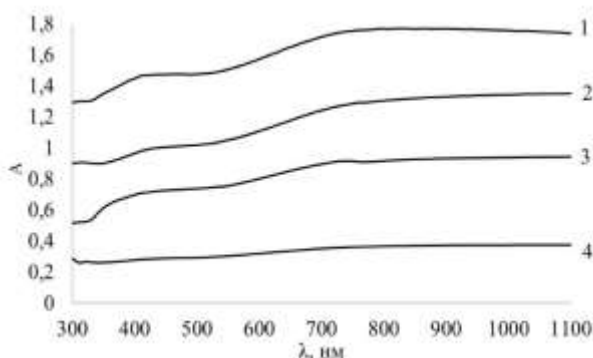


Рис. 1. Спектры поглощения пленки висмута толщиной: 1 – 154, 2 – 113, 3 – 80, 32 нм.

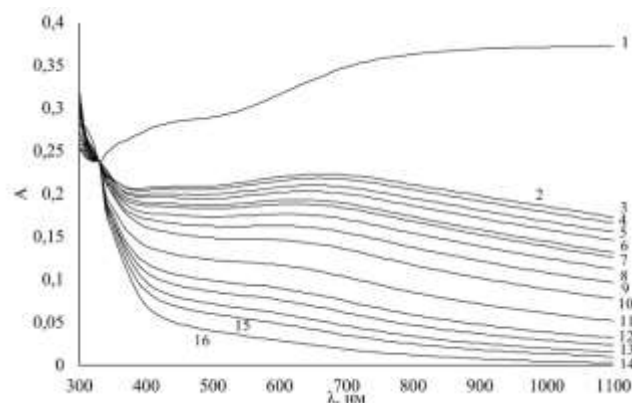


Рис. 2. Спектры поглощения пленки висмута толщиной $d=32$ нм до (1) и после термической обработки при 473 К: 2 – 0,3 мин, 3 – 1 мин, 4 – 2 мин, 5 – 3 мин, 6 – 4 мин, 7 – 5 мин, 8 – 7 мин, 9 – 9 мин, 10 – 11,5 мин, 11 – 15 мин, 12 – 19 мин, 13 – 24 мин, 14 – 30,5 мин, 15 – 39 мин, 16 – 63

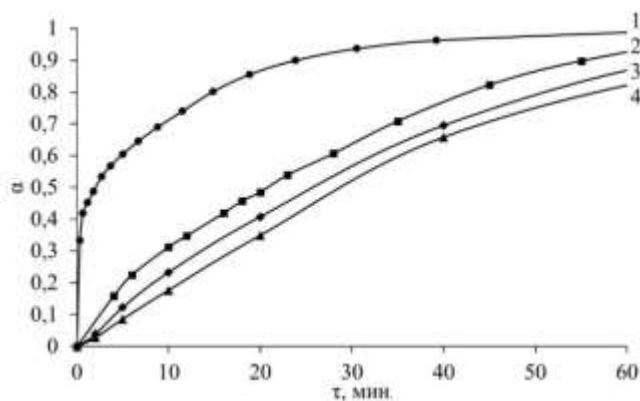


Рис.3. Зависимости степени превращения от толщины пленок висмута при 473 К: 1 – 32, 2 – 80, 3 – 113, 4 – 154 нм

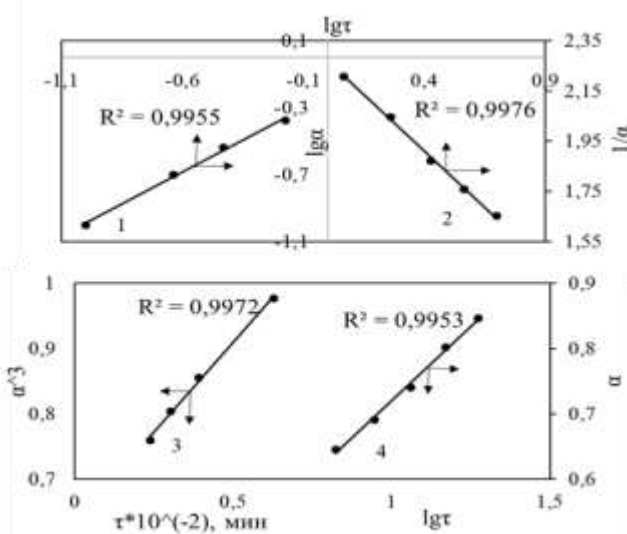


Рис. 4. Кинетические кривые термического превращения пленок висмута толщиной $d=32$ нм при 473 К: 1 – линейный закон, 2 – обратный логарифмический закон, 3 – кубический закон, 4 – логарифмический

Степень термического превращения пленок висмута зависит от первоначальной толщины и времени термической обработки. На рис. 3 приведены кинетические кривые степени превращения пленок висмута разной толщины при температуре 473 К. Кинетические кривые степени термического превращения пленок висмута условно можно разбить на несколько участков (рис. 4): линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K/\alpha = B - \lg\tau$), кубический ($\alpha^3 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K\lg(B\tau + 1)$), где K – константа скорости формирования оксида висмута (III), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия.

Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок висмута. По мере увеличения толщины пленок висмута наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Линейный участок на кинетических присутствует только в самом начале (рис. 4, кривая 1). Обратный логарифмический участок на кинетических кривых проявляется при термической обработке пленок висмута (рис. 4, кривая 2). По мере увеличения времени термической обработки пленок висмута разной толщины кинетические кривые удовлетворительно описываются в рамках кубического (рис. 4, кривая 3) и логарифмического (рис. 4, кривая 4) законов.

Выражаю благодарность доктору химических наук, профессору Суrowому Эдуарду Павловичу за постановку задачи и руководство работой, кандидату химических наук, ведущему инженеру Бину Сергею Викторовичу за обсуждения и консультации.

Список литературы

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 414 с.

2. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. 360 с.

3. Surovoi E.P., Bugerko L.N., Surovaja V.E., Bin S.V. Kinetic Regularities of Thermal Transformations in Nanosize Bismuth Films // Journal of Physical Chemistry A. 2012. Vol. 86(4). P. 621-627.

DOI: 10.1134/S0036024412040231

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ УПРУГИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

Русинов П.О.

Россия, Кубанский государственный технологический университет, ruspiter5@mail.ru

Высокоскоростное газопламенное напыление осуществлялась на модернизированной универсальной установке GLC-720, в защитной среде (аргон). В результате отработки технологического процесса и статистической обработки технологических параметров установлены оптимальные режимы высокоскоростного газопламенного напыления механически активированных порошков из материалов с эффектом памяти формы TiNiHf: расход пропана 60-85 л/мин, кислорода 120-160 л/мин, расход порошка 190-210 г/мин, транспортирующего газа (аргон) 40-50 л/мин, угол напыления 70°, скорость перемещения горелки 0,2-0,3 м/мин, скорость вращения покрываемой детали 500 об/мин, дистанция напыления 300 мм.

Поверхностный слой TiNiHf поэтапно подвергали полному термомеханическому циклу обработки, включающему механическую, термическую и комбинированную термомеханическую обработки.

После напыления и механической обработки в размер, проводился вакуумный отжиг образцов: сталь+TiNiHf при $T=1073\text{K}$ в течение 1 ч. Для придания поверхностному слою необходимых функционально-механических свойств его подвергали термомеханической обработке методом поверхностного пластического деформирования в защитной атмосфере. Обкатку роликами цилиндрических образцов из стали 45 с TiNiHf покрытием проводили, при следующих параметрах: контактная нагрузка (на каждый ролик) $P=5\div 6\text{ кН}$, диаметр ролика $d_1 - \varnothing 50\text{ мм}$, ширина ролика $b_1 - 8\text{ мм}$, скорость обкатки $v=94\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$, продольная подача – $S=0,08\text{ мм/об}$. Контроль термомеханического возврата образцов, подвергнутых комбинированной обработке в термомеханическом цикле производился после нагрева до температур обратного мартенситного превращения.

В результате высокоскоростного газопламенного напыления механически активированных порошков образуется наноразмерное покрытие (размер зерна 80-120 нм) с минимальным содержанием пор, пор менее 1%, увеличивается прочность сцепления покрытия с основой (110-120 МПа).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при комнатной температуре исходное фазовое состояние слоя TiNiHf после высокоскоростного газопламенного напыления механически активированного порошка представляет собой аустенитные B2-фазы с кубической решеткой, мартенситные фазы B19' с моноклинной решеткой, интерметаллидные фазы Ti_2Ni с кубической

решеткой, поликристаллическая фаза Hf_2Ni , а также наблюдается небольшое количество оксида титана (TiO) и HfO_2 менее 3%.

Структура напыленного слоя TiNiHf имеет крайне слабую травимость обычными реактивами, что во многом объясняется сильным измельчением зерна в результате высокоскоростного нагрева, быстрого охлаждения, и значительной деформации (рис. 1), что обеспечивает особые структурные эффекты. В связи с характерными особенностями высокоскоростного газопламенного напыления механически активированного порошка (высокая скорость охлаждения и быстрая закалка покрытия) при напылении в поперечном разрезе слоя TiNiHf отсутствуют четко выраженные столбчатые дендриты, структура может быть охарактеризована как нанокристаллическая. Микротвердость TiNiHf -слоя колеблется в пределах $H_{\mu}=9,7\div12,6$ ГПа.

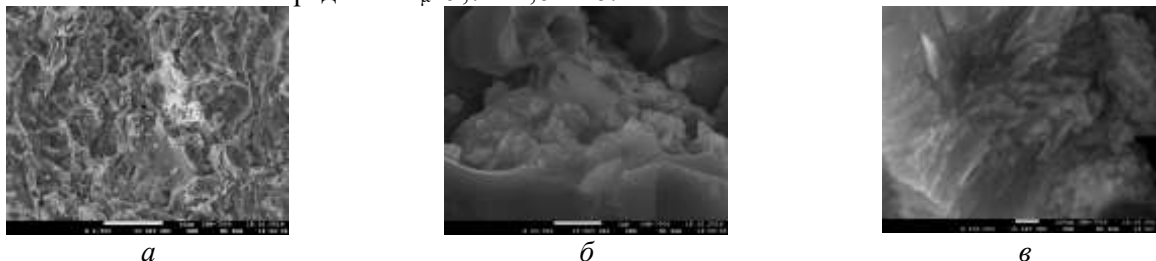


Рис. 1. Наноструктурированное TiNiHf покрытие, полученное высокоскоростным газопламенным напылением механически активированного порошка: $\times 2500$ – а); $\times 20000$ – б); $\times 100000$ – в)

В процессе механической активации частицы порошка подвергаются интенсивной пластической деформации, что приводит к повышению температуры и образованию многочисленных дефектов, которые и являются центрами образования нанозерен. После каждого соприкосновения с рабочим телом частица порошка резко охлаждается до температур, близких к комнатным. При последующих соприкосновениях с рабочим телом происходит дальнейшее формирование нанозерен.

Формирование нанозерен будет происходить до тех пор, пока либо вся частица не приобретет нанокристаллическую структуру, либо нанозерна не достигнут критического размера, при котором дальнейшее пластическое деформирование невозможно. Учитывая, что обрабатываемые сплавы с эффектом памяти формы являются интенсивно упрочняющимися, резкое их охлаждение в жидкой среде приводит к повышению хрупкости и дальнейшему измельчению.

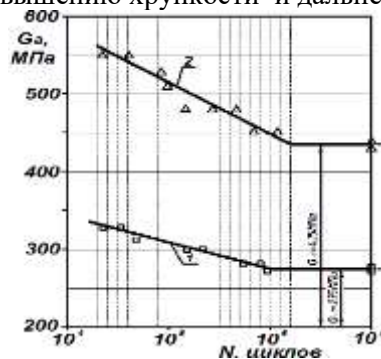


Рис.2. Кривые многоциклового усталости стали 45: без покрытия (1), после поверхностного модифицирования сплавом с эффектом памяти формы TiNiHf (2)

После проведения пластического деформирования слоя TiNiHf наблюдается высокая плотность дефектов кристаллического строения аустенитной В2-фазы с формированием мелкозернистого аустенита, что приводит к повышению микротвердости (частично снимаемой отжигом) и циклической долговечности всех исследуемых образцов. Наши исследования показали, что при полном цикле обработки, включающем высокоскоростное газопламенное напыление механически активированного порошка TiNiHf , поверхностно-пластическое деформирование, отжиг, приводит к формированию однородной нанокристаллической структуры, повышению долговечности и функционально-механических возможностей сплавов с эффектом памяти формы. Такая тренировка слоя TiNiHf в несколько приемов дает сочетание повышенной твердости и сопротивления усталости при нагружении со стабильными функциональными характеристиками.

Как показали испытания образцов (сталь 45 + TiNiHf) на многоцикловую усталость при изгибе с вращением, наблюдается повышение долговечности (рис.2). Предел выносливости (σ_{-1}) стали 45 без

покрытия составил 275 МПа, а после поверхностного модифицирования сплавом с эффектом памяти формы TiNiHf – 435 МПа (увеличился на 36,8%).

Повышение долговечности образцов с наноструктурированным поверхностным слоем TiNiHf объясняется как особенностями разрушения наноструктурированных материалов, заключающимися в торможении разрушения на границах зерен, препятствии ветвлению и движению трещин вследствие упрочнения границ, так и псевдоупругостью поверхностного слоя TiNiHf, присущей материалам с эффектом памяти формы. Накопленная поверхностным слоем деформация способна восстанавливаться в процессе циклической разгрузки и, таким образом, не накапливаться в материале, что повышает его долговечность.

В результате проведенных исследований установлено, что комплексный метод формирования поверхностно-модифицированных слоев из материалов с эффектом памяти формы, включающий высокоскоростное газопламенное напыление механоактивированных порошков на основе TiNiHf в защитной атмосфере, последующую термическую и термомеханическую обработку позволил сформировать в поверхностных слоях наноразмерное состояние, обладающее повышенным уровнем функциональных, механических и эксплуатационных свойств; показано, что предварительная механоактивация порошка TiNiHf позволила снизить пористость покрытий (пор менее 1%) и обеспечить прочность сцепления покрытия с основой (110-120 МПа).

Экспериментально установлено, что после высокоскоростного газопламенного напыления механически активированного порошка с эффектом памяти формы на основе TiNiHf циклическая долговечность в условиях многоциклового усталости увеличивается на ~37%.

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному консультанту г.н.с., профессору Бледновой Ж.М.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-5445.2016.8.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗВИТИЯ ПОВРЕЖДЕННОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО КРИТЕРИЯ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ И ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Солдатенков А.П.

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

Процесс разрушения материалов при всех типах нагружения начинается с локализации пластической деформации вблизи структурных неоднородностей и концентраторов напряжения, приводя к образованию зоны пластической деформации, накоплению в ней дефектов и последующему формированию макротрещины. Благодаря развитию подходов механики разрушения закономерности распространения макротрещины удовлетворительно описываются при различных условиях нагружения. Однако процесс накопления дефектов в зоне локализации деформации остается недостаточно изученными, несмотря на важность и необходимость таких исследований для обеспечения безопасности эксплуатации конструкций и деталей машин.

Существенный вклад в изучение закономерностей процесса накопления микротрещин внесли исследователи школы С.Н. Журкова, получившие [1, 2] прямые экспериментальные оценки кинетики накопления повреждений в полимерах. Ими были оценены концентрация, размер и форма несплошностей, образующихся при нагружении образцов из аморфных и кристаллических полимеров. Кроме того, было обнаружено, что при достижении предельной концентрации средний размер микротрещин становился соизмеримым с расстоянием между ними, а поля напряжений, создаваемые этими трещинками, перекрывались, что способствовало их слиянию. Эти исследования привели к установлению важного концентрационного параметра k , характеризующего процесс накопления повреждений и определяемого по формуле: $k = 1 / (l_{cp} \cdot (n)^{1/2})$, где l_{cp} – средняя длина микротрещин, n – их плотность. Согласно концентрационному критерию развитие поврежденности в материале можно разделить на два процесса: накопление дефектов (при $k > 3$) или их слияние (при $k < 3$). При достижении высокой плотности микротрещин их уже нельзя рассматривать как отдельные и независимые друг от друга, а расстояние между ближайшими микротрещинами становится сравнимым с их длиной.

В настоящей работе приведены результаты оценки характеристик поврежденности и k -параметра концентрационного критерия по данным накопления повреждений в малоуглеродистой стали 20 на различных стадиях статического и циклического нагружения. Для этого с помощью оптического микроскопа, снабженного цифровым фотоаппаратом, были исследованы картины поврежденности, наблюдаемые на боковой поверхности образцов. По полученным снимкам на различных стадиях нагружения определяли длины и количество микротрещин, относительную площадь, занятую микротрещинами, параметр k концентрационного критерия. Кумулятивные распределения числа микротрещин от длины в координатах «накопленное число микротрещин (ΣN_c) длиной, превышающей заданную, от длины (l)» описывали либо степенным ($\Sigma N_c = \text{Const} \cdot l^{-b}$), либо экспоненциальным ($\Sigma N_c = \text{Const} \cdot \exp(-c \cdot l)$) соотношениями, в которых изменения показателей b и c характеризуют процесс развития поврежденности материала.

Установлено, что:

значения параметра k концентрационного критерия связаны степенной зависимостью с относительной площадью, занятой микротрещинами;

с увеличением деформации при статическом нагружении и относительной долговечности при циклическом нагружении происходит снижение концентрационного параметра;

снижение k -параметра сопровождается уменьшением показателей кумулятивных распределений числа микротрещин по длине.

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

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

Литература:

[1] Журков С.Н., Куксенко В.С., Слуцкер А.И. Образование субмикроскопических трещин в полимерах под нагрузкой // Физика твердого тела. 1969. Т. 11. № 1. С. 296.

[2] Журков С.Н., Журков С.Н., Куксенко В.С., Слуцкер А.И. Микромеханика разрушения полимеров // Проблемы прочности. 1971. № 2. С. 45.

ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК FeZrN ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

Теджетов В.А.

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

Высокоиндукционные магнитомягкие нанокристаллические плёнки на основе Fe являются перспективными материалами для создания миниатюрных высокочувствительных датчиков слабых магнитных полей широкого спектра применения. Основными требованиями к таким материалам являются высокая индукция насыщения (B_s), низкая коэрцитивная сила (H_c), высокая механическая твёрдость и износостойкость, а также термическая стабильность. Для получения требуемых свойств в пленках формируется нанокристаллическая структура, представляющая собой фазу на основе ОЦК α -Fe, обладающей одним из наиболее высоких значений B_s , дисперсно упрочненную, высокотвердыми, термодинамически стабильными фазами MeX(бориды, оксиды, нитриды металлов IVb группы периодической системы).

Для получения пленок FeZrN с указанными свойствами в работе использовался метод магнетронного DC распыления мозаичной мишени FeZr на стеклянные подложки. Мишень представляла собой Fe диск диаметром, с равномерно расположенными в зоне эрозии чипами Zr. Для введения азота в пленки, напыления производились в газовой атмосфере $\text{Ar}+\text{N}_2$ с различным объемным соотношением N_2/Ar (от 5 до 25%, табл. 1). Все полученные пленки были отожжены в вакууме ($p=2\div3\cdot10^{-6}$ мм.рт.ст.) при температурах 300, 500 и 600°C для исследования термической стабильности фазового состава и возможности его модификации.

Химический анализ пленок, выполнялся методом Оже, с послойным травлением до подложки и шагом по глубине 20 нм. Фазовый анализ и анализ тонкой структуры пленок (размер зерна, микродеформация в зерне) осуществлялся методом рентгеновской дифракции в геометрии Брэгга-Бретано с применением полнопрофильного метода Ритвелда.

По результатам химического анализа (табл. 1), в исследованных пленках присутствуют Fe, Zr, N, O. Из профилей распределения, полученных из послойного Оже-анализа следует, что компоненты распределены по глубине достаточно равномерно, а толщина напыленных пленок

составляет от 0,4 до 1,2 мкм. При увеличении содержания N₂ в рабочей газовой смеси (от 5 до 25 об.%) количество N₂ в плёнках возрастает (с 14 до 32 ат.%).

Рентгеновские исследования показали, что в пленках в исходном состоянии формируется либо ОЦК фаза, представляющая собой твердый раствор Zr и N в α -Fe, либо рентгеноаморфная фаза, обогащенная Fe. В пленках I и II, полученных при 5 и 13% N₂ в газовой среде формируются нанокристаллическая фаза ОЦК α -Fe(Zr,N), с размером зерна 7 и 4 нм и периодом решетки 2,898 и 2,913 Å, соответственно, а в пленках III и IV, полученных при 17 и 25% N₂ обладают рентгеноаморфной структурой (табл. 1). Это свидетельствует о том, что при формировании структуры плёнок, полученных при напылении, по мере увеличения концентрации азота происходит переход от процессов обогащения ОЦК твердого раствора азотом и усиления дисперсности этой фазы, к аморфизации структуры пленок.

Отжиг нанокристаллических пленок I и II приводит к обеднению ОЦК твердого раствора легирующими элементами, о чём свидетельствует уменьшение периода решетки с 2,898 до 2,874 Å (пленки I) и с 2,913 до 2,866 Å (пленки II), и к небольшому увеличению размера зерна ОЦК фазы с 6,9 до 11,8 нм (пленки I) и с 4,0 до 7,8 нм (пленки II, табл. 1). При температуре отжига 600°C образуются фазы Fe₄N и ZrO₂ с ГЦК структурой в количестве менее 10 об.%. Анализ тонкой структуры этих фаз затруднён в связи с малым количеством соответствующих им дифракционных максимумов и их низкой интенсивностью.

Пленка (%N ₂ в газ, атм.)	Хим. состав, ат.%	Тотжиг, °C	Фазовый состав [об. %]	Параметры фаз		
				a/c, Å	D, нм	<ε>, %
I (5)	Fe _{72,5} Zr _{9,5} N _{13,8} O _{3,4}	Исх.	ОЦК α -Fe(Zr,N) [~100]	2,898	6,9	0,257
		300	ОЦК α -Fe(Zr,N) [~100]	2,882	7,6	0,177
		500	ОЦК α -Fe(Zr,N) [~100] + ГЦК Fe ₄ N [<10]	2,875	8,4	0,102
		600	ОЦК α -Fe(Zr,N) [~100] + ГЦК Fe ₄ N [<10] + ГЦК ZrO ₂ [<10]	2,874	11,8	0,252
				—	—	—
II (13)	Fe _{60,2} Zr _{11,6} N _{25,0} O _{2,6}	Исх.	ОЦК α -Fe(Zr,N) [~100]	2,913	4,0	0,281
		300	ОЦК α -Fe(Zr,N) [~100]	2,875	4,7	0,091
		500	ОЦК α -Fe [~100]	2,866	6,2	0,107
		600	ОЦК α -Fe(Zr,N) [~100] + ГЦК ZrO ₂ [<10]	2,872	7,8	0,023
				—	—	—
III (17)	Fe _{65,5} Zr _{9,9} N _{26,1} O _{1,3}	Исх.	Рентгеноаморфная фаза			
		300	ОЦК α -Fe(Zr,N) [~100] + ГЦК Fe ₄ N [<10]	2,886	2,8	0,083
		500	ОЦК α -Fe(Zr,N) [~100] + ГЦК Fe ₄ N [<10]	2,891	4,1	0,579
		600	ОЦК α -Fe(Zr,N) [~100] + ГЦК Fe ₄ N [<10] + ГЦК ZrO ₂ [<10]	2,873	8,1	0,053
				—	—	—
IV (25)	Fe _{56,8} Zr _{9,5} N _{31,6} O _{1,2}	Исх.	Рентгеноаморфная фаза			
		300	Рентгеноаморфная фаза			
		500	ГПУ Fe ₃ N [~100] + ГЦК Fe ₄ N [<10]	4,649/ 4,349	4,8	0,120

Таблица 1 – Результаты химического и фазового анализа плёнок FeZrNO

Рентгеноаморфные плёнки III, после отжига при температуре 300°C, кристаллизуются в виде фазы ОЦК α -Fe(Zr,N) и небольшого количества (<10 об.%) ГЦК Fe₄N. Повышение температуры отжига приводит, также как и в плёнках I,II, к обеднению твердого раствора по Zr и N (a уменьшается с 2,886 до 2,873 Å), к росту зерна (с 2,8 до 8,1 нм) и появлению дополнительной фазы ГЦК ZrO₂.

Пленки IV, также характеризующиеся в исходном состоянии рентгеноаморфной структурой, сохраняют её после отжига при 300°C. И лишь при 500°C в этих пленках образуется нанокристаллическая (4,8 нм) фаза Fe₃N с ГПУ структурой, характеризующаяся периодом решетки a/c=4.649/4.349 Å, соответствующим химическому составу близкому к границе области гомогенности этой фазы на равновесной диаграмме Fe-N, что подтверждается результатами химического анализа. Отжиг при 600°C приводит к отделению пленки IV от подложки.

Таким образом, использованная в работе технология напыления позволяет получать пленки однородного химического состава по толщине, характеризующиеся, в зависимости от концентрации азота, нанокристаллической структурой с термически стабильным зерном размера 4÷12 нм, или аморфной структурой, которая преобразуется при отжиге в нанокристаллическую с размером зерна ОЦК фазы 3÷8 нм. Полученный в пленках I,II,III фазовый состав: ОЦК α -Fe(Zr,N) с маленьким размером зерна и небольшое количество высокотвердой термодинамически стабильной фазы ZrO₂ позволяет прогнозировать в этих пленках высокую индукции насыщения, низкой коэрцитивной силы

и высокой твердости/износостойкости, что требует дальнейших исследований магнитных и механических свойств.

Автор выражает благодарность Шефтель Е.Н., Дьячкову А.Л. и Харину Е.В. за помощь в проведении исследований.

ВЛИЯНИЕ ПОНИЖЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГАММА-СПЛАВА ТИПА TNM ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Акопян Т.К.

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

Сплавы на основе алюминидов титана TiAl (далее γ -сплавы) являются одними из наиболее перспективных материалов для получения лопаток газотурбинных двигателей нового поколения взамен никелевых суперсплавов [1–2]. На сегодняшний день одним из наиболее перспективных разработок являются так называемые γ -сплавы 3-его поколения типа TNM (Ti43Al4Nb1Mo0.1B), содержащие помимо алюминия ниобий и молибден [3–4]. Как известно фазовый состав определяет структуру сплавов и, в конечном итоге, свойства, и его контроль на количественном уровне необходим для обеспечения заданного комплекса служебных характеристик. При этом фазовый состав γ -сплавов отличается высокой чувствительностью даже к небольшим изменениям концентраций легирующих элементов и параметрам термической обработки [5]. Для корректного учета последнего обстоятельства необходимо использование соответствующих фазовых диаграмм. Так как в литературе фазовые диаграммы многокомпонентных γ -сплавов практически не рассматривались, а экспериментальные исследования весьма трудоемки и дорогостоящи, то для оценки фазового состава сложнолегированных γ -сплавов целесообразно сочетать ограниченный объем экспериментов с расчетными данными. В настоящей работе планируется проведение анализа влияния основного легирующего элемента в γ -сплавах – алюминия, варьирование концентрации которого может обеспечить получение в широком диапазоне различных структурно-фазовых состояний. На рис.1 при варьировемых концентрациях алюминия представлен политермический разрез системы Ti-Al-4Nb-1Mo, полученный с использованием термодинамических расчетов в программе Thermo-Calc. Из рис.1 можно видеть, что в сплавах, с концентрацией алюминия в интервале от 39–45 ат.%, сохраняется аналогичная с базовым сплавом TNM последовательность фазовых превращений при кристаллизации и последующем охлаждении. Основным твердофазным превращением, определяющим структуру и свойства рассматриваемых γ -сплавов, является эвтектоидный распад $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma + \beta$, приводящий к образованию пластинчатой структуры. Исходя из представленного разреза, температура данного эвтектоидного превращения составляет порядка 1070 °C.

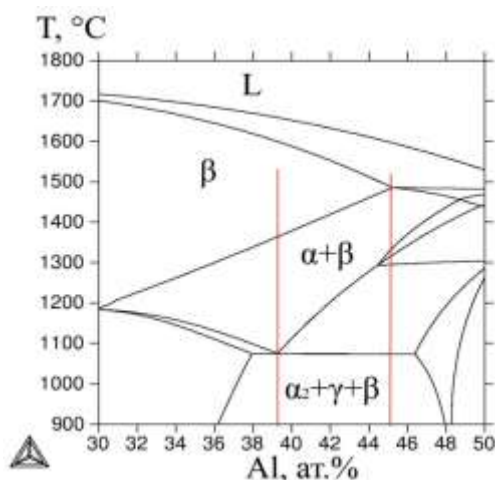


Рисунок 1 – Политермический разрез системы Ti-Al-4Nb-1Mo

Высокотемпературную обработку γ -сплавов данного класса проводят при температурах выше эвтектоидного превращения. В зависимости от конкретного соотношения фаз при выбранной температуре происходит формирование конечной структуры и свойств обрабатываемого сплава.

Поэтому выбор оптимальной температуры термообработки γ -сплавов является ключевым моментом для достижения требуемого комплекса свойств. В табл. 1 представлено рассчитанное в Thermo-Calc количественное содержание фаз, выраженное в массовых процентах, в сплавах с различным содержанием алюминия при варьируемых температурах. Из табл. 1 можно видеть, что изменение концентрации алюминия на несколько атомных процентов приводит к диаметрально противоположным изменениям в соотношении фаз. Например, в сплаве с 39 ат.% алюминия при 1400 °С количество β -фазы составляет 100 мас. %, в то время как для сплава с 45 ат.% Al уже только 21 мас. %. Из представленной таблицы также можно видеть исключительно сильное влияние оказывает и температура на фазовый состав сплавов.

Таблица 1 – Содержание α , β и γ фаз при различных температурах (1100, 1250 и 1400 °С) в сплавах Ti-Al-4Nb-1Mo, при варьируемом содержании алюминия

Содержание алюминия, ат.%	Содержание фаз (масс.%) при различных температурах								
	α			β			γ		
	1400	1250	1100	1400	1250	1100	1400	1250	1100
39	0	71	89	100	29	11	0	0	0
42	23,5	90,5	62	76,5	9,5	11	0	0	27
45	79	68	22,5	21	4,2	13,2	0	27,8	64,3

Исходя из общих принципов выбора температуры термической обработки γ -сплавов можно заключать, что для представленных в табл. 1 сплавов оптимальной является температура 1250 °С для проведения высокотемпературных отжигов. На рис.2 в электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) представлены микроструктуры базового сплава TNM и модельного сплава Ti-39Al-4Nb-1Mo, полученных плавкой в электродуговой печи с холодным тиглем, и подвергнутых отжигу в вакууме при 1250 °С – 3 ч. Из рис.2 можно видеть, что в обоих сплавах эвтектидные колонии, образованные при распаде α -фазы, являются основными структурными составляющими, при этом, как и было предсказано расчетом (табл.1) в модельном сплаве существенно выше количество β -фазы (светлые кристаллы) и отсутствуют кристаллы γ -фазы (темные кристаллы).

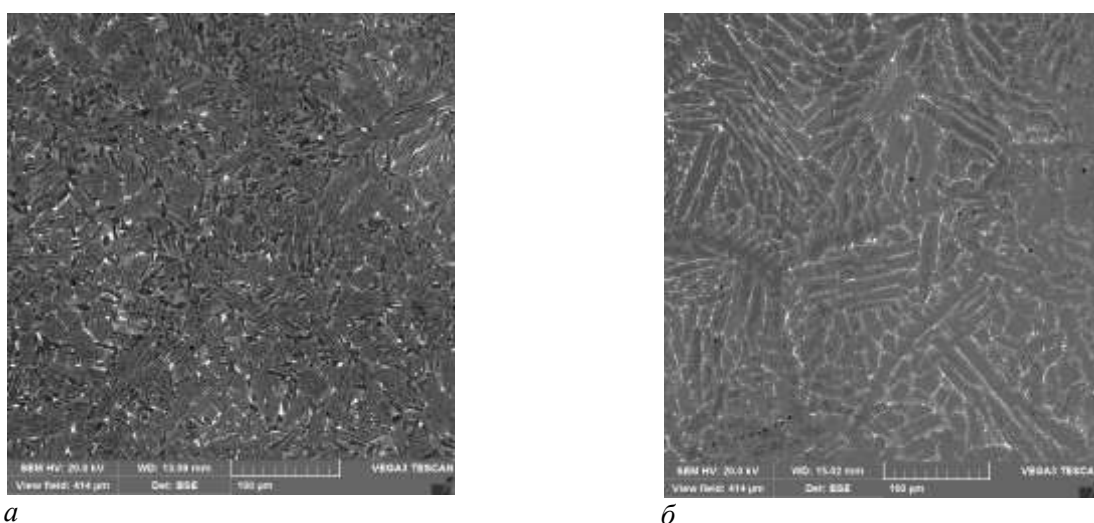


Рисунок 2 – Микроструктура базового сплава TNM (а) и модельного сплава Ti-39Al-4Nb-1Mo (б). СЭМ.

Автор выражает благодарность за поддержку в выполнении работ РФФИ, грант №16-33-01108 «Разработка физико-химических основ управления фазовым составом, структурой и свойствами перспективных сплавов на основе алюминидов титана». А также заведующему Лабораторией № 30 Физикохимии баротермических процессов (№30) Падалко А.Г. и проф. Белову Н.А (НИТУ «МИСиС»).

Список литературы:

1. F. Appel, J.D.H. Paul, M. Oehring, Gamma Titanium Aluminide Alloys, Wiley, VCH, 2011. 746.
2. X. Wu, Review of alloy and process development of TiAl alloys, Intermetallics 14 (2006) 1114–1122.
3. V. Güther, C. Rothe, S. Winter, H. Clemens, Metallurgy, microstructure and properties of intermetallic TiAl ingots, BHM (Berg and Hüttenmännische Monatshefte) 155 (2010) 325–329.

4. H. Clemens, S. Mayer, Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys, Adv. Eng. Mater. 15 (2013) 191–215.

5. Y. Wang, J.N. Wang, J. Yang, B. Zhang, Control of a fine-grained microstructure for cast high-Cr TiAl alloys, Mater. Sci. Eng. A 392 (2005) 235–239.

ПРИМЕНЕНИЕ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ В БИМЕТАЛЛЕ «НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ+ТИТАН»

Курилкин В.В

Россия, Черноголовка, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
РАН, Kurilkin_vv@mail.ru

Проблема сварки материалов склонных к образованию интерметаллидов в околошовном слое актуальна и по сей день. Яркими примерами таких материалов являются технически чистый титан и нержавеющая сталь, эти материалы при сварке образуются интерметаллические соединения, что охрупчивает структуру материала и уменьшает эксплуатационный срок изделия [1].

Эффективным решением отмеченной выше проблемы является использование барьерных слоёв из материалов не склонных к образованию интерметаллических соединений с основными материалами изделия, выполняющие функцию препятствия нежелательным диффузионным процессам в зонах сварки материалов [1].

В данной работе, была исследована эффективность применения барьерного слоя из ванадия в композиции «сталь – титан», для которой характерно образование интерметаллидов при повышенных температурах.

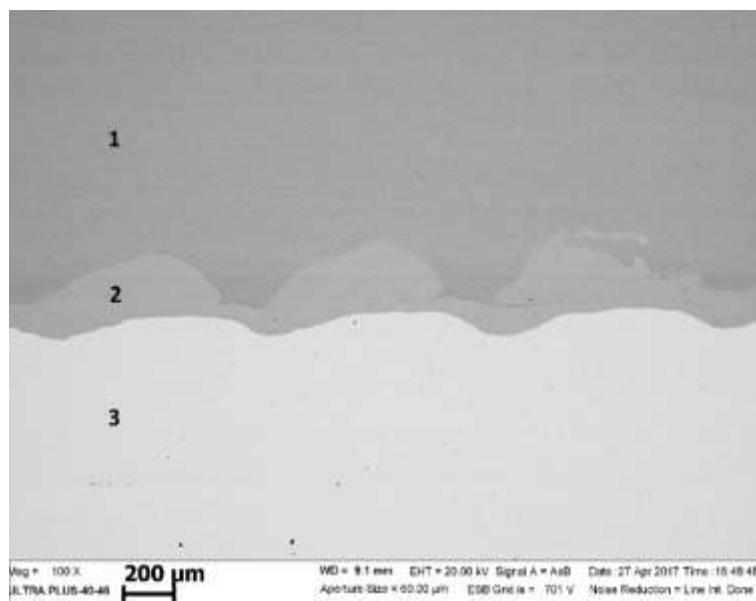


Рис.1. Общий вид соединения, где 1 – титан (BT1-0), 2 – ванадий, 3 – нержавеющая сталь (08X18H10T)

Сварка взрывом осуществлялась по классической схеме с параллельным расположением пластин [2]. На первом этапе неподвижную пластину из нержавеющей стали 08X18H10T размерами 100×300×8 мм плакировали слоем ванадия 0,3 мм. На втором этапе полученная заготовка плакировалась листом титана BT1-0.

Проведены исследования эволюции структуры, химического состава и микротвёрдости околошовной зоны при термообработке 600, 700, 800, 900 °С с выдержками в 1, 3, 5 и 10 ч.

В ходе выполнения работы был сделан вывод, что применение барьерного слоя из ванадия в композиции «сталь – титан» сваренный сваркой взрывом, является эффективным техническим решением для предотвращения образования интерметаллических соединений на повышенных температурах, что позволяет формировать прочные, надёжные и бездефектные соединения.

Список литературы:

1. Шморгун В.Г., Трыков Ю.П., Донцов Д.Ю., Слаутин О.В. Формирование структуры в многослойных соединениях титана со сталями с различным содержанием углерода после высокотемпературных нагревов // Известия ВолгГТУ. 2009. № 3. С. 23-26.

2. Применение барьерного слоя из ванадия в биметалле сталь-титан / И.В. Сайков, А.Ю. Малахов, И.Н. Нурсаинов, В.С. Челноков // Вестник тамбовского университета. Серия естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 1289–1291

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТВЕРДОСТЬ СВЕРХУПРУГИХ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Ушакова И.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

ushakovairaida@yandex.ru

Превращение фуллеритов под давлением позволяет получать объемные сверхупругие и твердые углеродные материалы, которые можно использовать в качестве армирующих частиц для металлических композиционных материалов [1].

Изучение термической стабильности армирующих частиц и металлической матрицы позволяет прогнозировать интервал рабочих температур композиционных материалов. Поэтому целью данного исследования являлось изучение влияния температуры отжига на физико-механические свойства этого материала, такие как твердость H_{IT} , модуль упругости E_{IT} , упругое восстановление при индентировании η_{IT} .

Металломатричные композиционные материалы (КМ) синтезированы из порошков кобальта с 10 вес.% $C_{60/70}$. Термобарические условия синтеза (800 °С, 8 ГПа) обеспечивали одновременные коллапс фуллереновых молекул, превращение их в частицы сверхупругой твердой углеродной фазы и спекание КМ. Исследование микроструктуры образцов и измерение физико-механических свойств (ГОСТ Р 8.748-2011) при комнатной температуре делали с помощью динамического микротвердомера DUN-211 (Shimadzu, Япония), а при повышенных температурах (20 - 500°С) делали на установке NanoTest (Micro Materials Ltd, Великобритания). Дилатометрические исследования проводили на 100% углеродных образцах, синтезированных из фуллеренов при тех же условиях, на высокоскоростном термическом дилатометре DL-1500-RH.

В микроструктуре синтезированных КМ (рис. 1) наблюдаются гладкие однородные включения армирующей углеродной фазы размером до 200 мкм. Для этих включений характерны высокие значения твердости и упругого восстановления ($H_{IT} = 25-28$ ГПа, $E_{IT} = 110 - 130$ ГПа, $\eta_{IT} > 80\%$).

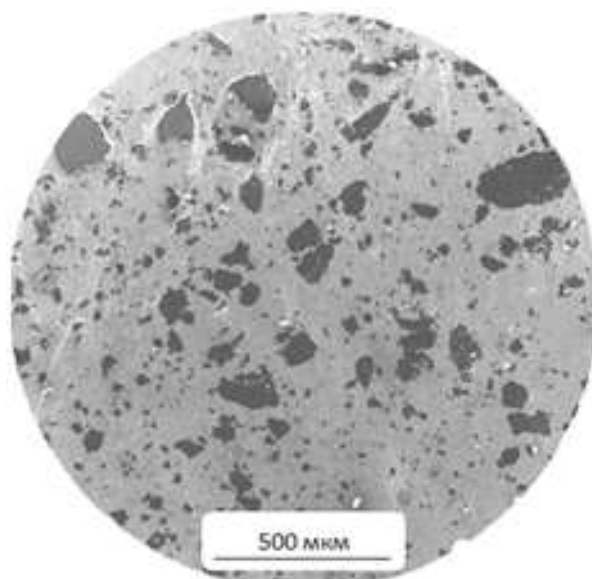


Рис. 1. Микроструктура КМ, полученного из кобальта и неразделенной смеси фуллеритов

При высокотемпературном индентировании углеродных частиц не выявлено существенных изменений в твердости и упругом восстановлении при повышении температуры измерения до 400°C. При 500°C твердость значительно снижается и существенно возрастает остаточная деформация (кривая 1 рис. 2). Этот эффект совпадает с температурой начала графитизации, установленной по результатам исследования теплового линейного расширения таких углеродных фаз (перегиб на кривой 2 рис. 2).

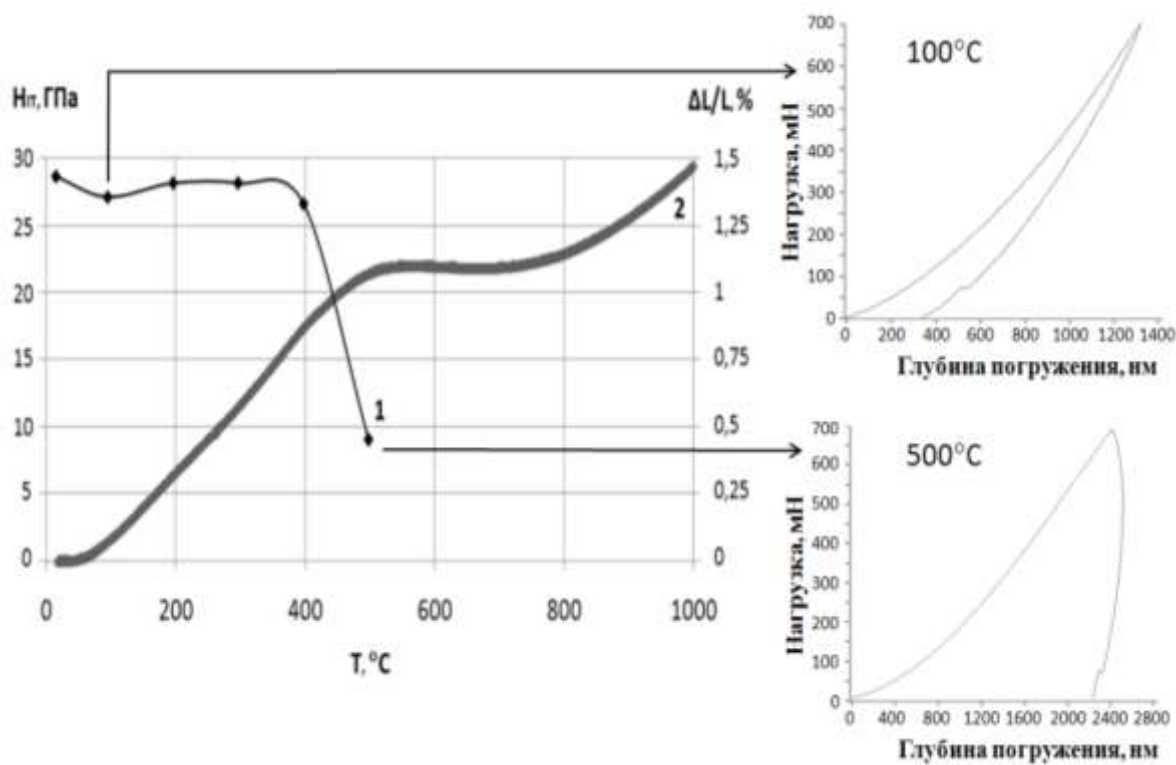


Рис. 2. Температурная зависимость твердости углеродных частиц в КМ (1) и относительного удлинения углеродного образца (2). На вставках показаны кривые индентирования при 100 °С и при 500 °С

Автор выражает благодарность к.т.н. Черногоровой О.П. и к.т.н. Дроздовой Е.И.

Литература:

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.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Федотов Д.Ю.

Россия, ТГУ им. Г.Р.Державина, e-mail: dmitry_989@mail.ru

Материалом для проведения исследования были выбраны ленты аморфного металлического сплава АМАГ-186 ($\text{Co}_{85,5}\text{Fe}_{2,27}\text{Si}_{5,15}\text{Mn}_{4,07}\text{B}_2\text{Cr}_1$). Размер рабочей области образцов $20 \times 3,5 \times 0,02$ мм. Усталостные испытания образцов проводили методом на растяжение.

Испытания проводили нагрузкой, изменяющейся от некоторого max значения до min во времени, в знакопостоянном цикле с частотой 2 Гц. В конструкции установки предусмотрено 5 комплектов упругих элементов с различными коэффициентами жесткости. Это обеспечивает создание переменных напряжений в интервалах: 1) (144–284) МПа; 2) (200–428) МПа; 3) (310–570) МПа; 4) (355–660) МПа; 5) (400–750) МПа. Для всех упругих элементов построены тарировочные графики, по которым через величину перемещения определяли напряжение в образце. Зависимость изменения напряжения в образце от времени имеет вид периодической функции.

Перед испытаниями образцы нагружали до 200 МПа и подвергали воздействию 10-ти импульсов электрического тока напряжением 100 В. Длительность импульсов ~5 мс, плотность тока,

протекающего через образцы $1 \cdot 10^8 \text{ А/м}^2$. Изменение температуры образцов в момент пропускания импульса не превышала 20 градусов. Время релаксации нагрева составляло 2 с.

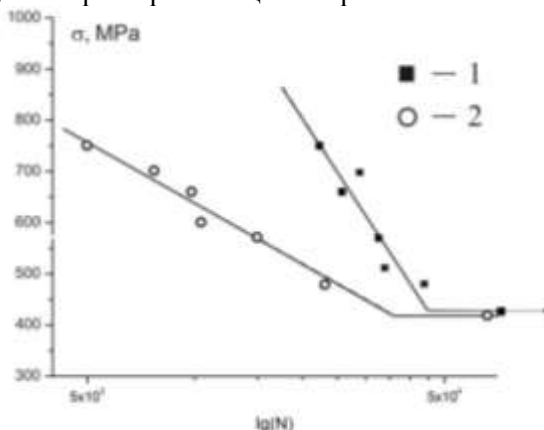


Рис. 4. Зависимость величины разрушающих напряжений от логарифма числа циклов при усталостных испытаниях на растяжение: 1) для образцов в исходном состоянии; 2) для образцов подвергнутых электроимпульсному воздействию.

На рисунке 4 приведены зависимости для сплава АМАГ-186. Установлено, что образцы разрушаются при меньшем количестве циклов нагружения относительно исходных образцов. Нагружение до 428 МПа, при количестве циклов $\sim 6 \times 10^5$, к разрушению образца не приводит. Исследование структурного состояния образцов после электроимпульсного воздействия показало, что материал остается рентгеноаморфным. Снижение характеристик усталостной прочности можно объяснить начинающимися процессами структурной релаксации, переводящими аморфные сплавы в более равновесное состояние. Снятие закалочных напряжений повышает значение долговременной прочности.

Литература:

Yunhu Zhu, Jie Fu, Chao Zheng, Zhong Ji. Effect of laser shock peening without absorbent coating on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass // Optics & Laser Technology №75 (2015), pp. 157–163

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному руководителю Федорову Виктору Александровичу

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-31-00432 мол_а «Мониторинг механических свойств сильно неупорядоченных структур в условиях воздействия импульсных электромагнитных полей и агрессивных сред (на примере аморфных и нанокристаллических сплавов)»)

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО ЛИСТОВОГО ПРОКАТА БОРАЛЮМИНИЯ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПЕРАЦИЙ ГОМОГЕНИЗАЦИИ И ЗАКАЛКИ

Червяковой К.Ю., Белова Н.А., Самошиной М.Е.

Россия, НИТУ «МИСиС», kse-chervyakova@yandex.ru

Алюминиевые борсодержащие сплавы (боралюминий) являются перспективными радиационно-стойкими легкими конструкционными материалами для атомного машиностроения, аэрокосмических предприятий, приборостроения, электротехники и электроники. Помимо способности поглощать тепловые нейтроны, зачастую таким материалам необходимо иметь высокие механические свойства. В предыдущих работах авторов по жидкофазной технологии были получены термически упрочняемые алюминиевые борсодержащие сплавы с высокой прочностью. Однако, с точки зрения экономической целесообразности более предпочтительна технология получения боралюминия, исключая термическую обработку. Известны алюминиевые сплавы, обладающие высокой прочностью и технологичностью без проведения термической обработки. Такие сплавы относятся к системе Al-Cu-Mn. Из сплавов этой системы успешно получали листовой прокат с временным сопротивлением при растяжении не менее 300 МПа и относительным удлинением не менее 6%.

Целью работы является исследование возможности получения алюминиевого борсодержащего сплава в виде листового проката повышенной прочности без проведения операций термической обработки.

Объектом исследования являлся борсодержащий сплав Al-2% Cu-1,5% Mn-2% В. Плавку производили в индукционной печи «РЭЛТЕК», обеспечивающей интенсивное перемешивание расплава во избежание осаждения тугоплавких частиц боридов. Шихтовые материалы: алюминий технической чистоты А85, лигатура Al-5% В в чушке (производитель «КВМ Affilips»), медь марки М1, лигатура Al - 10% Mn. При плавке использовали чистые и высушенные шихтовые материалы. Плавку вели в графито-шамотном тигле при температуре 950-1000 °С. Заливку осуществляли при температуре 1050 °С в графитовую изложницу 40×120×200 мм.

После удаления прибыльной части слитки подвергали термо-деформационной обработке, рисунок 1.



Рисунок 1 - Схема деформационной обработки слитки в литом состоянии

Металлографические исследования литого образца сплава Al-2% Cu-1,5% Mn-2% В (рисунок 2 а, б) показали равномерное распределение боридных частиц фазы AlB_{12} (темные частицы), кристаллы которых не превышают размер 20 мкм, также в структуре выявляются светлые прожилки фаз Al_2Cu и $Al_{20}Mn_3Cu_2$. Марганец образует сложный борид с алюминием AlB_2Mn_2 в виде иглообразной фазы светло-серого цвета (рис. 2б).

В структуре горячекатаного и холоднокатаного листового проката сплава Al-2% Cu-1,5% Mn-2% В боридные частицы размером менее 10 мкм формируют строчки вдоль направления проката, рисунок 2 в, г.

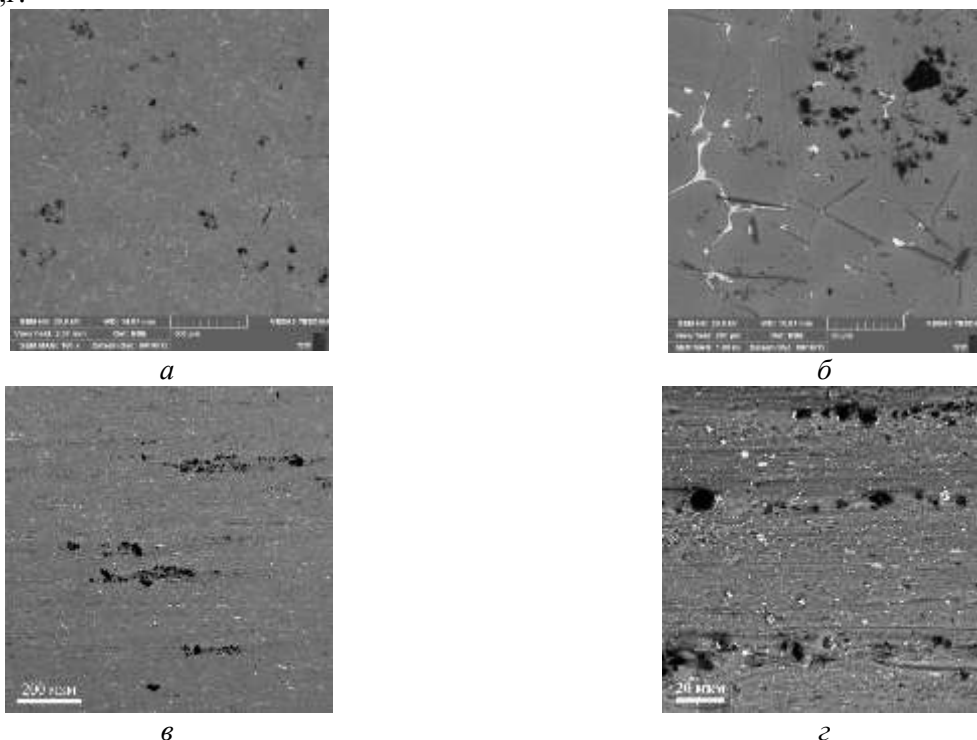


Рисунок 2 - Микроструктура литого сплава Al-2% Cu-1,5% Mn-2% В (а, б) (СЭМ, отраженные электроны); после горячей прокатки (в); после холодной прокатки (г)

Результаты механических испытаний, таблица 1, показали высокий уровень прочности листового проката, достигающий значения выше 500 МПа в холоднокатаном состоянии. После

отжига при температуре 350 °С в течение трех часов предел прочности находится на уровне 300 МПа при сохранении высокого значения относительного удлинения.

Таблица 1 - Механические свойства листового проката Al-2%Cu-1,5%Mn-2%B

Материал образца	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Относительное удлинение (%)
Al-2%Cu-1,5%Mn-2%B (нагартованный)	507±2	543±5	3±1
Al-2%Cu-1,5%Mn-2%B (отожженный)	233±5	304±3	6±2

Выводы

Термо-деформационной обработкой, включающей горячую и холодную прокатку с промежуточным смягчающим отжигом, получен тонколистовой прокат (с толщиной менее 0,3 мм) слитка сплава Al-2% Cu-1,5% Mn-2% В с равномерно распределенными скоплениями боридных частиц размером менее 10 мкм. Благодаря выделению дисперсоидов фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ во время горячей деформации достигнут высокий уровень прочностипроката: 543±5 МПа в холоднокатаном состоянии и 304±3 МПа в отожженном состоянии при сохранении высокого значения относительного удлинения (3±1 и 6±2 %, соответственно).

Работа проведена при поддержке гранта РНФ 14-19-00632 (исследование микроструктуры) и при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ НШ-9899.2016.8 (определение механических свойств)

Выражается благодарность научному руководителю проф., д. т. н. Белову Н. А. и научному консультанту к. т. н. Самошиной М. Е.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ARC-PVD ПОКРЫТИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ Ti-Cr-Ni-Mo-N

Черногор А.В.

НИТУ МИСUC, av_chernogor@live.com

Применение покрытий на основе нитридов титана и хрома нашло широкое применение в промышленности, что объясняется их высокой твёрдостью и износостойкостью. Однако, покрытия Ti-N начинают разрушаться в результате интенсивного окисления уже при температурах 450 °С, что ограничивает его использование при современных требованиях к режущим инструментам. Покрытия на основе нитридов хрома демонстрируют лучшую жаростойкость, которая составляет порядка 750 °С, хотя в некоторых случаях при растягивающих макронапряжениях в покрытии CrN окисление начинается при температурах 675 °С. Введение никеля и молибдена, с учётом того, что никель способствует измельчению нитрида титана, а молибден содержащие компоненты покрытия при окислении образуют фазу Магнели MoO_3 , выполняющую роль твердой смазки при трении, должно способствовать снижению коэффициента трения и повышать твёрдость покрытий по сравнению с покрытиями Ti-N, Cr-N и Ti-Cr-N.

В данной работе были изучены свойства и структура покрытий систем Ti-Cr-N, Ti-Cr-Ni-N и Ti-Cr-Ni-Mo-N, приготовленных методом arc-PVD в атмосфере азота при давлении 1,2 Па и потенциале смещения на подложки - 120 В. Вращение подложкодержателя обеспечивает послойное осаждение продуктов эрозии катодов и формирование слоистой структуры покрытия. Покрытия характеризуется высоким содержанием хрома более 30 % для образцов трёх серий, что связано с тем, что поток конденсируемых ионов хрома формировали испарением катода, не снабжённого сепаратором капельной фазы, в котором потери испаряемого компонента могут составлять более 90 %. Низкая концентрация никеля (0,3 % и 2,5 % для Ti-Cr-Ni-N и Ti-Cr-Ni-Mo-N) в покрытии, сформированном в атмосфере азота испарительной системой Cr-Bt1-TiNi, может быть связана с высоким коэффициентом его распыления при бомбардировке поверхности растущего покрытия ионами энергий более 150 эВ. При этом проявляется тенденция к утонению покрытия с 4,4 до 3,9 мкм. При формировании образцов второй серии уменьшение толщины, как и низкое содержание Ni, вызвано высоким его распылением. При использовании третьей испарительной системы толщина конденсата уменьшается ещё в большей степени: практически на микрометр или на 25 % относительно покрытия осаждённого при использовании испарительной системы Bt1-TiNi-Cr. Одновременно с этим

уменьшается отношение концентраций Ti/Ni более, чем в двадцать раз. Возможная причина такого поведения связана с уменьшением скорости роста нитрида титана на слое, сформированном при конденсации продуктов испарения молибденового катода при последовательном прохождении подложки траектории своего движения от катода TiNi к катоду из Mo.

Согласно данным РФЭС, концентрационные профили для всех серий имеют волнообразный характер кривых, что указывает на послойный характер укладки испаряемого материала. При этом между слоями не существует чёткой границы раздела и переходные зоны размыты, что обусловлено перекрыванием плазменных потоков при конденсации и радиационно-стимулированными процессами диффузии между формирующимися слоями в результате бомбардировки покрытия частицами, энергия которых превышает 150 эВ. Это способствует образованию во всех сериях покрытия сложных растворов (Ti,Cr)N, о чём свидетельствует анализ дифрактограмм и энергетических спектров РФЭС.

В третьей серии на концентрационных профилях прослеживаются три отличных по составу слоя в последовательности, характеризующей перемещение подложки по положению испарителей из хрома, сплава TiNi и молибдена. При этом никель с максимальной концентрацией 5,6 % обнаруживается только в слоях, сформированных в процессе прямого осаждения компонентов с катода TiNi. Отсутствие заметного его перераспределения между слоями Cr-N и Mo-N может быть связано с низким коэффициентом диффузии никеля между слоями покрытия с ГЦК структурой. В третьей серии помимо сложного раствора образуются CrN из-за избытка хрома и γ -Mo₂N, о чём свидетельствует E_b Mo_{3d} = 228.1 эВ и дифрактограммы.

Согласно ПЭМ и РФЭС, покрытия 1-ой и 2-ой серии характеризуются плотной столбчатой структурой на основе сложного изобиливающей дефектами с градиентом концентраций Ti/Cr вдоль направления роста, формирование которого связано с вращением подложки относительно испаряющихся катодов из этих металлов. Введение никеля в состав покрытия Ti-Cr-N приводит к измельчению зёрненной структуры нитридной фазы покрытия 2-ой серии с 0,4 мкм до 0,1 мкм. Наблюдаемый одновременно с этим рост сжимающих макронапряжений с 6,7 до 9,7 ГПа связан с ростом сопротивления пластической деформации с 0,06 до 0,25 ГПа, который, по всей вероятности, происходит за счёт измельчения нитридных зёрен.

Существенное снижение доли титана в покрытии Ti-Cr-Ni-Mo-N приводит к снижению средней температуры плавления покрытия. Как следствие, повышается гомологическая температура, а значит увеличивается подвижность атомов растущего покрытия, это определяет повышение вероятности релаксационных процессов снижения макронапряжений до -0.6 ГПа за счёт возрастающей подвижности дефектов структуры и формирований плотной слоистой структуры покрытия.

Физико-механические свойства покрытий представлены в таблице 1. Введение в систему Ti-Cr-N никеля приводит к росту твёрдости покрытий до 43 ГПа. Это связано как с измельчением зёрен покрытия, так и ростом сжимающих макронапряжений (σ) с 6,7 ГПа до 9,7 ГПа. Покрытия третьей серии Ti-Cr-Ni-Mo-N характеризуются значением твёрдости 30 ГПа, что может объясняться преимущественным образованием в них относительно мягких растворов (Cr, Ti) N, обогащённых хромом, а также существенным снижением сжимающих макронапряжений до значений 0,6 ГПа и увеличивающимся содержанием в покрытии пластичного никеля.

Наибольшим упругим последствием при индентировании обладают образцы серии Ti-Cr-Ni-N, что свидетельствует о их наименьшей пластичности. Уменьшение доли пластической деформации (Wpl) при индентировании от 65 % до 43 % при введении никеля в систему Ti-Cr-N может объясняться структурными превращениями, связанными с измельчением нитридных зёрен. Этим же покрытиям отвечает наибольшее значение параметра H^3/E^2 , характеризующего сопротивление материала покрытия пластическому деформированию. В системе Ti-Cr-Ni-Mo-N доля пластической деформации увеличивается. Причинами данного эффекта является увеличение доли пластичного никеля от 0,3 до 2,5 ат. % и уменьшения твёрдости покрытия.

Методом измерительного царапания установлен когезионный характер разрушения покрытий всех трех исследованных серий. Полного вскрытия подложек для них не происходит вплоть до нагрузок порядка ~100 Н. При разных значениях твёрдости и относительной работы пластической деформации покрытия Ti-Cr-N и Ti-Cr-Ni-N характеризуются высоким сопротивлением к трещинообразованию, появление первых трещин в них зафиксировано при нагрузках на индентор порядка 73 и 75,5 Н соответственно. Покрытие третьей серии характеризуется меньшей стойкостью к трещинообразованию. Появление первых трещин в них зафиксировано при нагрузке $L_{c1} \sim 25$ Н. Однако, при разрушении не образуются крупные осколочные фрагменты, что определяется их многослойной архитектурой. Различия в поведении исследованных покрытий при скрайбировании по

отношению к трещинообразованию определяются высоким уровнем сжимающих макронапряжений, реализующихся в образцах первых двух серий (6,7 и 9,7 ГПа соответственно) и значительному их уменьшению для покрытий Ti-Cr-Ni-Mo-N (0,6 ГПа).

Износостойкость покрытия Ti-Cr-Ni-Mo-N примерно в пять раз превосходит износостойкость покрытия Ti-Cr-N и Ti-Cr-Ni-N, что определяется его более низким коэффициентом трения, равным 0,45 против 0,6 и 0,56 соответственно. Это связано с присутствием в продуктах изнашивания покрытия Ti-Cr-Ni-Mo-N MoO_3 , выполняющего роль твёрдой смазки.

Таблица 1 – Физико-механические свойства покрытий

Серия	H, ГПа	E, ГПа	H^3/E^2 , ГПа	W_{pl} , %	L_{c1} , Н	L_{c3} , Н
Ti-Cr-N	25	530	0,06	65	75,5	75,5
Ti-Cr-Ni-N	43	560	0,25	43	75	75
Ti-Cr-Ni-Mo-N	30	510	0,10	57	25	78

Выражаю благодарность за содействие и помощь при проведении научно-исследовательских работ научному руководителю Блинкову И.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВА PD – 40МАСС. % CU

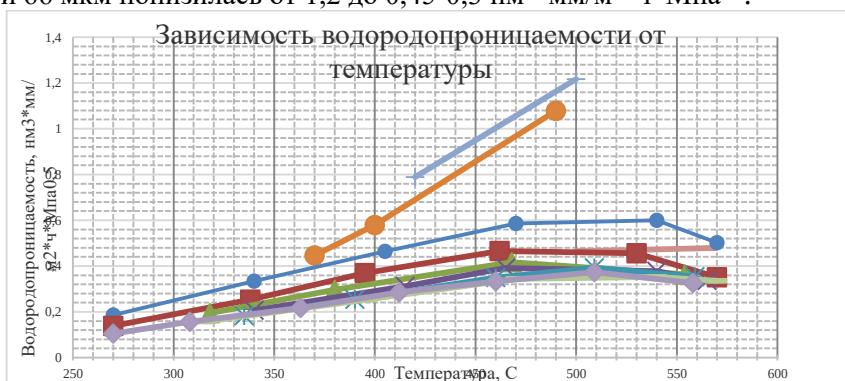
Чистова Т.В.

Россия, ИМЕТ РАН t.v.chistova@gmail.com

Использование водородопроницаемых металлических мембран в процессе получения водорода из газовых смесей позволяет получать водород высокой чистоты. Задача получения дешевого высокочистого водорода в промышленном масштабе требует разработки высокопроизводительных мембран, обладающих целым комплексом свойств. Одним из основных подходов к повышению производительности мембранных элементов для извлечения высокочистого водорода из водородосодержащих газовых смесей является разработка сплавов на основе палладия с повышенной водородопроницаемостью толщиной ~10 мкм. [1]

Наиболее перспективным для промышленного применения материалом мембран является сплав палладия с медью. Исследование сплавов системы Pd-Cu показало, что наибольшую водородопроницаемость имеет сплав Pd-40 мас.% Cu. [2]

Для исследования зависимости водородопроницаемости от толщины мембраны нами была разработана экспериментальная ячейка, позволяющая герметизировать мембраны до 6 мкм без нарушения целостности мембраны. Эксперимент показал, что мембраны толщиной 200, 150, 100, 50 мкм без предварительного отжига перед испытанием обладают водородопроницаемостью ~1-1,2 $\text{нм}^3 \cdot \text{мм} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Мпа}^{0.5}$ при работе до 450 °C. В некоторых мембранах (~50%) толщиной 20, 12, 10 и 6 мкм после предварительного отжига в высоком вакууме $P_{\text{ост}} = 1 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. при температуре 850 °C в течение 30 мин с дальнейшим охлаждением в вакууме наблюдается нарушение целостности, водородопроницаемость герметичных мембран составила 0,02-0,04 $\text{нм}^3 \cdot \text{мм} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Мпа}^{0.5}$. После двукратного проведения измерений при 500 °C величина водородопроницаемости неотожженной мембраны толщиной 66 мкм понизилась от 1,2 до 0,45-0,3 $\text{нм}^3 \cdot \text{мм} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Мпа}^{0.5}$.



Вывод

Мембраны из сплава Pd – 40 масс.%Cu могут эффективно и надежно при температуре не выше 400–450°C. Появилась проблема герметизации мембран в составе элемента, т.к. рабочая температура значительно ниже температуры диффузионной сварки (950–1000 °C).

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

Литература

Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кореновский Н.Л., Рошан Н.Р., Чистов Е.М. / Эффективные мембраны из сплавов палладия для извлечения высокочистого водорода из водород – содержащих газовых смесей // Сборник ИМЕТ РАН, Москва Интерконтакт Наука 2013г. стр. 413–417.

Лякишев Н.П. (Ред.). «Диаграммы состояния двойных металлических систем»: Справочник М.: Машиностроение, 2001 Т. 3. С. 290–291.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УПРОЧНЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Шабурова Н.А.

*Россия, Южно-Уральский государственный университете (НИУ), г. Челябинск
shaburovana@susu.ru*

В настоящее время большое количество изделий из черных и цветных металлов изготавливается методом литья. Сложности, которые при этом возникают общеизвестны: плохая заполняемость формы (особенно в тонкостенных отливках), пористость, высокая степень усадки и т. д. Существующие способы устранения указанных дефектов не всегда эффективны.

Предлагаемая технология изготовления изделий позволяет не только устранять литейные дефекты, но и благоприятно влияет на механические характеристики металла.

Для изготовления изделий из упрочненных металлических материалов необходима обработка расплава (либо в печи перед разливкой, либо в литейной форме) электромагнитными импульсами. Для создания электромагнитных импульсов используется генератор GNP с амплитудой 5–30 кВ, длительностью импульса 1 нс, передним фронтом 0,1 нс, частотой повторения импульсов 1 кГц. Отличительной особенностью генератора является малая потребляемая мощность 50...100 Вт. Генератором создается однополярный импульс тока, один электрод генератора погружается в тигель с расплавом, а второй закрепляется на корпусе тигля/формы. Оптимальная длительность воздействия на расплав 10–15 минут.

По такой технологии проводились как лабораторные, так и промышленные плавки черных и цветных металлов: БрАЖ10–3, оловянной бронзы, алюминиевых сплавов АЗ90, АК7, АК5М, сталей 20Л, 20ГЛ, 35Л и т.д. Масса обрабатываемого металла варьировалась от 2–3 кг до 1,9 тонн.

Во всех случаях проводилось две плавки в идентичных температурно-временных условиях. Сравнение механических характеристик материала изделий, полученных без импульсной обработки и с ней показало, что импульсное воздействие заметно улучшает не только прочность, но и пластичность металла. Например в результате обработки 1,9 тонн стали 35Л в обработанном металле наблюдалось измельчение зерна (с 700 мкм в необработанном металле до 450 в обработанном). Предел текучести увеличился с 386 до 460 МПа, предел прочности с 520 до 770 МПа, относительное удлинение с 6 до 15 %.

Для объяснения причин подобных изменений в металле была разработана теория. Согласно которой при импульсном воздействии в металле возникают ультразвуковые колебания, которые и вызывают благоприятные изменения свойств литого металла. Для подтверждения этой теории было проведено сравнение эффектов, производимых на свойства металлов обработкой электромагнитными импульсами и ультразвуковой обработкой. Результаты анализа показали идентичность получаемых эффектов.

Важной особенностью обработки электромагнитными импульсами по сравнению с ультразвуковой обработкой является то, что эффект ультразвукового воздействия затухает на достаточно небольшом расстоянии от излучателя. В то время как обработка электромагнитными импульсами эффективна даже для больших масс металла.

Благодарность. Автор выражает благодарность за научное руководство профессору Крымскому В.В., а так же члену-корреспонденту РАН Балакиреву В.Ф.

Литература

1. Н.А. Шабурова, Обработка расплавов металлов и сплавов наносекундными электромагнитными импульсами. - Челябинск: Челябинский дом печати, 2011, 94.
2. В.Ф. Балакирев, В.В. Крымский, Н.А. Шабурова, Наноимпульсные технологии. - Челябинск: Челябинский дом печати, 2012, 124.
3. В.Ф. Балакирев, В.В. Крымский, Э.Х. Ри, Х. Ри, Н.А. Шабурова, Электроимпульсная обработка металлических расплавов: под ред Л.А. Смирнова, - Челябинск: Челябинский дом печати, 2014, 144.
4. N.A. Shaburova, V.V. Krymsky, Electropulse Machining of Metals. Solid State Phenomena, Volume 870 (2016) 360-363.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПРИПОЙ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ ГАЛЛИЯ Шевырев Н.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, E-mail: rebel1397@rambler.ru

Перспективной областью применения галлий содержащих материалов является получение диффузионно-твердеющих композиционных припоев с порошками некоторых металлов, сплавов и инертных наполнителей. Такие составы в зависимости от используемых дисперсных систем обладают большим разнообразием физико-химических свойств и находят применение в технике соединения (склеивания) разнородных материалов, но и в хирургической медицине и стоматологии.

Мировой выпуск галлия в 2016 году составил 730 т, в том числе за счет переработки отходов 270 т [1]. Галлий получают в качестве побочного продукта при переработке бокситов, где его содержание составляет 50 грамм на тонну [2].

Применение композиционных диффузионно-твердеющих припоев (КДТП) позволяет в некоторых случаях более просто решать технические вопросы контактирования разнородных материалов, т.е. соединять не только металлические материалы, но и стекло, керамику, ситаллы, кварц, как между собой, так и с металлами. Получаемые низкотемпературной обработкой соединительные швы, в зависимости от состава обладают высокими механическими свойствами и регулируемы коэффициентами термического расширения, устойчивы к вибрационным нагрузкам и могут использоваться в широком температурном диапазоне.

Свойства образующегося паяного шва не складываются аддитивно из характеристик жидкого (в частности галлия) и твердых ингредиентов. В большинстве случаев наблюдается экстремальное изменение свойств КДТП. Многое зависит от исходного качества жидкого сплава и наполнителей. Для жидкой компоненты КДТП определяющими являются температура плавления, капиллярное течение, смачиваемость паемого материала, способность к взаимной диффузии, инертность к кислороду воздуха, токсичность. Металлический галлий плавится при температуре 29,72°C, а его полиморфные формы имеют отрицательные температуры плавления [3]. Жидкий чистый галлий легко переохлаждается и долго остается жидким при температурах ниже плавления.

Перспективным приложением создания новых КДТП является покрытие галлиевым сплавом материалов, в том числе волокнистых, инертных или сверхтвердых наполнителей в соответствующее изделие, например, алмазных порошков для использования в буровых коронках [А.С. № 816027]. Варьирование состава и структуры припоя вследствие появления новых геттерных фаз приводит к изменению механических свойств. КДТС имеют высокую температуру распая, но при этом надо учитывать, что при повышении рабочей температуры выше 200°C в сплаве происходят экзотермические процессы (рис. 1. Красная линия), связанные с взаимодействием компонентов припоя. При повторном нагреве (рис. 1. Синяя линия) термоэффектов уже не наблюдается.

Рентгенофазовым анализом (STADI-P STOE; Shimadzu XRD 700 $Cu_{K\alpha}$ -излучение, интервал углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, шаг съемки 0,03°, время на точку 2 секунды, со значениями данных картотеки Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF2) были определены образующиеся фазы при температурной обработке 150°C (рис. 2) и при последующем отжиге сплава при до температуры 500°C (рис. 3). Рентгенофазовым анализом (STADI-P STOE; Shimadzu XRD 700 $Cu_{K\alpha}$ -излучение, интервал углов 10°

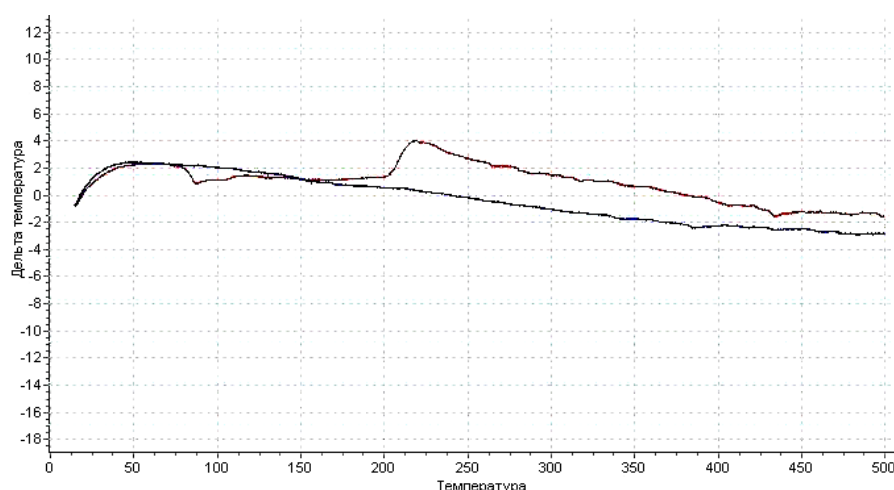


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ (Thermoscan-2) КДТП: красная линия – первичный нагрев; синяя линия – повторный нагрев

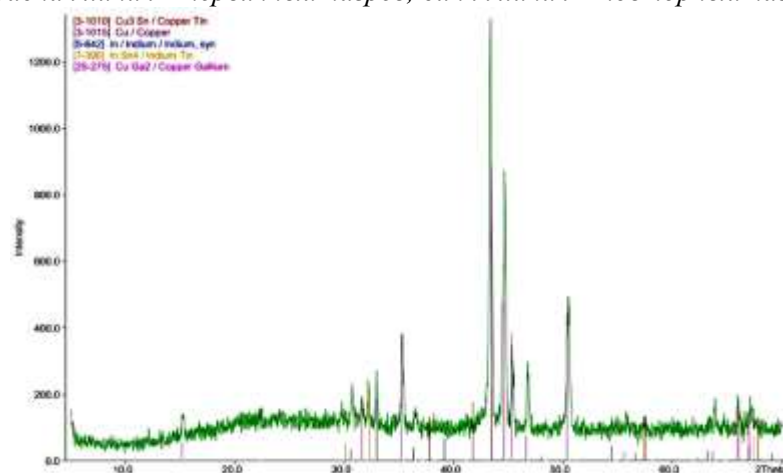


Рис. 2. РФА сплава после затвердевания при температурной обработке 150 °С

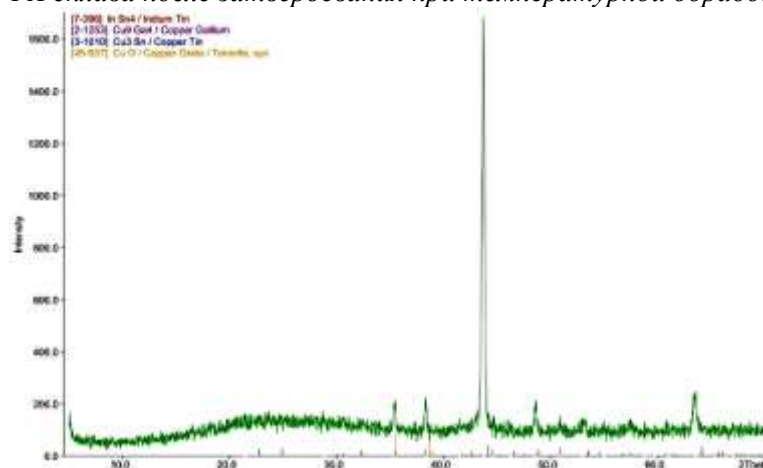


Рис. 3. РФА сплава после отжига при температуре 500 °С

Подводя краткий итог, отметим, что разработано множество различных составов твердеющих паст, получаемых смешиванием жидких галлиевых сплавов, которые хорошо смачивают многие материалы и обладают высокой химической активностью, и мелкодисперсных порошков для придания припоям необходимых физико-химических свойств. Многолетние исследования по разработке составов и способов соединения конкретных деталей позволяет выдавать рекомендации по выбору КДТП в зависимости от материала и поверхности, температуры, условий работы с исходной пастой, коррозионной и механической стойкости конечных изделий для работы в условиях интенсивного облучения и повышенных температур и давлений.

Автор выражает благодарность научному руководителю с.н.с., к.х.н. Скачкову В.М., и консультантам: с.н.с., к.х.н. Л.А. Пасечник, г.н.с., д.т.н. Н.А. Сабирзянову, д.х.н., проф. С.П. Яценко

Список литературы

- 1.U.S. Geological Survey, 2017. Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, 202p.
- 2.Рубинштейн Г.М., Пасечник Л.А., Яценко С.П., Пягай И.Н. Извлечение галлия из щелочных растворов глиноземного производства. – Цветные металлы, 2014, №3. С. 37-43.
- 3.Яценко С.П., Хаяк В.Г. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 186с.

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe- C, ЛЕГИРОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТАМИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Елькин И.А.

Россия, Физико-технический институт УрО РАН, ivan.a.elkin@gmail.com

В работе при помощи рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и измерений относительной магнитной восприимчивости исследованы особенности структурно-фазового состояния механосинтезированных порошковых сплавов на основе Fe_{95,5}C_{4,5}, легированных Ni, Mn, Cr, Si, после механического сплавления и последующих отжигов.

Показано, что после механического сплавления сплавы представляют собой феррит с сегрегациями углерода по границам нанозерен. По изменению параметра решетки феррита в сплавах измерена концентрация углерода в теле зерна феррита и межзеренных сегрегациях после механического сплавления и последующих отжигов. При отжиге происходит увеличение концентрации углерода в сегрегациях, что связано с ростом размера зерна. Рост концентрации C в сегрегациях, в зависимости от легирования, продолжается до различных температур отжига. Например, в бинарном сплаве Fe_{95,5}C_{4,5} до 200°C, а в сплавах, легированных Cr и 9 ат.% Si до 300 и 400°C соответственно. Выше этих температур образуется цементит, и сегрегации теряют устойчивость. Часть углерода входит в состав цементита, и определить концентрацию углерода в сегрегациях не представляется возможным. Изменение термостабильности сегрегаций при легировании может быть вызвано разными причинами. Так, повышение устойчивости сегрегаций в сплавах, легированных Cr, может быть связано с тем, что Cr повышает энергию связи углерода с дислокациями и границами зерен феррита, а в сплавах легированных Si с тем, что этот элемент повышает энтальпию образования цементита. Несмотря на то, что Ni так же, как и Si приводит к повышению энтальпии образования цементита, в MC сплавах Ni не приводит к повышению температуры начала образования цементита. Это связано с высоким значением концентрации углерода в сегрегациях в сплавах, легированных Ni после MC, что ускоряет образование цементита.

Полученные результаты показывают, что сегрегации оказывают существенное влияние на рост зерен при отжиге. В исследованных нанокристаллических сплавах замедленный рост зерна наблюдается при всех температурах отжига, при которых существуют неравновесные сегрегации с высокой концентрацией углерода. Это вызвано тем, что образование сегрегаций уменьшает удельную энергию границ и, вместе с этим движущую силу роста зерен, что замедляет их рост. При отжиге происходит рост зерен, который сопровождается увеличением концентрации углерода в сегрегациях. При высоких значениях концентрации углерода в сегрегациях удельная энергия границ начинает повышаться, поскольку сегрегации оказываются пересыщенными углеродом. Это компенсирует снижение энергии сплава за счет уменьшения протяженности границ и приводит к дополнительной стабилизации размеров зерен. Эффективность торможения роста зерен зависит от легирования.

Автор выражает благодарность Волкову В.А., Чулкиной А.А., Загайнову А.В. за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена в рамках темы № гос. регистрации АААА-А17-117022250038-7, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Фонда поддержки научно-проектной деятельности студентов, аспирантов и молодых ученых «Национальное интеллектуальное развитие» в рамках научного проекта № 17-33-80031 «мол_эв_а» «Разработка фундаментальных основ 3D печати изделий на металлической основе методом электроискрового спекания механосинтезированных порошков» и проекта Фонда содействия инновациям (конкурс УМНИК 16-10, договор № 11128ГУ/2016) «Разработка технологии получения пористых металлических материалов на основе механосинтезированных порошков».

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛА Al-B(SiC) ПОЛУЧЕННОГО ПУТЕМ
СОЕДИНЕНИЯ МОНОСЛОЙНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ КОНТАКТНО-РЕАКЦИОННОЙ
ПАЙКОЙ**

Егоров С. В.

Россия, ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова, wolkodav07@mail.ru

Аннотация: Целью статьи является проведение исследование образцов материала Al-B(SiC) полученного путем соединения монослойных полуфабрикатов контактно-реакционной пайкой.

Ключевые слова: монослойный полуфабрикат, композиционный материал, армирование.

В данной работе изложены результаты исследования образцов материала Al-B(SiC) полученного путем соединения монослойных полуфабрикатов контактно-реакционной пайкой. В работе приведены различные диаграммы и таблицы с результатами.

Выражение благодарности: Колмаков А. Г.; Антипов В. И.

Секция 2

**«Развитие методов исследования и
моделирования структуры и свойств
материалов и наноматериалов»**

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА, ВЫРАЩЕННЫХ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ХТР

Асадов С.М.

Азербайджан, Институт катализа и неорганической химии НАНА

E-mail: salim7777@gmail.com

Функциональные материалы с общей формулой $A^I B^III C_2^{VI}$ (где $A = Cu, Ag$; $B = Al, Ga, In, Tl$ и $C = S, Se, Te$) со структурой халькопирита ($CuFeS_2$) и пространственной группой $\bar{I}42d$ образуют семейство из более 35 соединений с разнообразием физических и химических свойств. Они обладают способностью к размещению атомов внедрения и образованию твердых растворов, а также показали себя важными материалами для нелинейных оптических преобразователей, работающих в ИК-, видимом и ультрафиолетовом спектральном диапазонах. Анализ известных данных позволяет заключить, что основным препятствием для широкого применения соединений типа $A^I B^III C_2^{VI}$ в устройствах является трудность выращивания стехиометрических, чистых, оптически качественных и достаточно крупных монокристаллов. Эти монокристаллы получают как методом направленной кристаллизации (НК), так и методом химических транспортных реакций (ХТР). Физические свойства полупроводниковых материалов, в частности, кристаллов со структурой халькопирита могут заметно различаться в зависимости от условий кристаллизации. Поэтому, использование различных методов кристаллизации позволяет получать кристаллы с разными физическими свойствами. Из-за сильного рассогласования физических свойств, например, $AgGaS_2$ такие кристаллы оказываются в значительной степени дефектными. Основное преимущество выращивания монокристаллов из газовой фазы, в частности, методом ХТР, заключается в возможности вести процесс при значительно более низких температуре и давлении.

Цель данной работы - моделирование свойств и анализ рентгенодифрактических характеристик монокристаллов $AgGaS_2$, выращенных методами НК и ХТР. На рис. 1 приведена зависимость скорости роста от температуры источника в процессе выращивания монокристаллов $AgGaS_2$ методом ХТР при $\Delta T = 50$ К. Для быстрого нахождения температурной зависимости скорости роста кристаллов предлагается эмпирическая формула $\nu = 28.5 \exp[-0.5 \times 10^{-3} (T - 1223)^2]$.

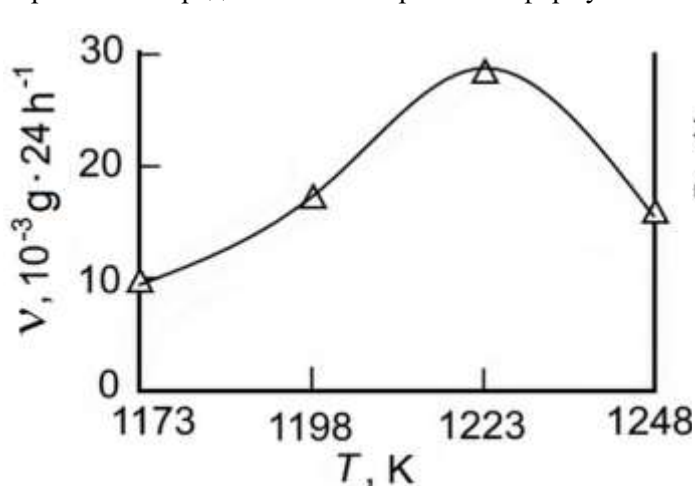


Рис. 1. Зависимость скорости роста от температуры источника в процессе выращивания кристаллов $AgGaS_2$ методом ХТР. $\Delta T = 50$ К. $C_{I_2} = 2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

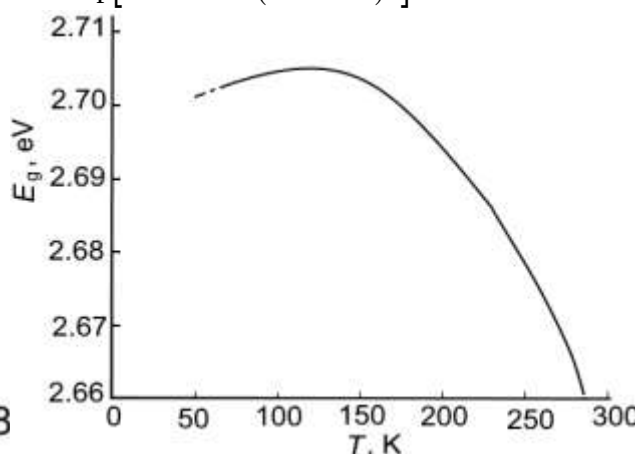


Рис. 2. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристалла $AgGaS_2$, выращенного методом ХТР.

На плоскости (111) плотность дислокаций составляла $5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$ в центре слитка и 10^4 см^{-2} на краях. Зависимость ширины запрещенной зоной $E_g(T)$ (рис. 2) хорошо аппроксимируется уравнением $E_g = E_o \exp[a_o T^2 (1 - a_1 T^{1.5})]$; где $E_o = 2.698$; $a_o = 2 \cdot 10^{-6}$; $a_1 = 0.3505$.

Моделированы физические свойства серии образцов (по 5 штук), выращенных кристаллов AgGaS_2 методами НК и ХТР. Фактическую характеристику в партии (x_{rms} кристаллов рассчитывали

по формуле $x_{rms} = \sum_{i=1}^n x_i / n$, где x_i – единичное значение характеристики кристалла; n – общее число единичных значений характеристики в партии. Среднеквадратическое отклонение измеряемых характеристик кристалла в партии S_{rms} рассчитывали по формуле $S_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{rms} - x_i)^2}$. Для образцов монокристаллов, стандартное отклонение было почти одинаково и близко к 0.

Анализированы результаты изучения рентгенодозиметрических свойств монокристаллов AgGaS_2 , выращенных методами НК и ХТР. Все измерения проведены при $T = 300 \text{ K}$. Монокристаллы AgGaS_2 проявляли высокую чувствительность к рентгеновскому излучению. Сравнивали значения коэффициентов рентгенопроводимости для выращенных методами НК и ХТР монокристаллов AgGaS_2 при различных дозах рентгеновского излучения ($E = 0.75\text{--}78.05 \text{ R/min}$) и $V_a = 25\text{--}50 \text{ keV}$ ($T = 300 \text{ K}$). Исходя из опытных данных [1] установлено, что коэффициент рентгенопроводимости K_σ монокристаллов AgGaS_2 изменяется в интервале $0.97\text{--}10.63 \text{ min/R}$ для образцов, полученных методом НК, и $0.22\text{--}3.20 \text{ min/R}$ для образцов, выращенных из газовой фазы. Т.е. значения K_σ монокристаллов AgGaS_2 , выращенных методом НК, в 3.3–4.4 раза превышали значения K_σ для AgGaS_2 , полученного методом ХТР.

Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что значение коэффициента рентгенопроводимости монокристаллов AgGaS_2 , выращенных различными технологиями (НК и ХТР), резко увеличивается по мере увеличения дозы излучения при $V_a = 25 \text{ keV}$. С увеличением эффективной жесткости рентгеновского излучения в AgGaS_2 (НК) зависимость $K_\sigma(E)$ также была возрастающей, но всё более пологой и при $V_a = 50 \text{ keV}$ K_σ слабо зависела от E . В отличие от этого, в AgGaS_2 (ХТР) дозовые зависимости K_σ при $V_a > 30 \text{ keV}$ носили спадающий характер и также слабо зависели от E при $V_a = 50 \text{ keV}$.

Выражаю благодарность научному консультанту К.И. Келбалиеву за внимание к работе.

[1] S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, D.T. Guseinov. X-Ray Dosimetric Characteristics of AgGaS_2 Single Crystals Grown by Chemical Vapor Transport // *Inorganic Materials*, 2017, Vol. 53, No. 5, pp. 457–461.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИРКОНИИ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

Андреева Н.А.

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

e-mail: andreeva150388@mail.ru

Современная наука и техника предъявляют весьма жесткие требования к чистоте и постоянству состава используемых материалов. Это в полной мере относится к цирконии и его соединениям. Примеси оказывают заметное влияние на механические, химические и другие свойства. Цель настоящей работы - разработка методик определения широкого круга примесей (Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zn) в цирконии и его соединениях

Мы использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП), позволяющий одновременно определять большой набор элементов разных концентраций. Литературные данные о влиянии циркония на определение содержаний указанных

примесных элементов методом АЭС с ИСП освещены недостаточно и иногда противоречивы. Изучаемые циркониевые материалы - достаточно сложные объекты исследования не только из-за трудностей переведения образцов в раствор и получения устойчивых растворов высоких концентраций легко гидролизующегося матричного элемента, но и в плане влияния циркония на АЭС с ИСП определение примесных элементов.

Задача настоящих исследований заключалась в нахождении оптимальных способов переведения различных образцов в раствор, получении устойчивых растворов матричных и определяемых элементов, а также в выборе оптимальных аналитических параметров для одновременного АЭС с ИСП определения.

Работу проводили на плазменном спектрометре ULTIMA 2 фирмы «HORIBA JOBIN YVON» (Франция-Япония). Выбраны оптимальные аналитические параметры для одновременного АЭС с ИСП определения Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zr. Изучено влияние циркония на величины аналитических сигналов вышеперечисленных химических элементов. Проведенные эксперименты показали, что с увеличением концентрации Zr в растворе наблюдается изменение угла наклона градуировочного графика, а в некоторых случаях их сдвиг. Для устранения матричных помех, обусловленных изменяющейся концентрацией матричного элемента циркония использовали метод интерактивного согласования матрицы.

Изучены взаимные влияния определяемых элементов. При содержаниях элементов на уровне 0.01 – 5 ppm взаимные влияния не проявляются.

Найдены пределы обнаружения примесей в присутствии матричного элемента циркония. Выбрана концентрация матричного элемента в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка - распылитель. Для циркония благоприятной является концентрация не более 500 ppm.

Для проведения анализа методом АЭС с ИСП необходимо переведение исследуемых образцов в раствор. Растворение образцов проводили в системе микроволновой пробоподготовки MARS 5 (SEM Corporation, США) при разных режимах (P, T) различными смесями кислот. Проведено сравнение различных способов переведения исследуемых объектов в раствор. Выбраны кислоты для растворения образцов (HF, HNO₃ и H₂SO₄) и получения устойчивых растворов матричных и определяемых примесных элементов. Найдены способы удержания матричного и определяемых элементов в растворе (1-4M HCl или HNO₃).

В результате проведенных исследований разработаны методики определения примесных элементов в цирконии и его соединениях. Были проанализированы многочисленные серии образцов: цирконий (металлический, порошкообразный) и его соединения (природные: циркон - ZrSiO₄, бадделит - ZrO₂; сплавы: Zr-Nb, Zr-Ta, Zr-Fe, Zr-Nb-Ta, Zr-Nb-V, Zr-Nb-Ti-Al; композиционные и керамические материалы: ZrC, ZrN, ZrO₂, ZrO₂ - CeO₂, ZrO₂ - Y₂O₃, ZrO₂ - CeO₂- Al₂O₃) различной степени чистоты.

Для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными атомно-абсорбционной спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионного методов анализа, представленными в таблице. Хорошая сходимость результатов определения элементов разными методами подтверждает правильность методик АЭС с ИСП определения указанных элементов.

Разработанные методики растворения образцов и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения примесей: Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zr в сплавах, порошках циркония, различных его природных и промышленных соединениях, новых функциональных материалах, получаемых в ИМЕТ РАН, в том числе керамике медицинского назначения, позволяют экспрессно определять указанные элементы в широком диапазоне концентраций от 1·10⁻³ до п%, с хорошими метрологическими характеристиками ($S_r \leq 0,20$), используя ограниченные навески образцов (от 1 мг), без предварительного отделения матрицы и без использования стандартных образцов.

Таблица. Результаты определения содержания элементов в порошках цирконо-алюмоиттербиевой керамики, полученные различными методами (n = 10; P = 0,95)

Определяемый элемент	Образец №1				Образец №2			
	АЭС с ИСП		Другие методы анализа		АЭС с ИСП		Другие методы анализа	
	Масс. сод., %	S _r	Масс. сод., %	S _r	Масс. сод., %	S _r	Масс. сод., %	S _r
Al	23,7	0,007	23,5	0,007	34,9	0,007	34,7	0,007
Zr	34,9	0,005	34,7	0,005	24,5	0,005	24,6	0,005
Ce	8,17	0,01	8,21	0,01	<0,001	0,01	<0,001	0,01
Y	0,018	0,04	0,018	0,04	0,0031	0,04	0,0034	0,04
Yb	0,0075	0,10	0,0071	0,10	5,15	0,10	5,19	0,10
Hf	0,30	0,05	0,29	0,05	0,11	0,05	0,12	0,05
Ag	<0,001	0,15	<0,001	0,15	<0,001	0,15	<0,001	0,15
Ba	0,051	0,10	0,050	0,10	0,047	0,10	0,049	0,10
Be	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13
Bi	<0,001	0,15	<0,001	0,15	<0,001	0,15	<0,001	0,15
Ca	0,20	0,08	0,21	0,08	0,0040	0,08	0,0044	0,08
Cd	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13
Co	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13
Cu	0,030	0,13	0,032	0,13	0,0043	0,13	0,0040	0,13
Fe	0,021	0,13	0,022	0,13	0,011	0,13	0,010	0,13

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

НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ СЛОЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ $sp+sp^2$ ГИБРИДИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ

Беленкова Т.Е

Россия, Челябинский государственный университет, belenkova.te@gmail.com

Свойства углеродных материалов возможно изменять в широком диапазоне меняя соотношения атомов в состояниях с различной гибридизацией электронных орбиталей. Существуют четыре класса гибридных соединений ($sp+sp^2$, $sp+sp^3$, sp^2+sp^3 и $sp+sp^2+sp^3$) [1]. Особый интерес из различных гибридных углеродных соединений представляют слоевые структуры, состоящие из двух- и трехкоординированных углеродных атомов (состояния sp - и sp^2 -гибридизации), так называемые графиты (graphyne) [2]. Теоретически графитовые слои исследуются уже несколько десятков лет, однако экспериментально получить первую из структурных разновидностей графита – графдин удалось только в 2010 [3]. Какова возможная структура различных полиморфных разновидностей и какие из этих структур могут быть устойчивыми до сих пор остается не ясным. В нашей недавней работе [4] была разработана модельная схема получения графитовых слоев из различных полиморфов графена путем замены углерод-углеродных связей карбиновыми цепочками. В данной работе исследуется структура основных полиморфных разновидностей графита, получающихся из графеновых слоев L_{3-12} и L_{4-6-12} .

Графитовые слои на основе слоев графена L_{3-12} и L_{4-6-12} были сначала построены по модельной схеме, а затем их структура была геометрически оптимизирована методом молекулярной механики ММ+. В результате установлено, что на основе графенового слоя L_{4-6-12} возможно формирование семи полиморфных разновидностей графита: по одной с α структурой и по три с β и γ структурами. На основе слоя L_{3-12} могут быть получены всего три разновидности графита по одной с α , β и γ структурами (рис.1). Структура этих слоев существенно отличается от графитовых слоев, сформированных на основе гексагонального графена. Главной особенностью структуры графитовых

слоев, сформированных из различных слоев графена является наследование ими структурных мотивов исходного графенового слоя (например, углов β_{ij} между связями для трехкоординированных атомов). Как следствие степень деформации таких слоев, характеризуемых деформационным параметром Def должна быть близка к значениям степени деформации, характерным для исходных слоев графена. Вследствие этого наименее деформированная структура должна быть у графиновых слоев, формирующихся на основе графена L_6 , затем графена L_{4-8} - такие слои должны обладать более высокой энергией сублимации и быть наиболее устойчивыми.

Автор выражает благодарность научному руководителю – проф., д. ф.-м. н. Чернову В.М. Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда перспективных научных исследований ЧелГУ.

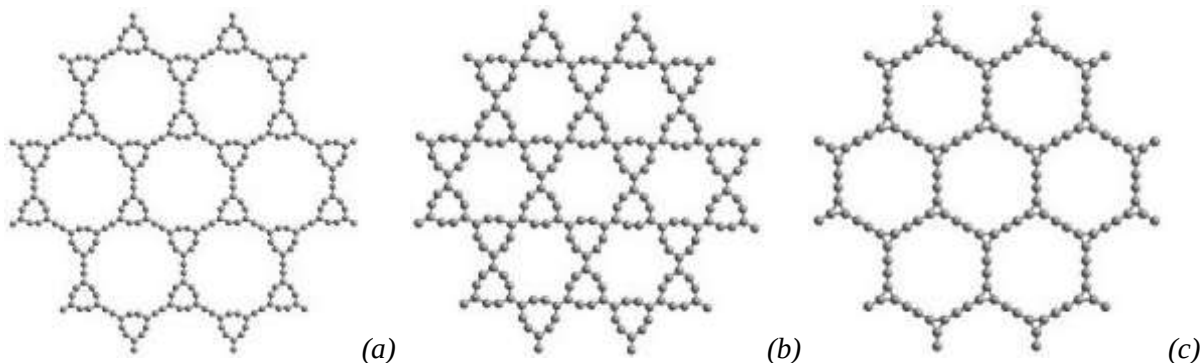


Рис.1. Геометрически оптимизированная структура графиновых слоев, модельно полученных из графенового слоя L_{3-12} : (a) α -графин; (b) β -графин; (c) γ -графин.

Литература

- [1] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov Classification of structural modifications of carbon // Physics of the Solid State. 2013. Vol. 55. P. 1754-1764.
- [2] R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. pp. 6687-6699.
- [3] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Lia, D. Zhua Architecture of graphdiyne nanoscale films // Chem. Commun. 2010. V. 46. pp. 3256–3258.
- [4] Е.А. Беленков, В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов Структурные разновидности графиновых слоев, состоящих из углеродных атомов в состояниях sp и sp^2 гибридизации // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. С. 949-961.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА ВО ФТОРТИТАНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ

Беликов М.Л., Локшин Э.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, Колыский научный центр РАН, Анапиты, Россия, E-mail: belikov@chemistry.kolasc.net.ru

При очистке воды от фтор-иона соединениями титана [1,2] фтор из раствора осаждается в виде фторидно-гидроксидных комплексов титана. При разработке технологии очистки стоков возникла задача определения содержания фтора в этих комплексах.

Методы определения фтора, особенно малых концентраций, во фторидных комплексах разработаны недостаточно.

Для определения содержания фтора во фториде алюминия или криолите предложено переводить фтор в водорастворимый KF сплавлением пробы со смесью карбоната калия и SiO_2 , выщелачивать полученный спек водой, отфильтровывать раствор, переводить в нём KF в HF, пропуская раствор через ионит в H-форме, определять концентрацию HF титрованием [3]. Температура сплавления может быть снижена при замене карбоната калия на гидроксид калия, при этом снижаются и потери фтора при сплавлении, которые при низких концентрациях могут достигать 10% [4].

Хотя способ в настоящее время может быть упрощён за счёт исключения операции ионитной обработки определением содержания фтора в растворе фторида калия ионометрическим методом,

однако в раствор наряду с фторидом калия попадает силикат калия, что должно искажать полученные результаты, особенно при определении относительно невысоких концентраций фтора.

Предлагаемое выделение фтора пирогидролизом в парах воды при температуре 1000оС трудно осуществимо в аналитических целях, так как конденсат будет оседать на соединительных трубках, вызывая коррозию металлических деталей [4]. Кроме того, исследования показали [5], что, по крайней мере, после термообработки в течение 2 часов при 900оС образующийся диоксид титана содержит 0.13-0.19 мас.% фтора.

Для дистилляционного отделения фтора из простых и комплексных фторидов широко используется серная кислота [6]. Проблемы, возникающие при попадании сульфат-ионов в растворы, содержащие ионы фтора, обсуждаются ниже.

Целью настоящей работы являлась разработка простого и надёжного метода определения фтора в его комплексах с титаном.

Опыты проводили с использованием гексафтортитаната калия (ТУ 6-09-4200-76) с массовой долей основного вещества не менее 99.0%. Предварительно продукт идентифицировали методом РФА и высушили при 120оС до постоянной массы.

Готовили растворы гексафтортитаната калия с известным содержанием фтора, добавляли гидроксид калия до рН=12-12.5, отделяли осадок от раствора.

При исследовании взаимодействия K_2TiF_6 с гидроксидом натрия установлено, что образующиеся осадки оксогидроксида титана не содержат фтор, если для обработки взято мольное отношение NaOH: K_2TiF_6 не менее 5 [7].

Готовили растворы гексафтортитаната калия с известным содержанием фтора, добавляли необходимое количество гидроксида калия. При этом полагали, что гидролиз аниона TiF_6^{2-} прошёл полностью, и получали растворы с известной концентрацией фтора и рН 12-12.5. Отделяли центрифугированием раствор от осадка.

Для определения в нём содержания фтора ионометрическим методом (фторселективный электрод Вольта-3000, рН-метр Анион 7000) растворы делили на 3 части и нейтрализовали до рН 4-6 серной, азотной или хлористоводородной кислотой.

Результаты определения ионометрического определения концентрации фтора в растворах приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, в растворах, в которые вводились азотная или хлористоводородная кислоты, определённое содержание фтора равнялось ожидаемому, в то время как в растворе с серной кислотой найденная концентрация фторид-иона была примерно на 7.5% меньше.

Полученные данные подтверждают, что при оптимальных условиях гидролиз аниона TiF_6^{2-} протекает полностью.

Более низкая концентрация фтора, определённая в растворах, содержащих ион SO_4^{2-} , объясняется тем, что в этих растворах наряду с ионом F^- , определяемым ионометрическим методом, часть фтора присутствует в форме, не определяющейся с помощью фторселективного электрода.

Такой формой, вероятно, является фторсульфоновая кислота (HSO_3F) или комплексный анион $SO_4F_3^-$. Прежде [8-10] было показано, что этот анион существует при 50-75оС в растворах, содержащих 44-60 мас.% H_2SO_4 и 6-10% HF, а также значительные концентрации лантаноидов и титана, причём из растворов были выделены фазы $LnSO_4F \cdot nH_2O$ ($Ln=Y, Ce, Nd$).

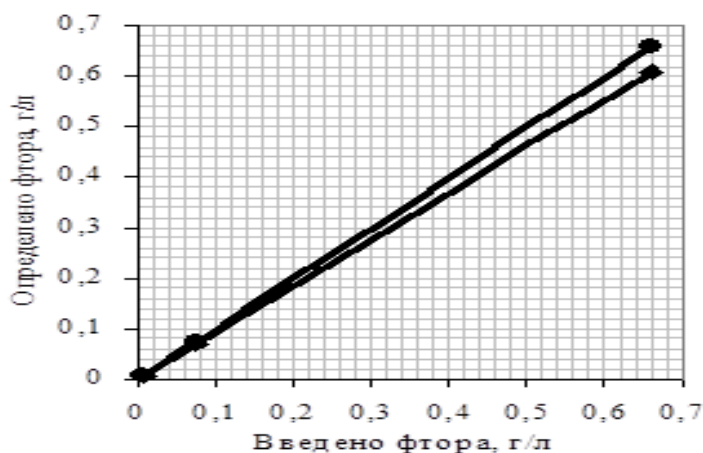


Рисунок – Влияние примесных анионов на эффективность определения фтора в растворах фторидов щелочных элементов ионометрическим методом: ● – Cl^- , NO_3^- ; ■ – SO_4^{2-}

В сернокислых растворах более низкой концентрации (9.5-20 мас.%) образованием SO_4F_3^- при комнатной температуре была объяснена повышенная растворимость фторидов LaF_3 и YbF_3 по сравнению с их растворимостью в одноосновных кислотах [11].

В настоящей работе показано существование комплексного фторсульфатного аниона в низкоконцентрированных водных растворах.

В заключение отметим, что существование комплексного фторсульфатного аниона может быть одной из прежде не учитывавшихся [например, 12] причин, затрудняющих отгонку фтора из сернокислых растворов.

Выводы:

Разработан метод определения содержания фтора во фторидных комплексах титана.

Впервые показано существование в низко-концентрированных растворах сульфатно-фторидных комплексных анионов, препятствующих определению в них содержания фтора.

Литература:

1. Локшин Э.П., Беликов М.Л. Очистка воды от фтора соединениями титана // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 9. С. 1505-1510.
2. Патент 2228911 России. МПК7 C 02 F 1/28, 1/58, 1/52. Способ очистки сточных вод от фтора / Локшин Э.П., Беликов М.Л. Заявл. 08.04.03. Опубл. 20.05.04. Бюл. № 14.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т. 2. Л.: Химия, 1971. 456 с.
4. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.
5. Локшин Э.П., Седнева Т.А. О стабилизации анатаза фторид-ионом // ЖПХ, 2006, Т. 79. Вып. 8. С. 1238-1241.
6. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Москва: Мир, 1968. 276 с.
7. Ласточкина А.А., Шека И.А. Взаимодействие гексафторотитаната калия с едким натрием и аммиаком // Украинский химический журнал. 1964. Т. 30. № 9. С. 896-900.
8. Белокосков В.И., Загинайченко Н.И., Ахметова Т.В. и др. Взаимодействие в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при 50 и 75°C // Химия и технология минерального сырья Кольского полуострова. Санкт-Петербург: Наука, 1992. С. 94-104.
9. Белокосков В.И., Загинайченко Н.И., Ахметова Т.В. и др. Взаимодействие в системе $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при 50 и 75°C // Химия и технология минерального сырья Кольского полуострова. Санкт-Петербург: Наука, 1992. С. 85-94
10. Панасенко Е.Б., Загинайченко Н.И., Белокосков В.И. и др. Исследование взаимодействия в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при 75°C // ЖНХ. 1988. Т. 33. № 12. С. 3171-3175.
11. Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Ивлев К.Г., Тареева О.А. Растворимость LaF_3 и YbF_3 в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты // ЖНХ. 2004. Т. 49. № 4. С. 707-710.
12. Петров В.Б., Муждабаева М.А., Прокофьева Т.А. Извлечение фтора из фторидносернокислых растворов титана в присутствии диоксида кремния // Физико-химические и технологические исследования переработки минерального сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1989. С. 84-87.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$ И $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$

Бобрева Л.А.

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

Методом ИК-спектроскопии исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$. Обнаружено, что основные параметры полос поглощения зависят от концентрации легирующей добавки Mg. Спектр кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$ существенно ($\approx$ на 50 см^{-1}) сдвинут в высокочастотную область.

Монокристалл ниобата лития (LiNbO_3) широко используется в оптической обработке сигналов, а также для генерации и преобразования оптического излучения. Многие физические и химические свойства кристаллов LiNbO_3 зависят от легирующих ионов, и протон (H^+) является одним из них. Водород в структуре кристалла LiNbO_3 образует примесный гидроксильный комплекс OH^- , который существенно влияет на физические характеристики материалов: повышает проводимость, понижает

эффект фоторефракции (optical damage) и величину коэрцитивного поля [1]. Концентрация протонов в кристалле LiNbO_3 колеблется от 10^{18} до 10^{19} см^{-3} [1]. Легирующие добавки влияют на оптические свойства монокристаллов используемых в различных областях применения. Знание расположения примесей в кристаллической решетке LiNbO_3 является необходимым условием для понимания микроскопических процессов, вызываемых легированием. Инфракрасная (ИК) спектроскопия поглощения LiNbO_3 , в области валентных колебаний OH^- групп способствует пониманию локализации дефектов в LiNbO_3 связанных с легирующими примесями.

В данной работе в области валентных колебаний OH^- групп исследован спектр ИК-поглощения монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}:(0.63 \text{ вес.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$, перспективных в качестве нелинейно-оптических материалов с низким эффектом фоторефракции.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}:(0.63 \text{ вес.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$, были выращены методом Чохральского по единой технологии, подробно описанной в работе [2], из расплава конгруэнтного состава (48.6 мол.% Li_2O).

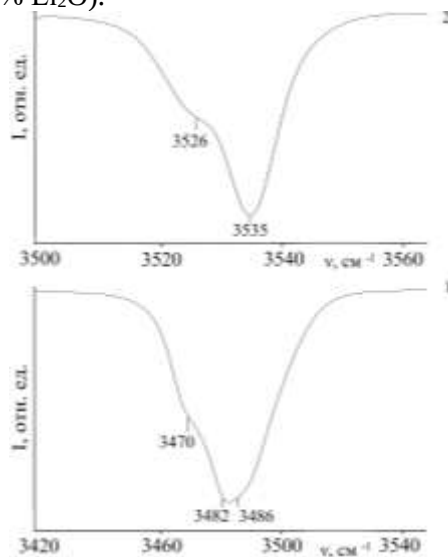


Рис 1. Спектры ИК-поглощения монокристаллов НЛ в области валентных колебаний OH^- -групп: 1- $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}:(0.63 \text{ вес.}\%)$, 2- $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$.

Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \cdot 7 \cdot 6 \text{ мм}^3$), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осям X, Y, Z (Z – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп для 1 - $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}:(0.63 \text{ вес.}\%)$; 2- $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$. В спектре ИК-поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}:(0.63 \text{ вес.}\%)$ в области валентных колебаний OH^- групп проявляется расщепление полосы поглощения на несколько компонентов с частотой 3470 см^{-1} , 3482 см^{-1} , 3486 см^{-1} . Спектр кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$ существенно ($\approx$ на 50 см^{-1}) сдвинут в высокочастотную область и в нем также проявляется расщепление полосы поглощения на несколько компонентов одинаковой поляризации с частотами $3526, 3535 \text{ см}^{-1}$.

Наличие расщепления полосы поглощения на несколько компонентов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}:(0.63 \text{ вес.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$ свидетельствует о разных позициях OH^- -групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей O-H в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li^+ , Nb^{5+}) и легирующими катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} , Y^{3+} .

Появление полос поглощения в ИК-спектрах в области валентных колебаний водородных связей кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{M}^{3+}$ зависит от валентного состояния и положения (в позициях Li^+ или Nb^{5+}) легирующей примеси в кристаллической решетке LiNbO_3 [3]. При легировании кристалла ниобата лития катионами Mg^{2+} существуют два концентрационных порога $\sim$ при 3.0 и $\sim$ при 5.5 мол. % MgO в расплаве [4]. При легировании кристаллов LiNbO_3 примесью магния около значения первой «пороговой» концентрации ионы Mg^{2+} заменяют ионы Nb_{Li} , находящиеся в литиевых позициях идеальной структуры стехиометрического состава. Когда концентрация легирующей примеси магния превышает второе «пороговое» значение ионы Mg^{2+} заменяют ионы Nb_{Li} и ионы Nb^{5+} в Nb-позициях. В такой ситуации катионы Mg^{2+} могут действовать, как отрицательно заряженные дефекты $[\text{Mg}_{\text{Nb}}]^{3-}$ в

кристаллической решетке и тогда в структуре могут образовываться комплексные дефекты типа Mg-OH-Me (Me - легирующий, примесный или основной катион). Эти новые дефекты способны привлечь протоны, которые могут локализоваться, образуя новые водородные связи с кислородом.

Предполагается, что трехвалентные легирующие примеси в дефектном комплексе Mg-OH-M замещают либо позиции лития, либо ниобия. Согласно данным работы [5] в кристаллах с концентрацией магния выше второго «порогового» значения $\text{LiNbO}_3\text{:Gd:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Y:Mg}$ значительная часть трехвалентных ионов занимает случайные позиции в кристаллической решетке LiNbO_3 , и даже частично не замещают Nb. Таким образом, в ИК-спектрах не регистрируется полоса поглощения в области валентных колебаний водородных связей с легирующей примесью (M-OH колебания). Отсутствие полосы поглощения в спектрах объясняется, с точки зрения, появления самокомпенсированного зарядного диполя типа $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-M}_{\text{Nb}}$ [6].

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

Список литературы

- 1.Y. Kong, J. Xu, W. Zhang, G. Zhang, // J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 1331.
- 2.Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. // J.Crystal Growth. 2006. V.291. P.390-397.
- 3.Xi-Qi Feng and Tong B Tang // J. Phys.: Condens. Matter 5 (1993) 2423-2430.
- 4.Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны, Москва, Наука (2003).
- 5.Kovacs L., Rebouta L., Soarest J. C., da Silva M. F., Hage-Alill M., Stoquert J. P., Siffer P., Sanz-Garcia J. A., Corradit G., Szallert Zs. and Polgar K. //J. Phys: Condens. Matter. 1993.5. P. 781-794.
- 6.Kovacs L., Szaller Zs., Cravero I., Foldvari I. and Zaldo C. // J. Phys Chem. Solids. 1990. 51. №5 P.417-420.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Богомоллов Д.И.

*Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
bogden@misis.ru*

Твердотельные термоэлектрические преобразователи имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими охлаждающими и генераторными устройствами: простота конструкции, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Однако, для по-настоящему широких промышленных применений термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенное повышение их эффективности. Термоэлектрические материалы работают в условиях переменных температурных градиентов, поэтому твердые растворы на основе халькогенидов висмута, полученные методом кристаллизации из расплава недостаточно механически устойчивы, так как легко разрушаются по плоскостям спайности, что сказывается на сроках службы охлаждающих модулей. Поэтому в настоящее время интерес вызывают термоэлектрические мелкозернистые материалы, которые более прочные, чем материалы полученные кристаллизацией из расплава, а увеличение термоэлектрической эффективности, в них можно достичь за счет уменьшения решеточной теплопроводности в результате возрастания рассеяния фононов на границах зерен и структурных дефектах внутри зерен. Одним из способов получения мелкозернистых материалов является интенсивная пластическая деформация. Полученные после деформации заготовки обладают большими геометрическими размерами, мелкодисперсной структурой и отсутствием пор, пониженной теплопроводностью, сравнительно высокой механической прочностью, а также устойчивостью к термическим воздействиям.

В данной работе сконструирована составная пресс-форма для процесса равноканального углового прессования (РКУП), которая была использована для получения термоэлектрических материалов. Совершенствование пресс-формы проводили на основе математического моделирования пластического течения и экспериментального контроля структуры и свойств.

Для моделирования процесса РКУП был использован конечно-элементный комплекс «Crystmo/Mag». В процессе расчета происходило изменение расчетной (лагранжевой) сетки и формы образца от времени на разных этапах процесса. Были построены графики зависимости скорости течения материала от времени процесса по двум взаимно перпендикулярным осям X и Y (ось X направлена вдоль оси экструзии в первом и третьем канале, ось Y направлена вдоль оси экструзии во втором канале). Из распределений изолиний, составляющих скорости пластического течения по оси X и Y, приведенных на рисунке 1, видно, что после выхода материала из фильеры скорость движения материала по оси X становится одинаковой как в радиальном, так и осевом направлении. При этом наблюдалось увеличение скорости по оси Y по мере удаления материала от узкого конца фильеры. Для анализа напряженно-деформированного состояния образца использовались главные максимальные напряжения и суммарные максимальные деформации, возникающие в образце в процессе экструзии. Критическими точками для выбранной геометрии фильеры являются участки, где направление движения экструдированного материала меняется на 90° . В этих областях достигаются максимальные значения деформаций и напряжений.

Полученные данные позволили проанализировать особенности процесса и хорошо согласовались с реальными режимами прессования. По распределению максимальных деформаций отчетливо видно, что на выходе из фильеры за счет разных значений деформаций, стержень изгибается. Данные, полученные в результате математического моделирования, были использованы для оптимизации геометрии составной пресс-формы при проведении РКУП с тремя каналами.

В работе экспериментально исследованы закономерности формирования дефектной структуры термоэлектрических материалов на разных этапах пластического течения в процессе равноканального углового прессования с тремя каналами. Показано, что при такой схеме деформации структура материала получается мелкодисперсная, однородная с благоприятной текстурой, при которой плоскости спайности зерен ориентируются вдоль оси экструзии. В результате исследований структуры и свойств выбрана оптимальная температура равноканального углового прессования для термоэлектрических материалов, которая соответствует пониженным дорекристаллизационным температурам.

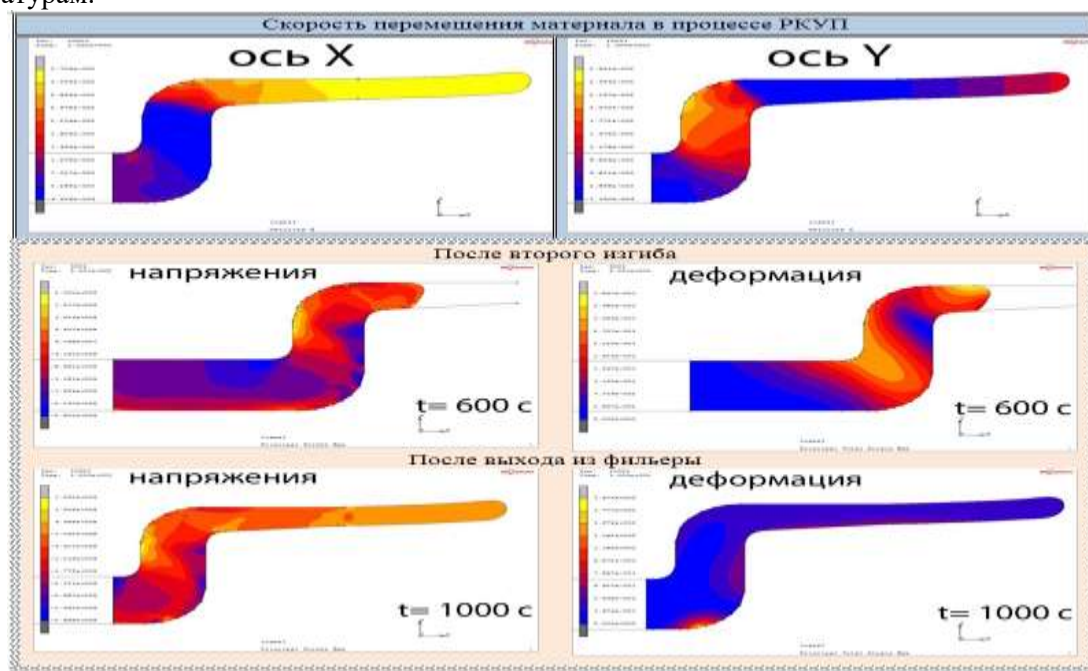


Рис. 1. Распределения скорости перемещения материала в процессе РКУП для различного времени вдоль оси X и вдоль оси Y, а также главных максимальных напряжений и суммарных максимальных деформаций для различных моментов времени

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-02-01794 А «Теоретическое и экспериментальное исследование особенностей пластической деформации, формирования микроструктуры и свойств термоэлектриков на основе халькогенидов висмута и сурьмы в процессах горячей экструзии».

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА МЕТАЛЛА В МЕТАЛЛЕ

Галкина В.В.

Россия, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», kriger@kemsu.ru

Использование наночастиц в различных приложениях повышает требования к анализу их строения и состава. В случае наночастиц металлов принципиально важным является установление доли химически связанного металла (оксида, гидроксид, карбида и др.). Наличие оксида влияет на реакционную способность катализаторов в виде нанесенных на носитель наночастиц, и горючей составляющей в порохах, топливах и взрывчатых веществах [1]. Рентгеноструктурный анализ не всегда позволяет установить наличие оксидных фаз и оценить их содержание [2]. Методы, основанные на поглощении синхротронного излучения, имеют высокую себестоимость и доступны лишь в ограниченном круге научных центров. Цель работы заключалась в разработке и апробации способа определения количества металла и оксида в наночастицах алюминия. В частности, доля оксида оказывает значительное влияние на условия лазерного инициирования композитов на основе вторичных взрывчатых веществ с наночастицами алюминия.

Предлагаемая методика заключается в растворении пробы образца в растворе гидроксида натрия с фиксацией объема выделяющегося молекулярного водорода. Для апробации методики собрана установка с возможностью измерения объема водорода до 50 мл и точность 0.2 мл. Установка представляла собой бюретку к которой через подвижное соединение (резиновой трубкой) присоединялась двурогая пробирка. Изначально навеска металла и щелочь помещались в различные отсеки. Затем при повороте пробирки щелочь с металлом проводилось в соприкосновение, сопровождающееся началом газовой выделения. Вытесняемая из бюретки вода уходила в расширительную емкость через нижнее отверстие бюретки. На точность изменения влияет возможные утечки водорода через недостаточно плотные соединения. При оставлении установки после окончания реакции на 12 часов уменьшение объема водорода составляло около 4-6 мл. Далее количество алюминия в полученном растворе гидроксиалюмината определялось с помощью гравиметрического метода. Объем раствора доводили до 50 мл, отбирали аликвоту 10 мл и переносили её в стаканчик. Реакцию среды доводили до кислой среды по метиловому красному. После этого добавляли гидроксид аммония до тех пор пока среда не становилась щелочной по метиловому красному. Раствор нагревали до кипения. К полученному раствору добавляют по каплям при перемешивании 2,5%-ный уксуснокислый раствор оксихинолина в количестве в 1,5-кратном избытке. Затем, если среда становилась кислой, вновь добавляли разбавленный раствор аммиака до перехода индикатора в щелочную форму. Смесь кипятят в течение 1 мин, охлаждают и фильтруют через бумажный фильтр. По окончании фильтрования осадок промывали несколько раз горячей водой. Затем помещали фильтр с осадком в тигель и высушивали до постоянной массы. Выбор в качестве реагента 8-оксихиналина определялся большой величиной молярной массы в гравиметрической формы.

Методика апробирована с использованием стандартного образца – таблеток алюминия марки ХЧ. Поскольку растворение занимало продолжительное время, таблетка алюминия предварительно измельчалась до получения тонких чешуек. Максимальная масса образца составляла 30 мг. К достоинству методики относится следующее: количество металла уточняется гравиметрическим способом, способствуя существенному уменьшению ошибки. В случае алюминия молярные массы металла и кислорода отличаются слабо, однако при использовании наночастиц другой природы (железо, кобальт, никель) отличием молярной массы является существенным, и точное определение доли оксида становится невозможным без стадии растворение с фиксацией объема выделяющегося водорода. Вывод: сформулирована и апробирована методика определения металла и его оксидов наночастицах на основе измерения объема водорода при его растворение в кислоте или щелочи с последующей верификацией в количестве металла гравиметрическим методом. Достоинством методики является использование относительно дешевого оборудования, имеющегося в любой химической лаборатории. Автор выражает благодарность научному руководителю к.п.н. Булгаковой О.Н.

Литература и источники

1. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Звеков А.А. и др. Модификация свойств взрывчатых материалов добавками нанодисперсных энергоемких металлических частиц //Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 183-192.

2. Pugachev V. M., Dativ K. A., Valnyukova A. S. и др. Synthesis of copper nanoparticles for use in an optical initiation system // Наносистемы: физика, химия, математика. 2015. Т. 6. № 3. С. 361-365.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии // Издательство химия. 1971. Т 2. С. 393 – 394.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ СОСТАВОВ PETN – НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ

Галкина Е.В.

Россия, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», kriger@kemsu.ru

Разработка новых материалов для капсулей оптических детонаторов является актуальной задачей, в рамках которой особое внимание уделяется разработке и исследованию модели теплового взрыва в микроочаговом варианте. В работах нашей лаборатории микроочаговая модель адаптирована к лазерному инициированию вторичных взрывчатых веществ (ВВ), содержащих светопоглощающие наночастицы металлов. Для модернизации модели проведен учет ряда физических процессов, ранее считавшихся несущественными (фазовые переходы, поглощение и рассеяние света с расчетом оптических свойств наночастиц, композитов и др.) [1, 2]. В результате удалось на качественном, а иногда и на количественном уровне описать как старые экспериментальные закономерности импульсного инициирования ВВ (зависимость критической плотности энергии от длительности импульса), так и новые эффекты, предсказанные в рамках разрабатываемой концепции (зависимости критериев инициирования от длины волны лазерного импульса, радиуса и массовой концентрации сенсibiliзирующих наночастиц). Актуальность дальнейшего исследования микроочаговой модели имеет как фундаментальное значение (развитие модельных представлений о механизмах лазерного инициирования ВВ), так и прикладное значение оптимизации состава оптических детонаторов.

Цель настоящей работы - расчет в рамках модели [3, 4] зависимости критических параметров инициирования реакции взрывного разложения PETN от радиуса наночастиц 12 металлов, определить возможность описания рассчитанных зависимостей для всех радиусов включений и длительностей импульса единой характеристической кривой. В качестве модельной системы выбраны композиты на основе штатного вторичного взрывчатого вещества PETN и наночастиц 12 металлов. Для композитов PETN с наночастицами серебра, золота, меди, алюминия, кобальта, хрома, железа, никеля, свинца, палладия, олова и ванадия в диапазоне радиусов от 10 нм до 120 нм рассчитаны критические плотности энергии (H_c). Моделирование проведено для импульсов Гауссовой формы и длительностью на полувысоте 12, 14, 20 и 30 нс. Методика расчета и пакет прикладных программ описаны в работах [5].

Рассчитаны и аппроксимированы аналитическими выражениями зависимости критической плотности энергии и температуры перехода реакции во взрывное разложение от радиуса (R) наночастиц исследуемых металлов. Показано, что при уменьшении радиуса наночастицы от 120 нм до 10 нм температура вспышки увеличивается, при этом существенно возрастает вклад разогрева за счет химической реакции. Рассчитаны координаты минимумов зависимости $H_c(R)$ исследуемых композитов. Предложен инвариант взрывного разложения композитов PETN – наночастицы металлов лазерным импульсом. На примере инициирования взрывного разложения композитов PETN с наночастицами олова показано, что время появления максимального нагревания в системе связано с критической плотностью энергии. При изменении радиусов наночастиц в 12 раз входящие в инвариант множители отличаются почти в три раза, а их произведение изменяется всего на 5 %. Величины температуры вспышки очага при максимальных радиусах наночастиц для 12 металлов различаются не более чем на 19 К.

В пределе коротких длительностей импульса теплоемкость металла не влияет на критическую плотность энергии инициирования. Зависимости $H_c(R)$ для различных длительностей импульса не пересекаются и имеют минимумы с координатами (H_{min} и R_{min}). Исследуемые металлы образуют ряд, в котором происходит уменьшение оптимального радиуса (R_{min}): свинец, олово, алюминий, серебро, золото, палладий, ванадий, хром, медь, железо, кобальт, никель. Показано, что данный ряд совпадает с порядком увеличения объемной теплоемкости металлов. Одновременно с уменьшением абсциссы минимума на зависимости $H_c(R)$ (R_{min}) происходит увеличение значения плотности энергии в данной точке (H_{min}). Наименьшую рассчитанную плотность энергии демонстрируют составы с наночастицами свинца, наибольшую – с наночастицами никеля. Увеличение наименьшей

критической плотности энергии в ряду металлов от свинца к никелю составляет 34.3%. Получены спрямляющие координаты для зависимости H_{min} и R_{min} от длительности импульса для всех металлов, определены параметры этих зависимостей, позволяющие получить значения координат минимума $H_c(R)$ для произвольных длительностей импульсов и металлов с известной теплоемкостью. Использование характеристик 12 металлов в настоящей работе позволило исследовать влияние теплоемкости наночастиц в интервале от 1.45874 (свинец) до 3.958575 Дж/(см³·К) (никель) на основные характеристики процесса лазерного инициирования. Полученные аналитические выражения, количественно описывающие результаты расчетов, позволяют прогнозировать влияние теплоемкости и в более широких пределах, что необходимо для расширения круга материалов, рассматриваемых как перспективные добавки, обеспечивающие селективную чувствительность взрывчатых веществ к лазерному излучению.

Поиск характеристик процесса (инвариантов), мало изменяющихся при варьировании других параметров системы является важной частью кинетического анализа механизмов физико-химических процессов. Определены аналитические зависимости критических параметров от длительности импульса и теплоемкости матрицы и включения. Показано что зависимость $H_c(R)$, нормированная на минимальное значение критической плотности энергии от нормированного на оптимальный радиуса наночастиц не зависит от природы включения и длительности импульса и является характеристической кривой, получено ее аналитическое выражение, определены параметры для PETN. Следовательно, зависимость критической плотности энергии инициирования взрывчатого вещества от радиуса наночастиц металла в безразмерном виде описывается универсальной зависимостью. Единственный входящий в данную зависимость параметр металла – объемная теплоемкость. Точность описания характеристической кривой зависимости $H_c(R)$ при различных длительностях импульса в широких пределах от 10 нс до 150 нс и 12 различных металлов выполняется с точностью не хуже 1.5 %, что значительно ниже точности экспериментального определения этого параметра.

Для экспериментальной проверки следствий теоретического анализа модели получены вероятностные кривые взрывного разложения прессованных таблеток PETN с наночастицами никеля различного радиуса, при их инициировании импульсом неодимового лазера длительностью 14 нм. Показано, что в соответствии с теоретическими представлениями, зависимость $H_c(R)$ имеет минимум в прогнозируемой области радиусов наночастиц. В эксперименте использованы порошки никеля с радиусами в максимуме распределения по радиусам 30, 40 и 70 нм. Согласно следствиям модели, минимальное значение H_c должно наблюдаться для среднего радиуса и для меньшего и большего радиуса H_c должно уменьшаться. В эксперименте получены значения H_c составили 0.9, 0.7 и 1.4 Дж/см², демонстрируя экстремальную зависимость. Таким образом, зависимость критической плотности энергии инициирования от радиуса наночастиц немонотонна. Показано, что результаты моделирования в рамках концепции теплового взрыва в микроочаговом варианте согласуются с экспериментом. Полученные результаты существенно продвигают микроочаговую концепцию теплового взрыва и необходимы для создания методики оптимизации капсульных составов оптических детонаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Задание № 3.5363.2017/БЧ). Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Кригеру В.Г.

Литература и источники

1. Адуев Б. П., Ананьева М. В., Звеков А. А. и др. Микроочаговая модель лазерного инициирования взрывного разложения энергетических материалов с учетом плавления // ФГВ. 2014. Т. 50, № 6. С. 92-99.
2. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звеков А. А. и др. Влияние эффективности поглощения лазерного излучения на температуру разогрева включения в прозрачных средах // ФГВ. 2012. Т.48, № 6. С. 54-58.
3. Александров Е. И., Ципилев В. П. Исследование влияния длительности возбуждающего импульса на чувствительность азида свинца к действию лазерного излучения // ФГВ. 1984. Т. 20, № 6. С. 104-108.
4. Буркина Р. С., Морозова Е. Ю., Ципилев В. П. Иницирование реакционно-способного вещества потоком излучения при поглощении его неоднородностями вещества // ФГВ. 2011. Т. 47, № 5. С. 95-105.

5. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звеков А. А. и др. Процессы теплопереноса при лазерном разогреве включений в инертной матрице // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т.20, № 3. С. 375-382.

ОЦЕНКА ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В СПЛАВЕ NI-MN-IN ПОСЛЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Грешнова Е.Д.

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, efimova@imp.uran.ru

Сплавы Гейслера системы Ni-Mn-In имеют обратимый структурный фазовый переход из высокотемпературной фазы с кубической кристаллической структурой типа $L2_1$ в низкотемпературную мартенситную фазу. Температура мартенситного перехода таких сплавов зависит от состава. В настоящей работе исследовался сплав $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$, у которого температура мартенситного превращения лежит чуть выше комнатной. Известно, что термоупругие структурные мартенситные переходы сопровождаются значительными деформациями кристаллической решетки, что приводит к росту внутренних напряжений в материале и может негативно сказаться на его эксплуатационных свойствах. Цель данного исследования - оценить изменение уровня внутренних напряжений в сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ после многократно повторяющегося мартенситного превращения, и изучить как при таких условиях изменяются его структура и микротвердость.

Отожженные образцы из сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ были подвергнуты термоциклической обработке (ТЦО) по схеме нагрев-охлаждение. Три группы образцов нагревались в область высокотемпературной фазы до температур 363, 473 и 573 К соответственно, затем охлаждались ниже мартенситной точки до температуры жидкого азота 77 К. Для каждой группы образцов было проведено 20 циклов нагрев-охлаждение. С помощью оптической и электронной микроскопии изучали особенности микроструктуры сплава до и после ТЦО.

Было установлено, что термоциклическая обработка мало влияет на внутреннее строение зерен, однако с ростом разницы температур нагрева и охлаждения увеличивалась деформация границ зерен, они разрушались или становились зубчатой формы.

Современные виды микроскопии предлагают новый подход для исследования кристаллических материалов, что позволяет выявлять особенности их микроструктуры. Одним из таких подходов является автоматический анализ картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), который в последние годы все активнее применяется для изучения процессов, происходящих в твердых телах, например, мартенситного превращения. В настоящей работе с помощью EBSD-анализа были получены черно-белые картины качества изображения (image quality), снятые на образцах из сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ в отоженном состоянии и после двадцати циклов нагрев-охлаждение по схеме 473 К $\leftrightarrow$ 77 К. Картины качества изображения определяются возможностью расшифровки линий Кикучи, что может быть мерой степени напряженности материала. Областям, в которых расшифровка линий Кикучи затруднена, соответствуют темные участки. В случае, когда расшифровка происходит полностью, области окрашены в белый цвет. Это зависит от деформации кристаллографической решетки. Полученные картины качества изображения исследуемого сплава в отоженном состоянии имеют более высокий контраст по сравнению с картинами качества изображения сплава после термоциклической обработки. Это указывает на увеличение искажений кристаллографической решетки и рост внутренних напряжений в материале. Такой вывод подтверждает и рост микротвердости сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$. Обнаружено, что после каждого цикла нагрев-охлаждение микротвердость сплава увеличивается. Чем больше разница температур нагрева и охлаждения, тем выше значение микротвердости сплава после двадцати циклов термоциклической обработки.

Автор выражает благодарность Калетиной Ю.В., д.т.н., за помощь в проведении экспериментов и подготовке материалов работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Структура», № 01201463331) при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-03-00043).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ АЛМАЗА ИЗ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ

Грешняков В.А.

Россия, Челябинский государственный университет, greshnyakov@csu.ru

Углеродные материалы с алмазоподобной структурой обладают высокими механическими характеристиками. К настоящему времени теоретически предсказана возможность существования нескольких десятков полиморфных разновидностей алмаза, из которых пока синтезированы только несколько фаз [1]. Поэтому необходим поиск путей экспериментального получения новых, теоретически предсказанных полиморфов алмаза. Одним из возможных способов синтеза может быть воздействие высокими напряжениями на углеродные графитоподобные материалы. Из разнообразных полиморфных разновидностей алмаза согласно теоретическим оценкам одними из наиболее устойчивых фаз должны быть фазы LA6, LA7 и LA10, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях [1]. В данной работе выполнены расчеты фазового превращения тетрагонального графита в полиморфные разновидности алмаза LA6, LA7 и LA10.

Теоретическое исследование устойчивости и возможных путей получения новых полиморфных разновидностей алмаза было выполнено по методике из работы [2]. Расчеты структур и энергетических характеристик углеродных соединений были произведены методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении.

В результате расчетов установлено, что из фазы LA6, LA7 и LA10 могут быть получены из тетрагонального графита L_{4-8} с чередованием графеновых слоев AA, AB и ABCD, соответственно. Формирование фазы LA6 из графита происходит при давлении 44 ГПа, тогда как фазы LA7 и LA10 образуются при давлениях 46 и 40 ГПа, соответственно. В процессах этих фазовых переходов должно происходить скачкообразное увеличение плотности на величину $\sim 10\text{--}13\%$ и изменение энтальпии от -0.31 до -0.54 эВ/атом (рис. 1б). Значения давлений, при которых могут быть получены фазы LA6, LA7 и LA10, являются самыми низкими по сравнению с давлениями, при которых возможно получение других полиморфных разновидностей алмаза из гексагонального графита L_6 [2]. Очевидно, это связано с тем, что структура графеновых слоев L_{4-8} находится в более напряженном состоянии по сравнению со структурой гексагонального графена. Следовательно, наиболее вероятный способ синтеза полиморфов алмаза LA6, LA7 и LA10 заключается в сильном одноосном сжатии различных модификаций графита L_{4-8} по оси, перпендикулярной графеновым слоям.

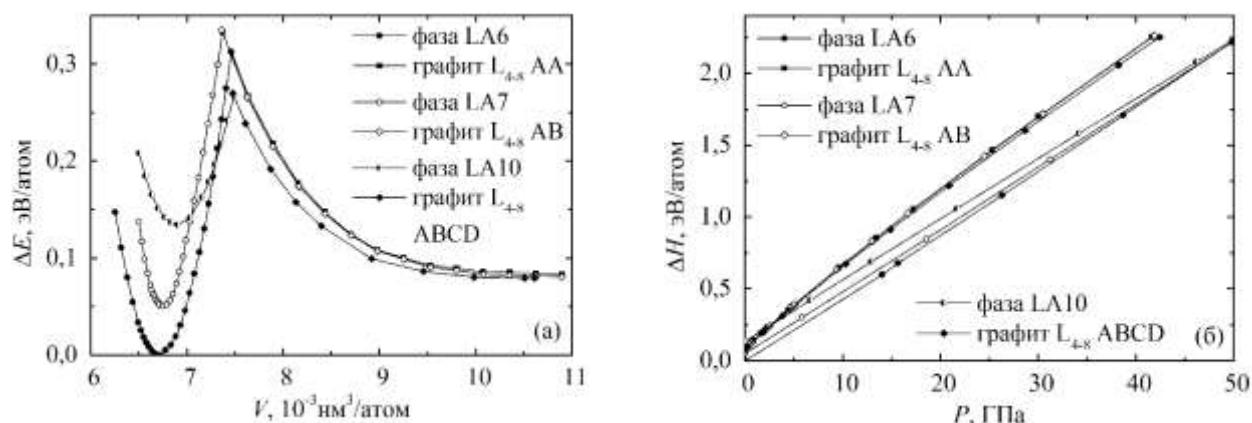


Рис. 1. Графики зависимостей для фазовых переходов «тетрагональные графиты – полиморфы алмаза»: (а) разностной полной энергии от атомарного объема; (б) энтальпии от давления.

Автор выражает благодарность научному руководителю – проф., д. ф.-м. н. Беленкову Е.А. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00030 мол_а «Получение полиморфных разновидностей алмаза из графеновых слоев» и Фонда перспективных научных исследований ЧелГУ.

[1] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. Структура, свойства и возможные механизмы формирования алмазоподобных фаз // ФТТ. 2016. Т. 58, № 10. С. 2069-2078.

[2] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. Исследование формирования лонсдейлита из графита // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. № 2. С. 310-311.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КВАРЦЕВЫХ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СВЕТОВОДОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ПОКРЫТИИ

Демидов В.В.

Россия, Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова, vovecc@mail.ru

Кварцевые микроструктурированные световоды с оболочкой, образованной геометрически упорядоченной системой цилиндрических соосных пустот, и сердцевинной диаметром в несколько десятков микрометров позиционируются как перспективные оптические элементы для применения в различных областях фотоники и волоконной оптики, среди которых особо выделяют направление создания средств передачи и генерации мощных световых потоков с минимальными нелинейными искажениями и дифракционной расходимостью излучения, охватывающих область спектра от 1000 до 2200 нм [1]. Вместе с тем основные усилия исследователей сосредоточены на усовершенствовании конструкции волокон для достижения преимущественных оптических характеристик, в то время как вопросам механической прочности и надежности разрабатываемых структур уделяется чрезмерно малое внимание. Из ограниченного количества литературных источников известно, что прочность кварцевых световодов с пустотами в оболочке определяется плотностью и морфологией дефектов на поверхности, в том числе внутри пустот, и при прочих равных условиях ниже прочности волокон со сплошной оболочкой.

На предыдущем этапе работы [2] нами было установлено, что выбор технологической схемы получения микроструктурированного световода является ключевым фактором, регламентирующим его механические свойства в рамках концепции поликапиллярной сборки. В частности, прочность на растяжение световодов с сердцевинной диаметром около 25 мкм и умеренной долей пустот (~ 0.5) в полимерном защитном покрытии, вытянутых напрямую из исходной сборки, двукратно превышает прочность световодов, изготовленных в двухстадийном процессе (из предварительно полученного прототипа), и сопоставима с прочностью телекоммуникационных волокон (~ 5.5 ГПа). С другой стороны, сравнительно высокий статистический разброс экспериментальных точек в вейбулловском распределении ($m = 5-7$) и наличие ряда компонент, соответствующих низкопрочному состоянию, свидетельствуют об ограниченных эксплуатационных возможностях структурированных объектов с покрытием из полимера, изготовленных по существующим технологическим схемам.

Цель настоящей работы заключалась в создании основ технологии получения и исследовании кварцевых микроструктурированных световодов с большой сердцевинной, обладающих повышенной механической прочностью на растяжение, достигаемой за счет нанесения металлического защитного покрытия. Выбор в пользу покрытия из металла взамен полимерного был обусловлен известной его способностью к упрочнению волокон вследствие противодействия инфильтрации водяных паров из окружающего пространства к поверхности [3]. Но применительно к световодам, имеющим пустоты в оболочке и, следовательно, дополнительные не защищенные от проникновения влаги поверхности, проблема повышения прочности не могла быть решена исключительно заменой типа покрытия.

На первом этапе работы производился отбор кварцевых труб для изготовления капилляров и их последующей сборки в структуру заданной геометрии. Трубы отличались качеством стекломассы (из природного либо синтетического сырья), а также способом обработки наружной и внутренней поверхностей (травление в концентрированной плавиковой кислоте, огневая полировка в пламени кислородно-водородной горелки). Упомянутые трубы перетягивались в капилляры диаметром 200 мкм с нанесением полимерного (эпоксикарилатного) защитного покрытия толщиной около 50 мкм, которые подвергались испытаниям на промышленной разрывной установке. Оценка механической прочности на растяжение производилась в группе из 20 образцов длиной 1 м. Скорость перемещения подвижного держателя составляла 200 мм/мин. Набор данных представлялся в терминах статистики Вейбулла, согласно которой вероятность разрушения F образца определяется выражением [2]

$$\ln \ln(1 - F)^{-1} = m \ln(\sigma) + \ln(l),$$

где σ – величина разрушающего напряжения, l – длина тестируемого образца, m – статистический параметр (чем больше m , тем меньше статистический разброс прочности).

Результаты испытаний показали, что прочность капилляров из кварцевого стекла природного происхождения существенно, в 3-5 раз, ниже прочности элементов из синтетического кварцевого стекла (~ 6 ГПа) независимо от способа предварительной обработки исходных труб, вероятно, из-за большого числа неустраняемых технологических дефектов в толще стекла, которые перетягивались преимущественно без изменения своей морфологии. Вместе с тем было зафиксировано увеличение

прочности капилляров из синтетического сырья приблизительно на 0.5 ГПа (значение параметра m оставалось неизменным и составляло около 100) при увеличении длительности тепловой обработки исходных труб (два прохода кислородно-водородной горелки вместо одного; температура процесса 1600-1700 °С). Причина подобного явления кроется, по-видимому, в более интенсивном испарении трещиноватого приповерхностного слоя стекла. Спустя полгода вытянутые капилляры, поперечный размер полостей которых варьировался от 56 до 124 мкм, не обнаружили падения механической прочности, что свидетельствует о замедленном трещинообразовании на их внутренней поверхности вследствие воздействия водяных паров. Это обстоятельство позволяет прогнозировать относительно высокий уровень прочности микроструктурированных световодов, поскольку размер пустот в них составляет от нескольких единиц до десятков микрометров.

Однослойное металлическое (β -олово) покрытие толщиной 20 мкм наносилось на световоды методом намораживания [4] в результате нестационарного теплообмена движущегося в вертикальной плоскости волокна с расплавом металла. Добавление в расплав 0.5 вес. % висмута препятствовало превращению β -олова в аллотропную модификацию – α -олово, имеющее предрасположенность к быстрому разрушению при температурах ниже 13.2 °С [5]. Экспериментальные образцы световодов диаметром 200 мкм (размер сердцевины 25 мкм) и долей пустот в оболочке около 0.5 были получены по одностадийной технологической схеме (непосредственно из исходной сборки), способствовавшей выглаживанию границы раздела капилляров за счет длительного пребывания сборки в горячей зоне нагревателя в процессе вытягивания. С целью сопоставления прочностных показателей объектов в металлическом и полимерном покрытиях были дополнительно изготовлены световоды идентичной геометрии с покрытием из эпоксиакрилата. Результаты испытаний механической прочности волокон на растяжение (по описанной выше методике) и изгиб (двухточечный) приведены на Рис. 1.

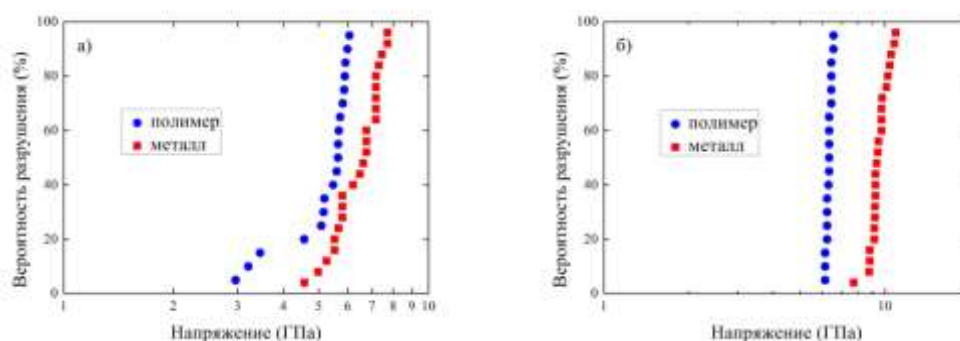


Рис. 1. Прочность на растяжение (а) и изгиб (б) микроструктурированных световодов диаметром 200 мкм с двумя типами защитного покрытия

Как видно из Рис. 1, использование металлического покрытия взамен полимерного ожидаемо привело к улучшению прочностных характеристик микроструктурированных световодов. Например, среднее значение прочности на растяжение увеличилось от 5.25 ГПа ($m = 5$) до 6.51 ГПа ($m = 8$), а прочности на изгиб – от 6.35 ГПа ($m = 49$) до 9.62 ГПа ($m = 15$). При этом сравнительно большой статистический разброс значений в области высокопрочного состояния обусловлен поверхностными дефектами металлического покрытия, а не кварцевого стекла, устранение которых возможно за счет увеличения толщины конструктивной оболочки волокна [4].

Автор выражает благодарность сотрудникам Научно-исследовательского и технологического института оптического материаловедения ВНИИ «ГОИ им. С.И. Вавилова» П.В. Безбородкину, А.В. Хохлову, Е.В. Тер-Нерсисянцу и А.Ю. Кулешу за помощь в постановке и проведении данной работы.

Список литературы:

1. Dong L. Advanced optical fibers for high power fiber lasers // Advances in optical fiber technology: fundamental optical phenomena and applications / Ed. Moh. Yasin. InTech, 2015. P. 221-252.
2. Демидов В.В., Кулеш А.Ю., Пасишник А.С., Тер-Нерсисянц Е.В., Хохлов А.В. Исследование прочностных характеристик кварцевых световодов с микроструктурированной оболочкой в эпоксиакрилатном и металлическом покрытиях // Фотон-Экспресс. 2015. № 6. С. 119-120.
3. Шевандин В.С. Динамика адсорбции водяного пара кварцевым волокном при его вытягивании // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 12. С. 68-71.
4. Шевандин В.С. Одномодовый микроструктурированный световод с большой сердцевиной в металлическом покрытии // Оптический журнал. 2015. Т. 82. № 2. С. 67-71.
5. Krebs R.E. The history and use of our Earth's chemical elements: a reference guide. Greenwood, 2006. 448 p.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Зайцева Е.С.

Россия, ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, zaya261011@gmail.com

Введение

Теплофизические характеристики, такие как поверхностное натяжение металлов и их сплавов являются важной информацией для организации производственных процессов. Накопленные в научной литературе экспериментальные данные по поверхностному натяжению металлов плохо согласуются между собой. В свете этого приобретают огромное значение надежные теоретические измерения поверхностного натяжения металлических сплавов, справедливые в широких интервалах температур и концентраций.

Молекулярная модель бинарной капли

Ниже рассмотрена модель на примере бинарной капли конечного радиуса R . Она сводится к случаю однокомпонентной системы путем приближения доли второго компонента к бесконечно малому значению, а к случаю объемной фазы с плоской границей раздела фаз путем приближения радиуса R к бесконечно большому значению.

В данной работе рассматривается подход [1], основанный на модели решеточного газа, в рамках которой исследуется при постоянной температуре T система (рисунок 1), состоящая из капли [2] (область 1 на рисунке 1) с радиусом R , границы раздела пар – жидкость (2 на рисунке 1) шириной $(\kappa - 2)$ и окружающего пара (область 3 на рисунке 1). Модель решеточного газа учитывает собственный объем молекул и взаимодействия между ними. Объем системы разбивается на отдельные элементарные ячейки объемом $v_0 = \lambda^3$ со стороной в диаметр молекулы λ (все размеры в системе измеряются в величинах диаметра молекулы λ). Ячейки объединяются в сферические монослои, в которых они характеризуются числом связей с ближайшими соседями $z_{qp}(R)$ либо в том же самом монослое ($p = q$), либо в соседних ($p = q \pm 1$).

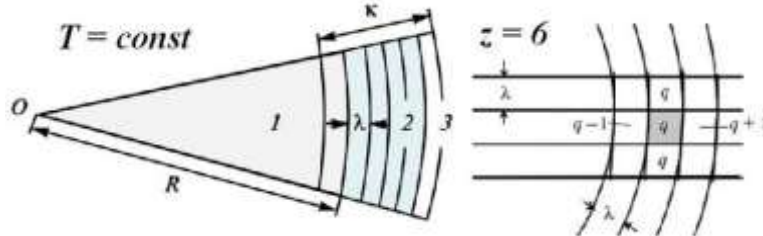


Рис. 1. Схематический фрагмент капли радиусом R

Для анализа свойств системы строится концентрационный профиль внутри переходной области, определяемого системой нелинейных уравнений:

$$\theta_q^i = \frac{\Lambda_q^i(R)}{1 + \Lambda_q^A(R) + \Lambda_q^B(R)}, \quad 1 < q < \kappa, \quad i = A, B, \quad (1)$$

где θ_q^i – плотность компонента i в слое q , $\Lambda_q^i(R)$ – функция, учитывающая в квазихимическом приближении прямые корреляции между взаимодействующими частицами:

$$\Lambda_q^i(R) = a_i P_i \prod_{p=q-1}^{q+1} \left(1 + \left[\exp \left\{ \frac{\varepsilon_{iA}}{R_B T} \right\} - 1 \right] t_{qp}^{iA} + \left[\exp \left\{ \frac{\varepsilon_{iB}}{R_B T} \right\} - 1 \right] t_{qp}^{iB} \right)^{-z_{qp}(R)}$$

R_B – газовая постоянная, P_i – давление насыщенного пара, a_i – постоянная Генри, ε_{ij} – энергия взаимодействия частиц сорта i и j , t_{qp}^{ij} – условная вероятность нахождения молекулы сорта i в ячейке слоя q рядом с j в ячейке слоя p .

Решением системы уравнений (1) является концентрационный профили компонентов θ_q^i (пример для одного из компонентов показан на рисунке 2а), $1 < q < \kappa$. По ним восстанавливаются все парные функции внутри переходной области t_{qp}^{ij} (рисунок 2б), $p = q, q \pm 1$.

Через полученные функции можно рассчитать поверхностное натяжение σ плоской границы фазы или равновесной капли радиуса R по выражению:

$$\sigma = \frac{\lambda}{F_{\rho_e}} [\sum_{q \leq \rho_e} F_q (\pi_1 - \pi_q) + \sum_{q > \rho_e} F_q (\pi_\kappa - \pi_q)] = \frac{\lambda}{F_{\rho_e}} \sum_{q=1}^{\kappa} F_q (\pi_1 - \pi_q),$$

где F_q – доля узлов монослоя q от общего объема переходной области, ρ_e – номер монослоя, в котором лежит эквимолекулярная поверхность, π_q – локальное внутреннее давление:

$$\pi_q v_0 = -\beta^{-1} \left[\ln \theta_q^V + \frac{1}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \ln \left(\frac{\theta_{qp}^{VV}}{\theta_q^V \theta_p^V} \right) \right].$$

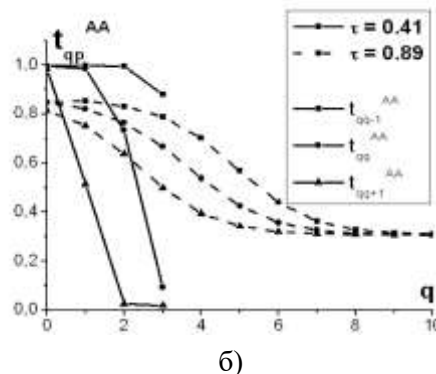
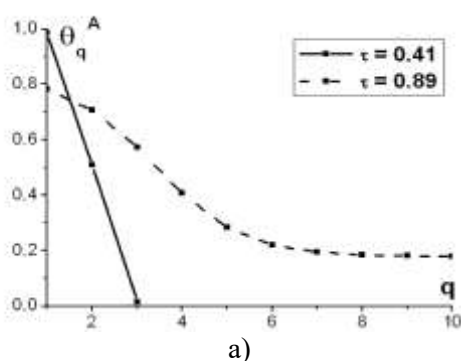


Рис. 2. Профили а) плотности компонента А и б) уловных плотностей t_{qq-1}^{AA} (квадраты), t_{qq}^{AA} (круги) и t_{qq+1}^{AA} (треугольники) внутри переходной области капли для приведенных температур $\tau = 0.41$ (сплошные) и 0.89 (пунктирные линии) (нормировка на критическую температуру системы)

В работе было исследовано

Описанная модель позволила исследовать в рамках настоящей работы как макрофазы, так и капли конечного размера чистых металлов и их сплавов в жидком и твердом состоянии. Основное внимание уделено разработке подходов для жидкого состояния, а для аналогичных твердых систем алгоритмы перестроены с учетом простейших кубических структур.

С целью уточнения параметров Леннард – Джонсовского потенциала были изучены фазовые диаграммы металлических сплавов и сопоставлены значения критических параметров с экспериментом.

В рамках анализа характеристик границ раздела фаз чистых металлов и их сплавов были получены изотермы зависимости давления и плотности объемных фаз, концентрационные профили переходной области между фазами, внутренние давления объемных металлических фаз и равновесных капель конечного размера. Проанализированы зависимости поверхностного натяжения одно- и двухкомпонентных капель от температуры, состава и размера капли.

Проведено сравнение температурных и концентрационных зависимостей поверхностного натяжения и его температурного коэффициента объемных фаз чистых металлов и их сплавов с экспериментальными данными. Построенные размерные зависимости поверхностного натяжения капель сопоставлены с зависимостями, полученными в рамках других подходов.

Ранее подобные расчеты и оценки проводились для низкомолекулярных веществ, удовлетворяющих закону соответственных состояний [3].

Выводы

Предложенный микроскопический подход позволяет описать широкий круг термодинамических характеристик чистых и бинарных капель металлов. Решеточная модель обеспечивает получение корректных величин поверхностного натяжения для различного соотношения компонентов бинарной смеси. Предложенный подход позволяет также рассматривать процессы адсорбции на смоделированных каплях металлов: исследуется влияние структуры переходной области капли на вид изотерм адсорбции и величину удельной поверхности.

Выражение благодарности заведующему лабораторией д.ф.-м.н. Товбину Ю.К. и ведущему научному сотруднику к.ф.-м.н. Рабиновичу А.Б. НИФХИ им. Л.Я.Карпова.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 15-03-00587а).

Список литературы

1. Товбин Ю.К. Теория физико–химических процессов на границе газ – твердое тело, М.: Наука, 1990.
2. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. Изв. АН, сер. химич. 2009. № 11. С. 2127.
3. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. ЖФХ. 2017. Т. 91. № 10 (в печати).

ВЛИЯНИЕ КОРРОЗИИ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ НА ЭФФЕКТ ПОРТЕВЕНА-ЛЕ ШАТЕЛЬЕ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВОГО СПЛАВА

Денисов А.А.

*Россия, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»,
e-mail: emris08@mail.ru*

Зуб текучести и эффект Портевена-Ле Шателье (ПЛШ) связаны с локализацией пластической деформации в полосах (полосы Людерса и полосы ПЛШ, соответственно), которые оказывают негативное влияние на коррозионные и механические свойства конструкционных алюминиевых сплавов. Полосы локализованной деформации, представляющие собой домены интенсивной высокоскоростной деформации, при взаимодействии с поверхностью могут вызвать множественные разрывы оксидной пленки и существенно ускорить локальную коррозию деформируемого сплава. Изучение взаимосвязи коррозии под напряжением и прерывистой деформации ПЛШ особенно важно в ситуациях, когда механические напряжения превышают предел текучести конструкционного материала, например, вблизи концентраторов напряжения, которые могут быть источниками полос локализованной деформации и соответственно локальной коррозии под напряжением.

В настоящей работе исследуется влияние коррозии под напряжением на прерывистую деформацию промышленного алюминий-магниевого сплава АМг6, применяемого при производстве авиационной техники и автомобилей. В качестве агрессивной среды использовали 30 % раствор соляной кислоты, который активно реагирует с поверхностью алюминиевого сплава. В ходе деформирования на поверхность образца наносили каплю раствора соляной кислоты и исследовали связь между деформационным, силовым и акустическими откликами.

Следует отметить, что типичная ступенчатая кривая растяжения с постоянной скоростью возрастания напряжения $\dot{\sigma}_0 = \text{const}$ алюминий-магниевого сплава содержит резкие ступени, разделенные продолжительными гладкими участками – плато, причем с ростом приложенного напряжения растет амплитуда $\Delta\epsilon$ скачков деформации и плато $\Delta\sigma = \dot{\sigma}_0 \Delta t$ (где Δt – временной интервал между последовательными деформационными скачками – ступенями на кривой растяжения). Зависимость прироста напряжения $\Delta\sigma$ между скачками от амплитуды $\Delta\epsilon$ предыдущего скачка деформации можно приближенно аппроксимировать степенной зависимостью $\Delta\sigma = A\Delta\epsilon^n$, где константы A и n зависят от марки сплава, температуры испытания и скорости нагружения. Для сплава АМг6, деформируемого при комнатной температуре со скоростью $\dot{\sigma}_0 = 0.3$ МПа/с, $A = 45$ МПа, $n = 0.273$. Зависимость $\Delta\sigma(\Delta\epsilon)$ позволяет в ходе деформирования предсказывать момент появления очередного макроскачка деформации и его амплитуду.

Экспериментально установлено, что последняя треть плато наиболее уязвима по отношению к внешним воздействиям, в частности, действию агрессивной среды на поверхность деформируемого образца. Например, нанесение капли 30 %-го раствора HCl на поверхность плоского образца в данном интервале плато (измеренного в отсутствие внешних воздействий) провоцирует генерирование сложной пространственно-временной структуры полос макролокализованной деформации, развитие деформационной ступени и генерирование характерных сигналов АЭ, которые могут служить эмиссионными предвестниками и индикаторами развития макроскопических неустойчивостей, вызванных локальным действием агрессивной среды на поверхности нагруженного образца. В частности установлено, что через временной интервал ~ 10 с после нанесения на поверхность капли 30 %-го раствора HCl деформируемый образец сплава АМг6, теряет механическую устойчивость и на кривой растяжения возникает деформационная ступень амплитудой 1-3 %, которая сопровождается осцилляциями с силовым откликом и акустическим сигналом.

Оптические наблюдения и также численное моделирование показывают, что в ходе травления поверхность сплава становится шероховатой (фрактальной), причем вследствие конечности объема травителя процесс спонтанно затухает с формированием конечной фрактальной морфологии с размерностью, равной размерности фронта градиентной перколяции $d_f \approx 4/3$.

Таким образом, экспериментально установлено, что молекулярный (химический) процесс травления поверхности деформируемого алюминиевого сплава вызывает развитие в нем макроскопической дислокационной лавины, создающей скачок пластической деформации амплитудой несколько процентов.

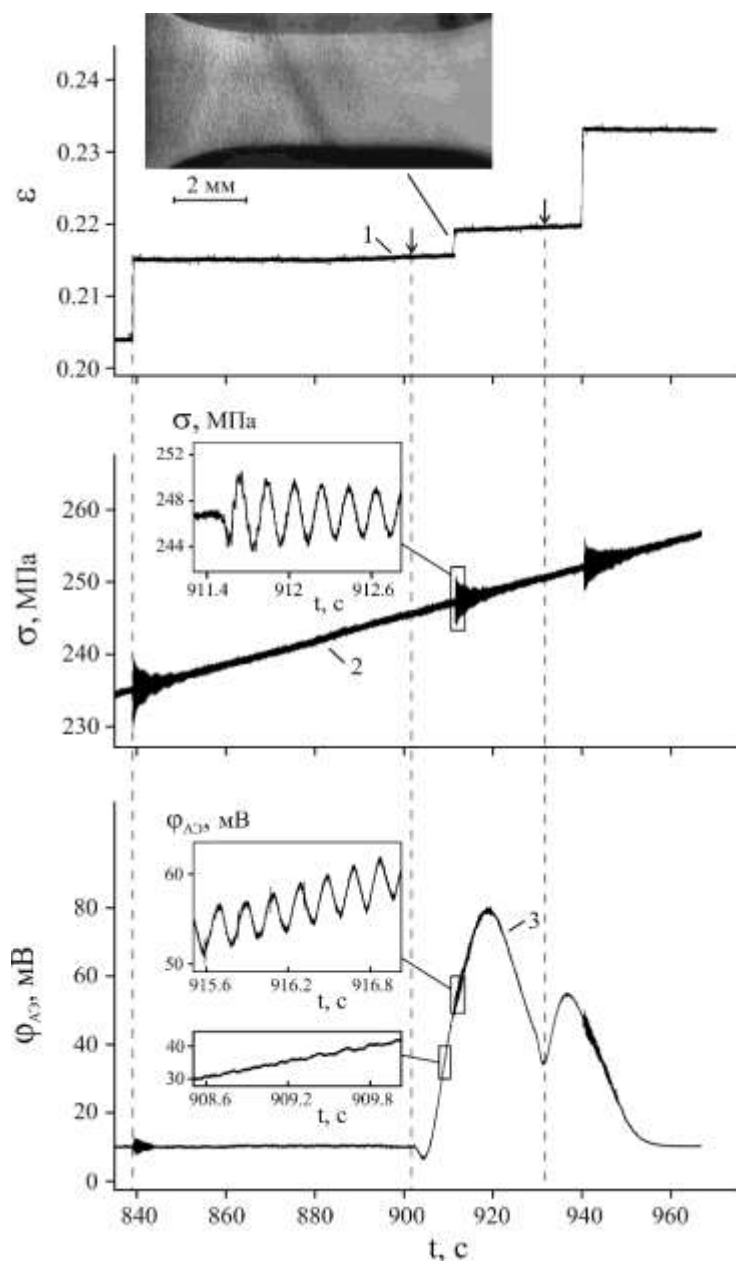


Рис. 1. Синхронная запись деформации ε (1), силового отклика σ (2) и акустического сигнала $\varphi_{AЭ}$ (3) при нанесении на поверхность деформируемого образца сплава АМгб 30%-го раствора соляной кислоты. Моменты нанесения двух капель раствора отмечены стрелками. $\dot{\sigma}_0 = 0.3$ МПа/с, $T = 300$ К, предел текучести $\sigma_{0.2} = 155$ МПа. На вставке показана типичная полоса деформации.

Предположительно причина заключается в образовании в ходе травления шероховатой поверхности с разрушенным оксидным слоем и соответственно в возникновении огромного количества хаотично расположенных на поверхности геометрических концентраторов напряжения от субмикроскопического до оптического уровня и соответственно в существенном увеличении количества активных поверхностных дислокационных источников. Полученные результаты подтверждают важную роль состояния поверхности на развитие макроскопической механической неустойчивости сплава, демонстрирующего эффект ПЛШ.

Благодарности:

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.ф.-м.н., профессору Шибкову А.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 15-12-00035).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТА БАРИЯ

Захарова Е.С., Маркова И.Ю., Полушин Н.И., Маслов А.Л.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия

e-mail: elenazakharova93@gmail.com

Карбонат бария активно применяется при производстве эмиссионного слоя катодных материалов для электровакуумных СВЧ-приборов [1, 2]. Для улучшения физико-химических свойств катодов необходимо более детальное исследование превращений в BaCO_3 в процессе нагрева. В данной работе экспериментально установлены температуры и энтальпии полиморфных переходов и температура диссоциации карбоната бария в различных атмосферах. Процесс изготовления современных катодов протекает в инертной атмосфере (водород или вакуум) для быстрого удаления углекислого газа. В данной работе в качестве инертной атмосферы использовался аргон, также был проведен эксперимент с углекислым газом, для уточнения его влияния. Анализ был проведен на дериватографе Q-1500D, нагрев осуществлялся со скоростью $7,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ [3].

Энтальпию фазовых переходов вычисляли по формуле:

$$\Delta H_{\text{обр}} = \frac{\Delta H_{\text{эт}} m_{\text{эт}} N_{\text{обр}}}{m_{\text{обр}} N_{\text{эт}}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{эт}}$ – энтальпия фазового перехода в эталоне, кДж/моль;

$m_{\text{эт}}$ и $m_{\text{обр}}$ – масса эталона и образца соответственно, г;

$N_{\text{эт}}$ и $N_{\text{обр}}$ – площади под пиком ДТА эталона и образца соответственно.

В таблице 1 представлены результаты определения температурных интервалов и энтальпии, определенной по формуле (1), полиморфных переходов α (ромбическая решетка)- β (гексагональная решетка) и β - γ (кубическая решетка) по данным дифференциально термического анализа.

Таблица 1 – Полиморфные превращения BaCO_3

Атмосфера	Полиморфный переход	Экстремальные температуры на площади пика, $^\circ\text{C}$	ΔH , кДж/моль
Аргон	α - β	779 – 804 – 832	16 ± 4
	β - γ	923 – 967 – 981	4 ± 1
CO_2	α - β	768 – 806 – 832	18 ± 4
	β - γ	960 – 972 – 984	2 ± 1

При повышении температуры происходит диссоциация:



Температура разложения BaCO_3 зависит от давления двуокиси углерода [4]. Экспериментально установлено, что в аргоне диссоциация начинается при 1196°C , заканчивается – 1283°C , в CO_2 начинается – 1311°C , заканчивается 1335°C .

Выводы:

1 Экспериментально установлены температуры полиморфных превращений BaCO_3 для атмосферы аргона и CO_2 : α - β -переход – $805 \pm 7^\circ\text{C}$; β - γ -переход – $970 \pm 7^\circ\text{C}$. Значения совпадают в пределах ошибки проведения эксперимента.

2. Уменьшение концентрации CO_2 способствует понижению температуры диссоциации на 50°C . При нагреве наблюдается спекание порошка.

Список использованных источников

1. Мельникова, И. П. Разработка технологических процессов изготовления катодных систем с улучшенными физико-техническими характеристиками для мощных электровакуумных приборов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. - Саратов, 2014. - 38 с.

2. Капустин В.И., Ли И.П., Петров В.С., Леденцова Н.Е., Полушин Н.И., Кучина И.Ю., Захарова Е.С. / Физикохимия формирования и электронная структура оксидно-барьерной фазы в оксидных катодах. // Физика и химия обработки материалов. 2016г., № 3, с. 81-89.

3. Сверхтвердые материалы. Рентгенографические, электронно-микроскопические и дериватографические методы исследования сверхтвердых материалов. Практикум. Учебное пособие №2414, МИСиС, 2014. 57с. Полушин Н.И., Кучина И.Ю., Маслов А.Л. С грифом УМО.

4. Никонов Б.П. Оксидный катод. Москва «Энергия» 1979.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВА ОТ4-1 С ПОМОЩЬЮ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ФОРМОВКЕ ЛИСТОВОЙ ЗАГОТОВКИ В МНОГОКУПОЛЬНУЮ МАТРИЦУ

Захарьев И.Ю.

Россия, НИУ ВШЭ, ivan.zakhariev@gmail.com

Применение технологии газовой формовки при изготовлении деталей из сверхпластичных и квазисверхпластичных материалов позволяет получать изделия существенно более сложной геометрической формы с равномерным распределением толщины, востребованные, в основном, в аэрокосмической промышленности. Для возникновения эффекта сверхпластичности при формоизменении заготовки из материала с ультрамелкозернистой структурой в ходе процесса газовой формовки температуру материала необходимо поддерживать в некотором диапазоне, а также контролировать величину рабочего давления таким образом, чтобы поддерживать максимальную скорость деформации, возникающую в ответственных частях заготовки, постоянной. Для разработки и оптимизации уникальных режимов давления, обеспечивающих наилучшие формоизменение материала для конкретного изделия, необходимо применение имитационного моделирования [1]. Для проведения подобных расчетов необходима информация о реологическом поведении материала при конкретной температуре. Для описания реологического поведения материала используют различные уравнения состояния:

$$\sigma_e = f(\varepsilon_e, \dot{\varepsilon}_e), \quad (1)$$

где σ_e - интенсивность напряжений, ε_e - интенсивность деформации, $\dot{\varepsilon}_e$ - скорость деформации.

Механические свойства сверхпластичных материалов обычно определяются на основании экспериментов на одноосное растяжение. Результаты таких тестов легко интерпретировать, однако использование результатов испытаний по формовке листовой заготовки в цилиндрическую матрицу является более предпочтительным с точки зрения описания поведения материала в условиях двухосного растяжения [2, 3].

При интерпретации результатов экспериментов при определении параметров сверхпластичных материалов возникают проблемы, связанные с проведением тестовых испытаний при высоких постоянных температурах и повторяемостью подобных тестов. Возникает необходимость сокращать число испытаний. Одним из способов сокращения числа испытаний по формовке является применение более сложной оснастки. Вместо матрицы с одним цилиндрическим отверстием может использоваться матрица с несколькими отверстиями различного радиуса.

В данной работе для определения констант титанового сплава ОТ4-1 при температуре 840°C использовались эксперименты по многокупольной формовке при давлениях 0.3, 0.5 и 0.7 МПа в матрицу с 6 отверстиями с радиусами 20, 25, 30, 35, 40, 45 мм. Испытания по формовке проводились до разрыва наибольшего купола. В результате испытаний были получены значения высоты и толщины заготовки в вершине каждого неразорвавшегося купола. Для сравнения и оценки полученных реологических характеристик так же проводились испытания на одноосное растяжение.

Интенсивность деформации и скорость деформации в вершине купола можно определить с помощью формул [4]:

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

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

Используя гипотезу о том, что свободная часть купола является сферической поверхностью, и из условия равновесия элементарного участка в вершине купола, интенсивность напряжения рассчитывается по формуле:

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

Интерпретация результатов экспериментов проводилась согласно методике, подробно описанной в работе [5]. Константы материала были найдены с помощью обратного анализа за счет минимизации функции:

$$F = \sum_{i=1}^N \min_t \left(\sqrt{\left(\frac{H(t)-H_i}{H_i} \right)^2 + \left(\frac{t-t_i}{t_i} \right)^2} \right), \quad (5)$$

в которой важную роль играет зависимость $H(t)$, получаемая с помощью решения дифференциального уравнения, составленного с помощью инверсии уравнения (1) и подстановки в него зависимостей (2) - (4):

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{s(H)}{\frac{ds}{dH}} f^{-1}\left(\frac{P\rho}{2s}, \ln\left(\frac{s_0}{s(H)}\right)\right), \quad (6)$$

где $f^{-1}(\dots)$ - функция, обратная уравнению (1), а $s(H) = s_0 \left(1 - B \frac{H}{\rho + \rho_0}\right)$.

Найденные в результате применения указанной методики свойства материала сравнивались с параметрами, полученными путем прямого пересчета экспериментальных данных с помощью формул (2) - (4), и характеристиками, полученными из одноосного растяжения.

Верификация полученных параметров материала проводилась с помощью моделирования эксперимента по многокупольной формовке при постоянном давлении методом конечных элементов. Моделирование проводилось с использованием уравнений состояния материала, полученных как на основании экспериментов многокупольной формовки, так и тестов на одноосное растяжение. Отклонения экспериментальных значений от смоделированных величин высоты купола рассчитывались по формуле:

$$F = \left(\frac{H_{FEM} - H_{exp}}{H_{exp}}\right)^2. \quad (7)$$

В таблице 1 представлены полученные отклонения для всех куполов и давлений. Можно заметить, что отклонения, возникающие при использовании свойств, полученных по данным формовки, меньше, чем при использовании свойств, аппроксимирующих тесты на растяжение. Отклонения, возникающие при использовании свойств, полученных с помощью обратного анализа, ниже отклонений, полученных прямым пересчетом, для всех куполов, кроме наименьшего.

Таблица 1. Отклонения КЭ расчетов от экспериментальных данных по формовке

Давление	Константы материала	Отклонения					
		$R_0 = 20$	$R_0 = 25$	$R_0 = 30$	$R_0 = 35$	$R_0 = 40$	$R_0 = 45$
0.3 МПа	Обратный анализ	0.15	0.0520	0.0367	0.0199	0.0299	0.0332
	Непосредственное вычисление	0.0372	0.3106	0.3117	0.1984	0.2348	0.1829
	Одноосное растяжение	0.4556	1.0066	0.9658	0.7084	0.8454	0.7349
0.5 МПа	Обратный анализ	0.1532	0.0177	0.0291	0.0345	0.0237	0.0332
	Непосредственное вычисление	0.0204	0.247	0.2978	0.1584	0.2258	0.1665
	Одноосное растяжение	0.2779	0.5881	0.6641	0.4550	0.5616	0.4861
0.7 МПа	Обратный анализ	0.0653	0.0604	0.0566	0.0623	0.0564	0.0515
	Непосредственное вычисление	0.0971	0.2875	0.3125	0.2245	0.2726	0.2196
	Одноосное растяжение	0.2799	0.4412	0.4532	0.4012	0.4443	0.3975

Параметры материала, полученные при интерпретации экспериментов на одноосное и двухосное растяжение, отличаются между собой. Использование характеристик, полученных в условиях двухосного растяжения, описывает поведение материала при формовке адекватнее характеристик, полученных в условиях одноосного растяжения.

Исследование осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2017 году.

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

Список литературы

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

2. Taleff E.M., Hector L.G., Verma R., Krajewski P.E., Chang J.K., Material Models for Simulation of Superplastic Mg Alloy Sheet Forming. J. of Materials Engineering and Performance, 19(4), pp. 488-494, 2010.

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

G. Giuliano, S. Franchitti, Int. J. of Machine Tools & Manufacture. 47. 2007 pp. 471 – 476.

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

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРОЗРАЧНОЙ МАТРИЦЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Звекон А.А.

Россия, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, zvekova@gmail.com

Применение наночастиц различной природы в оптических устройствах стало повсеместным в настоящее время. На основе наночастиц металлов, углеродных нанотрубок и квантовых точек создаются устройства с нелинейными оптическими свойствами [1]. Рассеяние света на наночастицах применяется для повышения коэффициента полезного действия солнечных батарей [2]. Развивается направление получения светочувствительных бризантных взрывчатых веществ за счет введения в них наночастиц металлов [3]. Во всех рассмотренных случаях оптические свойства наночастиц формируют коллективные свойства системы, поэтому необходимо сформулировать подходы к их экспериментальному исследованию. Цель работы заключалась в формулировке способов измерения и обработке результатов измерений оптических свойств композитов, содержащих наночастицы различной природы, причем композиты способны как рассеивать, так и поглощать электромагнитное излучение.

Для моделирования оптических свойств нанокompозита использовалось одномерное уравнение переноса излучения с френелевскими граничными условиями [4]. Для решения уравнения переноса излучения использовали метод сферических гармоник. Баллистическая составляющая освещенности вычиталась из решения, так что оставшаяся диффузная составляющая представляла собой гладкую функцию сферических углов. Использование метода сферических гармоник приводило к записи граничных условий в матричной форме, которые использовались для расчета коэффициентов разложения освещенности по собственным векторам системы уравнений сферических гармоник. Данные граничные условия образуют переопределенную систему линейных алгебраических уравнений для коэффициентов разложения для решения которой, использовался метод наименьших квадратов. Для рассчитываемых значений проверялось выполнение уравнения баланса: равенство единице суммы коэффициентов поглощения, отражения и пропускания. Полученные отклонения левой части уравнения баланса от правой не превышали 0.01%. Тесты метода на сходимость результатов показали, что при $N = 15$ результаты отклоняются от полученных при $N=49$ не более чем на 0.5%, а при $N = 29$ – на 0.1%.

При увеличении толщины образца, коэффициент пропускания уменьшается, а поглощения возрастает. Коэффициент отражения увеличивается при увеличении толщины образца до некоторого стационарного значения, что связано с рассеянием света на наночастицах металла и отражения от задней стенки. Рассчитанные распределения поглощаемой энергии, начиная с глубины равной 1-2 обратных значений коэффициента ослабления излучения близки к экспоненциальным зависимостям.

Предложен способ определения оптических свойств наночастиц в прозрачной матрице с применением фотометрического шара, использованием аналитического решения уравнения переноса излучения в слое среды и гистограммы распределения наночастиц по размерам для обработки результатов эксперимента с вычислением коэффициентов эффективности поглощения и рассеяния света и фактора анизотропии индикатрисы рассеяния. Экспериментально определены коэффициенты пропускания и сумма коэффициентов пропускания и поглощения света с длиной волны 643 нм в прессованных образцах тэна, содержащих нановключения алюминия. Получены распределения поглощенной энергии по глубине образца, показано, что они приблизительно подчиняется законам Бугера и Бера. Определено наблюдаемое сечение поглощения излучения наночастицами алюминия, учитывающие как поглощение, так и рассеяние. Полученный из экспериментальных данных коэффициент преломления алюминия согласуется со справочными данными.

В ряде устройств нанокompозиты помещаются между прозрачными покрытиями, что может привести к искажению определяемых оптических свойств экспериментальными методами. Предложен способ учета данных покрытий в случае тонкого слоя образца и широких удерживающих покрытий при расчете коэффициентов диффузного отражения и пропускания в рамках одномерного уравнения переноса излучения [5]. Для сравнения с экспериментом использована модельная суспензия на основе метиленового красного и наночастиц диоксида титана. Показано, что учет кюветной стенки позволяет объяснить наблюдаемое экспериментально неполное попадание рассеянного излучения в интегрирующую сферу. Показано хорошее соответствие

экспериментального и рассчитанного спектра при предварительном определении фактора анизотропии в области прозрачности красителя.

Недостатком предыдущих способов определения оптических свойств композитов является требование его прозрачности: коэффициенты диффузного и коллимированного пропускания должны быть больше нуля. Для устранения этого недостатка предложен способ определения оптических свойств с использованием оптоакустического метода. Оптоакустический сигнал возбуждался пучком большого радиуса, поэтому применялось одномерное приближение для распределения поглощенной энергии. Получены зависимости амплитуды сигнала и эффективного показателя поглощения от концентрации модельных светорассеивающих частиц в объеме композита с постоянным показателем поглощения. Сделан вывод, что амплитуда сигнала коррелирует с коэффициентом поглощения композита.

Для обработки осциллограмм оптоакустического сигнала в системе MatLab (лицензия № 824977) разработана компьютерная программа, включающая следующие основные блоки:

1. Устранение шумов методом скользящего окна.
2. Выделение в сигнале области первого максимума, который несет информацию о распределении тепловых источников в среде.
3. Определение положения максимума и оценка скорости звуковой волны в условиях эксперимента.

4. Аппроксимация восходящей части сигнала на участке от 5 до 80% амплитуды экспоненциальной функцией с определением эффективной константы роста сигнала k . Выбор данного выражения связан с близким к Бугеровскому распределению поглощенной энергии в рассеивающих средах.

5. Решение обратной задачи переноса излучения в образце с определением показателя поглощения и рассеяния излучения. Сохранение данных в файл-отчет и визуализация полученных результатов.

Основным недостатком методики является необходимость работать в области малых значений плотности энергии импульса возбуждающего лазера, чтобы избежать нелинейных эффектов поглощения электромагнитного излучения.

Таким образом, разработана группа экспериментальных методик, дополненных теоретической базой и компьютерными программами обработки результатов измерений, для исследования оптических свойств нанокompозитов, способных как поглощать, так и рассеивать электромагнитное излучение. Методики апробированы на модельных образцах и, в некоторых случаях, на реальных системах.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Каленскому А.В. и к.ф.-м.н., с.н.с. Нурмухаметову Д.Р., к.ф.-м.н., с.н.с., Белокурову Г.М. и д.ф.-м.н. г.н.с. Адуеву Б.П. за помощь в проведении экспериментов.

Литература

- [1] S.M. Azooza, M.H.M. Ahmed, F. Ahmad, et al. // Optik **126** (2015) 2950–2954.
- [2] H.-H. Wang, Ch. Su, Ch.-Y. Wu, et al. // Thin Solid Films **529** (2013) 15–18.
- [3] Б.П. Адуев, Г.М. Белокуров, Д.Р. Нурмухаметов, Н.В. Нелюбина // Физика горения и взрыва **48: 3** (2012) 127–132.
- [4] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Г.М. Белокуров и др. // Журнал технической физики **84: 9** (2014) 126–131.
- [5] Н.В. Нелюбина, М.П. Пидгирный, О.Н. Булгакова и др. // Компьютерная оптика **40: 4** (2016) 508–515.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ GAN/POR-SI/SI(111) ГЕТЕРОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-АКТИВИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЯРНО ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ

Золотухин Д.С.

Россия, Воронежский государственный университет, zolotuchinspb@gmail.com

В настоящее время большой интерес вызывают гетероструктуры (ГС) на основе (Al,In,Ga)N системы материалов, которая используется как для изготовле транзисторов с высокой подвижностью [1] так и для оптоэлектронных приборов ультрафиолетового диапазона [2]. Однако, в силу отсутствия

коммерчески доступных гомоэпитаксиальных подложек, ростовые процессы производятся на гетероподложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, 6H-SiC и $\text{Si}(111)$, сильно рассогласованных по параметрам решетки и коэффициентам температурного расширения [3]. В силу низкой стоимости и широкого распространения кремниевой технологии, $\text{Si}(111)$ подложки являются наиболее перспективными для получения III-N приборных ГС. В работе предложен новый технологический процесс получения GaN и InGaN слоев различной морфологии без использования AlN буферного слоя, методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии (ПА МПЭ) на $\text{Si}(111)$ подложках с нанопористым слоем (por-Si). Также в работе представлен сравнительный анализ $(\text{In,Ga})\text{N}/\text{por-Si}$ и $(\text{In,Ga})\text{N}/\text{Si}(111)$ ГС основанный на результатах их характеристики методами фотolumинесценции (ФЛ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгено-дифракционного анализа (РДА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС).

Для исследования влияния por-Si слоя на эпитаксиальный процесс, были выращены 2 серии образцов. Образцы **а** и **б** представляют собой $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ наноклончатую структуру, выращенную на $\text{Si}(111)$ и por-Si/ $\text{Si}(111)$ подложках соответственно. Образцы **в** и **г** – толстые (850 нм) GaN слои, сформированные на подложках аналогичных образцам **а** и **б** соответственно. Все подложки были подвергнуты процедуре очистки по методу Shiraki [4] и отожжены в ростовой камере при температуре 820°C . Рост образцов **а** и **б** происходил при температуре подложки $T_s=400^\circ\text{C}$ и соотношении потоков $F_{\text{III}}/F_{\text{N}}\approx 1$. При росте образцов **в** и **г**, подложки предварительно подвергались нитридации в течение одного часа при температуре 850°C в потоке плазменно-активированного азота 3.7 sccm . Зародышевый GaN слой толщиной 10 нм выращивался при температуре роста $T_s=650^\circ\text{C}$ и единичном соотношении потоков $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}}=1$. Вышележащий высокотемпературный GaN слой толщиной 840 нм формировался при температуре роста $T_s=700^\circ\text{C}$ и металл-обогащенных условиях ($F_{\text{Ga}}=0.6\text{ мкм/ч}$ $F_{\text{N}}=0.1\text{ мкм/ч}$).

Из СЭМ изображений сколов образцов **а** и **б** на Рис.1 видно, что интерфейсы между InGaN слоем и Si подложкой гладкие. Кроме того, для образца **б** наблюдается более выраженная наноклончатая структура.

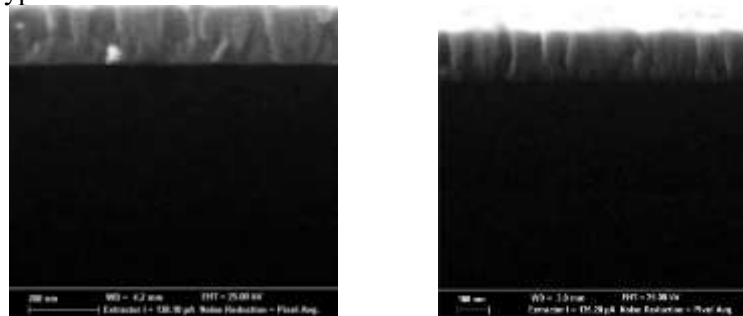


Рис.1 СЭМ изображение сколов образцов: **а** ($\text{InGa}/\text{Si}(111)$) - слева) и **б** ($\text{InGa}/\text{por-Si}/\text{Si}$ - справа).

Содержание In в 30% в образцах **а** и **б** было подтверждено с помощью анализа интенсивностей пиков РФС спектров (Рис.3). Из спектров РФС, как показано в [5] содержание индия может быть рассчитано как

$$X_{\text{In}} = \frac{I_{\text{In}3d5}/F_{\text{In}3D5}}{(I_{\text{In}3d5}/F_{\text{In}3D5} + I_{\text{Ga}2p3}/F_{\text{Ga}2p3})} \quad (1)$$

где I – интегрированная интенсивность РФС пиков, а F – фактор чувствительности ($F_{\text{Ga}2p3}=2.75$ и $F_{\text{In}3d5}=4.53$). Подстановка значений $I_{\text{In}3d5\_a}=35591$ и $I_{\text{Ga}2p3\_a}=45646$ и $I_{\text{In}3d5\_b}=66004$ и $I_{\text{Ga}2p3\_b}=77913$ в (1) позволяет рассчитать значение $X_{\text{In}_a}=0.32$ и $X_{\text{In}_b}=0.34$ для образцов **а** и **б** соответственно.

Как показано в работе [6], положение максимума интенсивности спектров ФЛ для InGaN твердых растворов имеет непрямую связь с шириной запрещенной зоны и составом твердого раствора. Из положения пиков $\lambda_a=588\text{ нм}$ и $\lambda_b=592\text{ нм}$ были рассчитаны концентрации индия $X_{\text{In}_a}\approx X_{\text{In}_b}\approx 0.3$, что достаточно хорошо согласуется со значением, полученным из анализа РФС спектров.

Из СЭМ изображений сколов образцов **в** и **г** (см. Рис.5) видно, что толстый GaN слой обладает более однородной структурой в случае образца **г**, полученного на подложке с por-Si слоем.

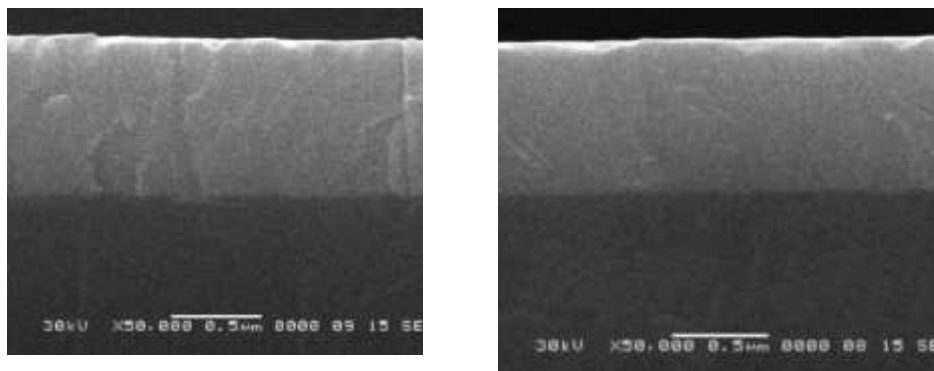


Рис.2. СЭМ изображение сколов образцов: в (GaN/Si(111) - слева) и г (GaN/por-Si/Si - справа)

Характеризация образцов **в** и **г** методом РДА показала, что для образца **г**, в отличие от образца **в**, не наблюдаются дополнительные рефлексы, связанные с включениями материала с другой ориентацией. Это свидетельствует о том, что GaN слой, полученный на подложке с por-Si слоем (**г**), является монокристаллическим, а GaN слой, выращенный на монокристаллической подложке (**в**) – имеет ненулевой индекс поликристаллическости. Таким образом, можно предположить, что por-Si слой позволяет подавить нуклеацию GaN зародышевых островков отличных от $\langle 0001 \rangle$ ориентаций, что, в свою очередь, позволяет получать толстые GaN слои для последующих приборных применений, непосредственно на Si(111) подложках, без использования AlN буферного слоя.

Анализ полюсных фигур образцов (**в**) и (**г**) с целью определения текстуры наноколонн GaN показал, что направление роста наноколончатой структуры GaN и ее ориентация относительно подложки Si(111) одинакова для обоих образцов. GaN слой, выращенный на Si(111) обладает строго (002) ориентацией, а атомарная структура подложки задает ориентацию роста GaN слоя.

В результате разработана технология ПА МПЭ получения как толстых буферных слоев GaN, так и слоев с наноколончатой морфологией поверхности на подложках Si(111) с предварительно сформированным por-Si слоем. Произведена подробная характеристика полученных ГС.

Благодарности:

Авторы выражают благодарность за помощь в подготовке доклада П.В. Середину, А.С. Леньшину, А.М. Мизерову. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МД-188.2017.2. В части диагностики пористых структур работа поддержана грантом №11.4718.2017/8.9 Минобрнауки России в рамках Государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2017-2019гг. Ростовские эксперименты были выполнены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России №16.9789.2017/БЧ

Библиографический список

- U. K. Mishra, L. Shen, T. E. Kazior, Y. F. Wu, IEEE Proceedings 96, 287 (2008).
- M. Shatalov, et al., Semicond. Sci. Technol. 29, 084007, (2014)
- S. A. Kukushkin, et al., Rev. Adv. Mater. Sci. 17, 1, (2008)
- A. Lenshin et al. Technical Physics 59, No. 2, 224, (2014)
- Z. L. Fang et al., J. Appl. Phys. 115, 043514 (2014)
- K.P. O'Donnel et al., J. Phys. Cond. Mat. 13, 6977, (2001)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Кандауров М.В.

*Институт Химии Твердого Тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Российская Федерация,
mukaiejib@gmail.com*

Феррит висмута BiFeO_3 , у которого наблюдаются сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочения, является одним из перспективных мультиферроиков. Материал в форме монокристалла не находит широкого применения вследствие наличия большого тока утечки и наличия антиферромагнитной циклоиды. При искажении элементарной ячейки BiFeO_3 пространственная циклоида разрушается и проявляются ферромагнитные свойства. Такие материалы являются перспективными для использования в спинтронике. Искажения можно добиться путем

допирования в катионную подрешетку либо снижением размера частиц до наносоостояния. На свойства феррита висмута могут влиять такие параметры, как морфология, развитость поверхности и пор полученных частиц и изменение параметров элементарной решетки. В свою очередь, на морфологию получаемого феррита висмута влияют состав прекурсора, метод и условия синтеза.

В работе исследованы образцы недопированного и Mn- замещенного феррита висмута (BiFeO_3 и $\text{BiFe}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{O}_3$ соответственно), синтезированные методами ультразвукового спрей-пиролиза (USP) и термического разложения прекурсора. Для приготовления прекурсора навески исходных оксидов, взятых в стехиометрических соотношениях, растворяли в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавляли раствор органического топлива (винной кислоты). После концентрации прекурсора доводили дистиллированной водой до 50 г/дм^3 в расчете на готовый феррит висмута. Готовый прекурсор делили на две части: часть раствора использовали для синтеза на установке ультразвукового спрей-пиролиза, другую часть упаривали до получения осадка, который подвергали термическому разложению при 300°C и последующему отжигу при 750°C в течение 300 минут.

В установке спрей-пиролиза раствор подвергался диспергированию в микроспрей при помощи ультразвукового распылителя. Далее микроспрей следовал с постоянной скоростью потока по трехзонному реактору с температурой 750°C . В микрокаплях поэтапно инициировались процессы сушки и спекания, после чего готовый продукт проходил через электрофильтр с коронирующим электродом и осаждался на осадительном электроде.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью XRD-7000 (SHIMADZU) с вторичным монохроматором в Cu K_α излучения. Расчет параметров элементарной ячейки осуществляли с помощью программы PowderCell v 2.4. Для исследования развитой поверхности образцов использовали метод низкотемпературной (77 K) сорбции азота на установке Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity 2390t. Методами BET и BJH были определены параметры удельной площади поверхности. Магнитные характеристики синтезированных образцов получены на магнитометре Cryogenic VSM-5T при комнатной температуре в полях до 5 Т.

Были синтезированы следующие образцы: **а)** BiFeO_3 , получен методом ультразвукового спрей-пиролиза, (USP, 750°C); **б)** $\text{BiFe}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{O}_3$, получен термическим разложением тартратов (750°C , 300 мин); **с)** $\text{BiFe}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{O}_3$, получен методом ультразвукового спрей-пиролиза, (USP, 750°C). Рентгенограммы образцов приведены на рис. 1. Полученные фазы характеризуются типичной элементарной решеткой феррита висмута с симметрией $R\bar{3}c$ и отсутствием побочных фаз. Параметры элементарных ячеек, удельные площади поверхности и магнитные характеристики образцов представлены в таблице 1. На рис. 2 приведены соответствующие петли гистерезисов.

Таблица 1. Структурные и магнитные характеристики полученных ферритов висмута.

Параметр	BiFeO_3 USP, 750°C	$\text{BiFe}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{O}_3$ разложение тартратов, 750°C	$\text{BiFe}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{O}_3$ USP, 750°C
a, нм	0,557	0,557	0,557
c, нм	1,385	1,385	1,378
$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	0,59	0,63	2,28
M, $\text{emu}/\text{моль}$	6,87	3,31	45,95
H_c , Т	0,14	0,16	0,58

Полученные данные свидетельствуют о том, что незначительное замещение железа марганцем приводит к увеличению ферромагнетизма в феррите висмута. При этом большое значение имеет способ синтеза. Так, при одинаковом содержании марганца образец, полученный спрей-пиролизом, обладает повышенными магнитными характеристиками. Удельная поверхность феррита, полученного методом USP в 4 раза превосходит значения образца, полученного традиционным золь-гель методом. Вероятно, магнитные свойства порошков определяются не только слабым ферромагнетизмом ионов железа в кристаллической решетке, но и нескомпенсированными магнитными моментами на поверхности.

Таким образом, метод ультразвукового спрей-пиролиза является перспективным способом синтеза порошков феррита висмута с высокой удельной поверхностью и повышенными магнитными характеристиками.

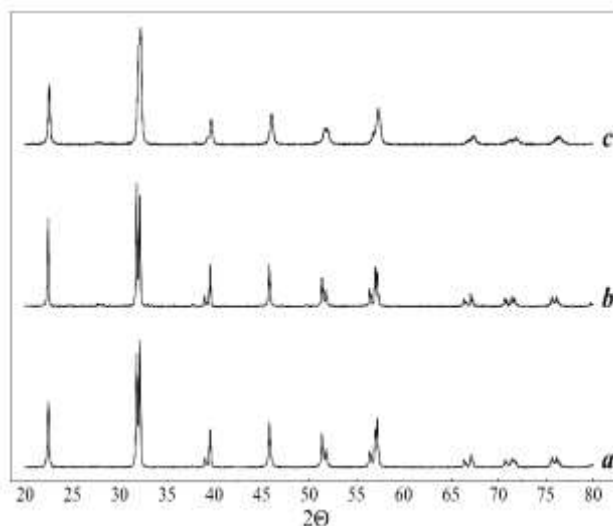


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ферритов висмута.

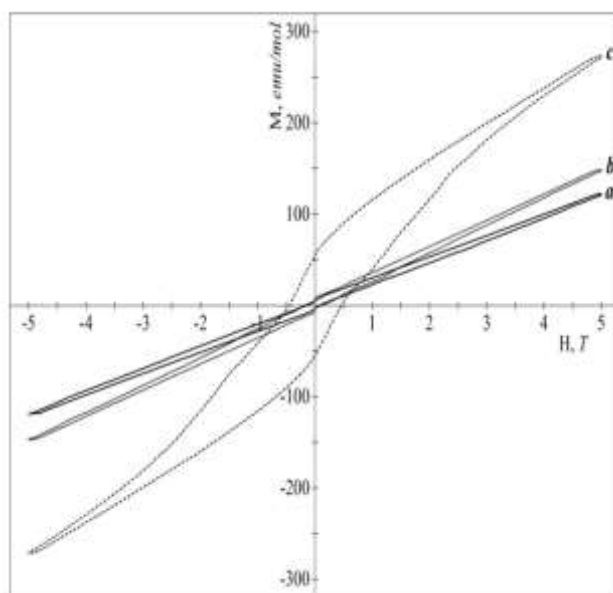


Рис. 2. Магнитные характеристики образцов ферритов висмута

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № № 17-08-00893 "Новый подход к формированию наноструктурированных материалов на основе феррита висмута".

Автор выносит благодарность за помощь в исследовании сотрудникам ИХТТ УРО РАН: Е.В. Владимировой, А.В. Дмитриеву и Д.Г. Келлерман.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЯНУС-ЧАСТИЦ Cu@Au В ПРОЦЕССЕ КОНДЕНСАЦИИ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Картавых Е. А.

Россия, Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, bayd_vs@mail.ru

Биметаллические наночастицы, в настоящее время, являются предметом многочисленных исследований благодаря широким перспективам использования в современных нанотехнологиях. По сравнению с монометаллическими наночастицами они обладают дополнительными параметрами, такими как, мольный состав, морфология, что позволяет более тонко регулировать, например, магнитные, оптические или каталитические свойства [1]. Среди множества металлических наночастиц используемых в гетерогенных каталитических реакциях довольно успешно используются катализаторы на основе меди и золота. Очевидно, что производство медных нанокатализаторов

является более выгодным, по сравнению с материалами из золота, однако, они имеют существенный недостаток, связанный с процессами окисления, что приводит к уменьшению каталитической активности материала. Один из путей решений этой проблемы, использование в качестве легирующей добавки стабилизирующего металла, такого как золото, который устойчив к коррозии и окислению [2]. Технологически, такие гетероструктурированные наночастицы обычно получают реакциями, в которых стабильные кристаллических или аморфные ядра одного компонента используются в качестве зародышей в процессе осаждения второго компонента, например, в среде коллоидного раствора, либо с использованием процессов химического осаждения из паровой фазы (CVD). Однако в этих подходах контролируемый рост является сложной задачей, а остаточное загрязнение как на границе раздела между компонентами, так и на поверхности наночастицы способствует потери функциональных свойств катализатора. Хорошей альтернативой данным методам являются методы использующие физическое осаждение из газовой фазы. Более того, наноструктуры синтезированные физическими методами являются предпочтительными для нанoeлектронных устройств, для которых требуется контролируемый и свободный от загрязнения синтез. В настоящее время успехи в газофазной конденсации связаны с методом магнетронного распыления. Контроль параметров осаждения, таких как мощность магнетрона, длина зоны агрегации и давление инертного газа, в сочетании с использованием массовых фильтров, позволило с большой точностью получать наночастицы, заданного размера и состава [3]. С другой стороны изучение процессов происходящих при конденсации из газовой фазы поддаются непосредственному компьютерному моделированию. Таким образом, целью работы является изучение методом компьютерного моделирования процесса формирования нанодисперсных порошков сплава CuAu, образующихся при конденсации из высокотемпературной газовой фазы в атмосфере инертного газа, а также, определение условий способствующих формированию наночастиц имеющих янус-подобное строение.

В качестве метода моделирования был выбран метод молекулярной динамики. Данный подход довольно успешно использовался в работах по компьютерному моделированию процессов конденсации из газовой фазы как чистых металлов, так и сплавов [4]. Взаимодействие между атомами металлов описывалось полуэмперическими потенциалами на основе метода погруженного атома (EAM – потенциалы) [5]. Рассматриваемая модель имела форму куба, к которой были применены периодические граничные условия (ПГУ) и содержала 80000 атомов сплава. В начальный момент времени атомы случайным образом распределялись по всему модельному объему.

Одним из центральных моментов моделирования процессов конденсации является механизм отвода скрытой теплоты выделяющейся в процессе образования кластеров из атомов пара. Наиболее физически адекватен подход, согласно которому скрытая теплота «отнимается» непосредственно с поверхности кластера посредством столкновения с атомами инертного (буферного) газа, температура которого поддерживается постоянной. В связи с этим в систему был добавлен аргон при температуре $T=300$ К. Количество атомов буферного газа соответствовало общему количеству атомов сплава. Так, как буферный газ инертен и не вступает в химическую связь, то его взаимодействие с атомами металлов вполне корректно описывалось парным потенциалом типа Леннарда-Джонса (с параметрами $\epsilon = 0,0123$ эВ, $\sigma = 3,76$ А). Для проведения моделирования был использован пакет для молекулярно-динамического моделирования LAMMPS.

Были рассмотрены различные соотношения начального количества атомов Cu и Au (1:1, 2:1, 3:1). Результаты моделирования показали, что конечный стехиометрический состав наночастиц стремится к начальному соотношению атомов Cu и Au. Например, на рис. 1 представлено состояние системы после 10 нс моделирования (а) и процентное количество атомов Cu в сформированных кластерах. При увеличении числа атомов в кластере процентное соотношение стремится к значению 3:1, отметим, что для малых кластеров < 500 атомов данное условие не выполняется.

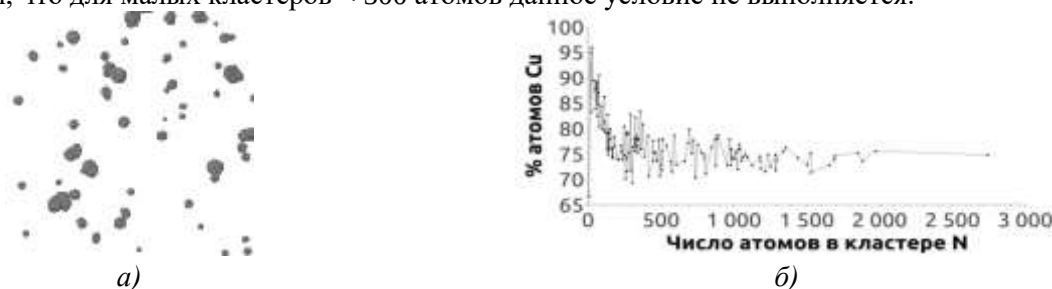


Рис.1. Состояние системы после $t=10$ нс моделирования – (а), стехиометрический состав сформированных кластеров – (б).

Формирования янус-подобных частиц возможно, только в случае, столкновения предварительно сформированных частиц Cu и Au. На рис. 2 показано начальное состояние такой системы (слева) и конечное состояние с янус частицами (справа). Моделирование показало, что наиболее оптимальным температурным интервалом для формирования янус-частиц, является интервал 450 – 350 К.



Рис.2. Модель формирования янус-частиц. Слева – начальное состояние, справа – конечное состояние, через $t=10$ нс моделирования. Темный цвет соответствует атомам Cu, светлый – атомам Au.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Байдышеву В.С. Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 16-32-00125-мол_а.

Список литературы

Najafishirtari S. et al. Dumbbell-like $\text{Au}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in CO Oxidation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Т. 8. – №. 42. – С. 28624-28632.

Mierczynski P. et al. The effect of gold on modern bimetallic Au–Cu/MWCNT catalysts for the oxy-steam reforming of methanol // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Т. 6. – №. 12. – С. 4168-4183.

Bromann K., Felix C., Brune, H., Harbich, W., Monot, R., Buttet, J., Kern K. Controlled Deposition of Size-Selected Silver Nanoclusters. *Science* 1996, 274, 956–958.

Taherkhani, F. Chemical ordering effect on melting temperature, surface energy of copper-gold bimetallic nanocluster / F. Taherkhani, H. Akbarzadeh, H. Rezania // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 617. – P. 746-750.

Foiles, S.M. Embedded-atom-method function for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys / S.M. Foiles // *Physical Review B*. – 1986. – V. 33. – № 12. – P. 7983-7991.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Кочнев В.К.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,
e-mail: kochnev@igic.ras.ru*

Почти сорок лет назад возникла точная концепция абсолютной электроотрицательности (R.G. Parr и др.¹⁾). Она полностью объяснила ряд явлений в химии, относящихся к феномену электроотрицательности, например, принцип жёстких и мягких кислот и оснований. Тем не менее, один очень интересный вывод в оригинальной публикации 1978 года, а именно, принцип равных орбитальных электроотрицательностей, оказался забыт, не смотря на то, что это равенство диктуется точной теорией. По-видимому, это связано с невозможностью наблюдения картины отдельных орбиталей внутри произвольной молекулы в отличие от экспериментального наблюдения всей электронной плотности электронографическими и кристаллографическими методами. Расширение принципа равных электроотрицательностей для различных молекул идеального газа дано используя тот же самый стационарный принцип с множителями Лагранжа. Абсолютная электроотрицательность в равновесном состоянии постоянна не только в пределах атома или молекулы, но также у всех орбиталей всех молекул идеального газа. Дается точная модель равновесного состава. Более того, приблизительное соотношение $E \approx \mu N$ (следствие определения электроотрицательности χ и химического потенциала $\chi = -\mu = -(\partial E / \partial N)_v$) становится точным, т.е. $E = \mu N$ для равновесного состояния газа. По-видимому, есть общее согласие с тем, что уравнение $E = \mu N$ является тривиальным для невзаимодействующих электронов, и лишь очень грубым приближением для многоэлектронной проблемы. В то же время, поскольку оно следует математически наивно из точной

теории, мы должны объяснить, как этот точный результат оказался фактически неверным, или как он может быть не абсурдным.

Литература

1. Parr R. G, Donnelly R. A., Levy M. and Palke W. E. *J. Chem. Phys.* 1978, **68**(8), 3802.

ОБ ОЦЕНКЕ КОЭФФИЦИЕНТА АНИЗОТРОПИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Китаева Д.А.

Россия, Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого,
dkitaeva@mail.ru

Обобщением опытных данных по закономерностям высокотемпературного растяжения в широком скоростном диапазоне алюминиевых сплавов установлено сильное влияние исходного структурного состояния на механическое поведение, включая сверхпластичность. На примере экспериментального изучения деформационных и структурных параметров анизотропного сплава 1561 оценена изменчивость коэффициента анизотропии, наименьшему значению которого отвечает формирование равноосной мелкозернистой структуры, образующейся в температурно-скоростных условиях сверхпластичности.

Изученная в [1–3] кинетика структурообразования из исходно текстурированного состояния при температурно-скоростном воздействии в режимах термопластичности и высокотемпературной ползучести, включающих интервалы сверхпластичности, хорошо коррелируется с закономерностями изменения деформационной анизотропии сплава 1561, а минимизация этого показателя при сверхпластичности объясняется формированием в материале мелких равноосных зерен [3–6]. Поэтому в [1–3, 6] справедливо и обоснованно предлагается рассматривать его в качестве макромеханического параметра материала, учитывающего эволюцию структурных изменений, происходящих в процессе термосилового воздействия. Для принятия указанного представления сформулировано [6] модельное соотношение, описывающее кинетику коэффициента анизотропии и установлена его взаимосвязь с некоторой физической величиной, отражающей суть структурно-фазового превращения материала.

Температурную эволюцию коэффициента анизотропии проследим с привлечением одномерного уравнения Фоккера-Планка [7], относящегося к классу параболических уравнений и описывающего монотонную необратимую эволюцию любого начального распределения плотности вероятности к равновесному состоянию. Заметим, что уравнение Фоккера-Планка моделирует суперпозицию процессов трения и диффузии. Для получения замкнутого решения этого уравнения в форме гауссового распределения принимаем коэффициент дрейфа линейно зависящим от параметра порядка [8]. Имеем

$$\psi(\eta, \xi) = (\pi a)^{1/2} \exp \left[-\frac{(\eta - b)^2}{a} \right]. \quad (1)$$

Здесь η – параметр порядка, ξ – приведенная температура [9],

$$a(\xi) = \frac{Q}{c} [1 - \exp(-2c\xi)] + a_0 \exp(-2c\xi); \quad b(\xi) = b_0 \exp(-c\xi), \quad (2)$$

причем материальные функции $Q(\eta)$, $c(\eta)$, $a_0(\eta)$, $b_0(\eta)$ определяются из следующих граничных условий:

$$\left. \frac{d\psi}{d\xi} \right|_{\xi=\xi^*} = 0; \quad \left. \frac{d\psi}{d\xi} \right|_{\xi=1/2} = 0; \quad \left. \frac{d^2\psi}{d\xi^2} \right|_{\xi=0} = 0; \quad \psi|_{\xi=1/2} = 1. \quad (3)$$

Зависимостями (3) подчеркивается, что при температуре $\xi = \xi^*$ (или 693 K) на изотермах $\psi(\xi)$ существует математический максимум. Аналогичная ситуация имеет место и в середине термического диапазона сверхпластичности при $\xi = 1/2$ [10, 11]. Третьему условию (3) отвечает температура $\xi = 0$ перехода в сверхпластический диапазон. Последним равенством (3) предполагается, что в середине термического интервала сверхпластичности материал становится изотропным.

В рамках динамической модели [10–13] параметр порядка рассматривается как коллективная мода температуры и скорости деформации. Поэтому с привлечением уравнения состояния, сформулированного в [10–12], реализована численная процедура определения материальных функций для начально анизотропного алюминиевого сплава 1561, особенности деформационного поведения которого при высоких гомологических температурах обсуждено в [1, 13].

Введенное предположение о линейности коэффициента дрейфа предопределяет переформатирование ответственности за деформационные процессы на диффузионную составляющую уравнения Фоккера-Планка. Линейность коэффициента дрейфа, который предназначен для описания механизмов зернограничного скольжения, может рассматриваться как первое приближение, необходимое для получения замкнутого решения уравнения Фоккера-Планка. В действительности указанный коэффициент существенно не линеен, поскольку в процессе температурно-скоростного деформирования происходит перераспределение форм массопереноса. Последнее означает, что изменчивость температуры в определенных скоростных условиях способствует иерархии структурных состояний, обусловленных при сверхпластичности динамической рекристаллизацией. Здесь формируется мелкозернистая структура (1-10 мкм), сопровождаемая механизмом зернограничного проскальзывания со сменой соседей зерен.

Изучение влияния термомеханических условий деформирования на закономерности поведения коэффициента анизотропии и фиксацию меняющихся при этом структурных состояний сплава позволяет подбирать режимы для, например, структурной подготовки листов под пневмо (газо-) формовку.

Автор выражает глубокую благодарность научным консультантам: д.т.н., проф. Коджаспирову Г.Е. (Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого), д.ф.-м.н., проф. Рудаеву Я.И. и к.ф.-м.н., доц. Пазылову Ш.Т. (Кыргызско-Российский Славянский университет), за консультации и постоянное внимание к настоящей работе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-08-06531а «Разработка научных основ механики динамической сверхпластичности применительно к процессам объемного формоизменения».

References

- 1.Пазылов Ш.Т., Оморов Н.А., Рудаев Я.И. О деформационной анизотропии алюминиевых сплавов // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2010. Т.15. № 3-1. С. 974-975.
- 2.Пазылов Ш.Т., Оморов Н.А., Рудаев Я.И. Деформационная анизотропия и сверхпластичность алюминиевых сплавов // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. 2010. Т.10. № 10. С. 144-149.
- 3.Китаева Д.А., Пазылов Ш.Т., Рудаев Я.И. Температурно-скоростное деформирование алюминиевых сплавов // Прикладная механика и техническая физика. 2016. Т. 57. № 2 (336). С. 182-189.
- 4.Аманбаева Г.М., Китаева Д.А., Рудаев Я.И. Термокинетический анализ параметров динамической сверхпластичности // Вестник Пермского государственного технического университета. Математическое моделирование систем и процессов. 2006. № 14. С.6-10.
- 5.Kitaeva D.A., Rudaev Ya.I. Macrokinetics heirarhies of states at dynamic superplasticity // Materials Science Forum. 2008. Vol. 575-578. P. 340-344.
- 6.Пазылов Ш.Т. Об оценке параметра анизотропности // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2016. Т.21. №. 3. С. 1216-1218.
- 7.Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.2. М.: Мир, 1978. 399 с.
- 8.Хакен Г. Информатизация и самоорганизация: макроскопический подход к сложным системам. М.: УРСС: ЛЕНАНД, 2014. 320 с.
- 9.Китаева Д.А., Пазылов Ш.Т., Рудаев Я.И. О приложениях методов нелинейной динамики в механике материалов // Вестник Пермского государственного технического университета. Математическое моделирование систем и процессов. 2007. №15. С.46-70.
- 10.Рудаев Я.И., Китаева Д.А. О кинетических уравнениях модели динамической сверхпластичности // Вестник Самарского университета. Естественнаучная серия. 2005. № 3(37). С.72-78.
- 11.Китаева Д.А., Рудаев Я.И. О чувствительности к структурным превращениям при деформации алюминиевых сплавов // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. 2014. Т. 14. №7. С.60-63.

12. Китаева Д.А., Коджаспиров Г.Е., Рудаев Я.И. О самоорганизации в процессах термомеханического деформирования // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2016. Т.21. № 3. С. 1051-1054.

13. Kitaeva D, Kodzhaspirov G, Rudaev Y. On the dynamic superplasticity // Materials Science Forum. 2017. Vol. 879. P. 960-965.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ИОНОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВНО-ОКСИДНЫХ МЕМБРАНАХ

Климашин А. А.

РФ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, klim@imet.ac.ru

В настоящее время научным сообществом ведется активный поиск новых материалов для ионно-транспортных мембран (ИТМ) и тщательно изучаются процессы переноса ионов кислорода в них. Это связано с тем, что перспективные электрохимические устройства на основе ИТМ могут существенно повысить эффективность и экологические характеристики энергогенерирующих систем. ИТМ позволяют выделять высокочистый кислород из воздуха при повышенных температурах дешевле традиционного криогенного процесса. В качестве материалов ИТМ обычно используют обладающие смешанной проводимостью перовскиты, керамических композиты или керметы. Однако высокая хрупкость керамических материалов затрудняет их практическое применение. Недавно в качестве альтернативы были разработаны новые пластичные расплавно-оксидные мембраны (РОМ). Расплавно-оксидные мембраны (РОМ) представляют собой новый класс ионно-транспортных мембран, которые благодаря превосходной селективности и проницаемости по кислороду могут использоваться для выделения сверхчистого кислорода из воздуха. РОМ состоит из электрон-проводящих твердых зерен и обладающих смешанной проводимостью межзеренных жидких каналов. Именно межзеренные жидкие каналы обеспечивают РОМ высокой ионной проводимостью, газоплотностью и пластичностью. Проницаемость кислорода через РОМ обеспечивается химической диффузией кислорода под действием градиента электрохимического потенциала кислорода. В настоящее время механизм переноса ионов кислорода в РОМ изучен недостаточно.

В связи с этим, данная работа посвящена развитию модели переноса ионов кислорода в оксидных расплавах на примере РОМ. В рамках предложенной автором модели объединения-разрыва полимерных цепей было получено выражение для оценки потока (j_{O_2}) кислорода через известные РОМ на основе расплавленного Bi_2O_3 ($NiO-Bi_2O_3$, $In_2O_3-Bi_2O_3$, $Co_3O_4-Bi_2O_3$ и $ZnO-Bi_2O_3$) или V_2O_5 ($ZrV_2O_7-V_2O_5$, $CuV_2O_6-V_2O_5$ и $BiVO_4-V_2O_5$)

$$j_{O_2} = \frac{(1-\tau_i)\rho\eta D_i}{8MNh} \ln \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}}, \quad (1)$$

где τ_i – число переноса ионов кислорода, ρ – плотность оксидного расплава, η – объемная доля жидких каналов, D_i – коэффициент диффузии ионов кислорода, M – молярная масса оксида (Bi_2O_3 или V_2O_5), N – среднее количество катионов в полимерной цепи, h – толщина мембраны, P_{O_2} и P'_{O_2} – парциальные давления кислорода по обеим сторонам мембраны. Сравнение рассчитанных по формуле (1) и экспериментальных значений потока кислорода через РОМ показало среднее относительное отклонение менее 20%, что свидетельствует об адекватности разработанной модели.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. В.В. Белоусову.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-19-10608

Таблица 1. Рассчитанные ($j_{O_2(p)}$) и экспериментальные ($j_{O_2(э)}$) значения потока кислорода через РОМ.

Расплавно-оксидная мембрана	T °C	η	τ_i	$\ln \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}}$	$j_{O_2(э)}$ моль·см ⁻² ·с ⁻¹	$j_{O_2(p)}$ моль·см ⁻² ·с ⁻¹	$ j_{O_2(p)}/j_{O_2(э)} - 1 \cdot 100\%$
BiVO ₄ – 5 % V ₂ O ₅	660	0,13	0,71	5,57	1,9E-09	2,1E-09	8%
BiVO ₄ – 5 % V ₂ O ₅	670	0,13	0,72	5,41	2,0E-09	1,9E-09	4%
BiVO ₄ – 7 % V ₂ O ₅	660	0,20	0,73	5,60	2,8E-09	3,0E-09	6%
BiVO ₄ – 7 % V ₂ O ₅	670	0,20	0,73	5,67	3,1E-09	3,0E-09	3%
BiVO ₄ – 10 % V ₂ O ₅	660	0,25	0,74	5,57	3,5E-09	3,5E-09	1%
BiVO ₄ – 10 % V ₂ O ₅	670	0,26	0,75	5,56	3,8E-09	3,5E-09	7%

BiVO ₄ – 12 % V ₂ O ₅	660	0,31	0,75	5,07	4,2E-09	3,8E-09	9%
BiVO ₄ – 12 % V ₂ O ₅	670	0,32	0,76	5,47	4,8E-09	4,1E-09	14%
ZrV ₂ O ₇ – 20 % V ₂ O ₅	680	0,31	0,58	3,68	4,2E-09	4,7E-09	12%
ZrV ₂ O ₇ – 20 % V ₂ O ₅	700	0,31	0,54	3,68	5,3E-09	5,1E-09	3%
ZrV ₂ O ₇ – 20 % V ₂ O ₅	720	0,32	0,49	3,68	6,8E-09	5,9E-09	14%
ZrV ₂ O ₇ – 20 % V ₂ O ₅	740	0,32	0,46	3,68	8,4E-09	6,2E-09	26%
ZrV ₂ O ₇ – 28 % V ₂ O ₅	680	0,43	0,58	3,68	5,1E-09	6,5E-09	27%
ZrV ₂ O ₇ – 28 % V ₂ O ₅	700	0,43	0,51	3,68	6,2E-09	7,6E-09	22%
ZrV ₂ O ₇ – 28 % V ₂ O ₅	720	0,44	0,43	3,68	8,1E-09	9,0E-09	11%
ZrV ₂ O ₇ – 28 % V ₂ O ₅	740	0,44	0,39	3,68	1,1E-08	9,7E-09	9%
V ₂ O ₅ – 22 % CuV ₂ O ₆	640	0,20	0,21	4,61	5,0E-09	7,1E-09	42%
V ₂ O ₅ – 24 % CuV ₂ O ₆	640	0,23	0,22	4,61	8,0E-09	8,1E-09	1%
V ₂ O ₅ – 26 % CuV ₂ O ₆	640	0,27	0,20	4,61	1,3E-08	9,7E-09	25%
V ₂ O ₅ – 28 % CuV ₂ O ₆	640	0,30	0,21	4,61	1,6E-08	1,1E-08	33%
In ₂ O ₃ – 30 % Bi ₂ O ₃	850	0,27	0,51	2,33	7,30E-08	2,96E-08	59%
In ₂ O ₃ – 48 % Bi ₂ O ₃	850	0,45	0,57	2,39	9,50E-08	4,44E-08	53%
NiO – 30 % Bi ₂ O ₃	850	0,27	0,58	2,49	3,30E-08	2,71E-08	18%
NiO – 48 % Bi ₂ O ₃	850	0,45	0,65	2,37	4,70E-08	3,58E-08	24%
Co ₃ O ₄ – 36 % Bi ₂ O ₃	790	0,34	0,11	1,38	1,20E-07	1,47E-07	23%
Co ₃ O ₄ – 36 % Bi ₂ O ₃	810	0,34	0,08	1,61	1,60E-07	1,78E-07	11%
Co ₃ O ₄ – 36 % Bi ₂ O ₃	830	0,35	0,06	1,52	1,70E-07	1,71E-07	1%
Co ₃ O ₄ – 36 % Bi ₂ O ₃	850	0,35	0,05	1,50	1,90E-07	1,71E-07	10%
ZnO – 15 % Bi ₂ O ₃	800	0,12	0,15	2,88	2,63E-08	3,53E-08	34%
ZnO – 15 % Bi ₂ O ₃	820	0,12	0,17	2,95	3,18E-08	3,53E-08	11%
ZnO – 30 % Bi ₂ O ₃	800	0,25	0,30	2,75	2,89E-08	5,72E-08	98%
ZnO – 30 % Bi ₂ O ₃	820	0,25	0,34	2,69	3,44E-08	5,33E-08	55%

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ УРАН-МОЛИБДЕН ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАДИАЦИОННЫХ И ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Колотова Л. Н.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, lada.kolotova@gmail.com

Сплав уран-молибден является одним из кандидатов на роль перспективного ядерного топлива для реакторов нового поколения на быстрых нейтронах. Данный сплав отличается высокими показателями плотности, теплопроводности, повышенной коррозионной и радиационной стойкостью. Несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических исследований по фазовой диаграмме, структуре и кинетике фазовых переходов в системе уран-молибден, интерес к исследованию свойств металлических топлив и оптимизации дизайна топливных структур (например, дисперсное топливо) сохраняется.

Данная работа посвящена теоретическому анализу явлений, происходящих в материале ядерного топлива в условиях эксплуатации, а именно изучению фазовых переходов между различными метастабильными состояниями. Эти процессы определяют стабильность изотропной кубической фазы (твердый раствор Мо в ОЦК фазе урана в метастабильном состоянии), обеспечивающей приемлемое распухание материала топлива при наработке газовых продуктов деления, и, как следствие, допустимые режимы фабрикации или эксплуатации топлива. Проводится исследование механизмов фазовых превращений. Кроме того, в работе исследованы превращения между различными гомогенными ОЦК-подобными фазами сплава.

Показано, что при небольших концентрациях молибдена более стабильной является фаза, обладающая тетрагональной решеткой. Данную структуру можно характеризовать как близкую к объемноцентрированной решетке с небольшим смещением центрального атома из центра базисной ячейки. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают анизотропию решетки при малых концентрациях молибдена. Обнаружено, что анизотропия является следствием локального расположения атомов урана в структуре сплава U-Mo.

Также в работе рассматриваются процессы генерации дефектов и структурных превращений при облучении. Рассчитаны пороговые энерговклады быстрых ионов, облучение которыми приводит к формированию дефектов в различных условиях. Показано, что образование дефектов может происходить без плавления и последующей кристаллизации системы.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА Ti-50,0 ат.% Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И СТЕПЕНЕЙ ДЕФОРМАЦИЙ

Комаров В.С.

Россия, НИТУ «МИСиС», Германия, ТУ «Фрайбергская горная академия», komarov@misis.ru

Сопротивление пластической деформации является важнейшей характеристикой металлов и сплавов, определяющей энергосиловые параметры процессов обработки металлов давлением и характер течения металла. В зависимости от степени, скорости и температуры деформирования информация о сопротивлении деформации необходима для практических расчетов конкретных технологических процессов обработки металлов давлением (ОМД) и для компьютерного моделирования этих процессов.

Сведения о кривых течения сплавов на основе Ti-Ni с памятью формы в литературе были представлены в ограниченном температурном интервале 600-1100 °C [1]. Поскольку в настоящее время развернуты исследования этих сплавов в ультрамелкозернистых состояниях, получаемых интенсивной деформацией при более низких температурах (350-500 °C) [2, 3], назрела необходимость получения кривых их течения в соответствующих температурно-деформационных условиях.

В настоящей работе для исследования сопротивления деформации сплавов Ti-Ni применили испытание на сжатие на симуляторе горячей деформации «WUMSI» в Институте обработки металлов давлением ТУ «ФГА». В качестве исходного материала были взяты прутки диаметром 5 мм подвергнутые контрольной обработке: отжиг в течении 30 минут при температуре 700 °C. Температуры прямого и обратного мартенситных превращений для сплава Ti-50,0 ат.% Ni составляли $A_n=66$ °C, $A_k=85$ °C, $M_n=55$ °C, $M_k=39$ °C. Исследования сплава Ti-50,0 ат.% Ni были выполнены в интервале температур 100-900 °C при скоростях деформации 0,1; 1,0; 5,0 с⁻¹ на цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 5 мм и высотой 10 мм. При изготовлении образцов высокие требования предъявляли к параллельности их торцов и перпендикулярности торцов оси образца. Для уменьшения сил трения использовали смазку на основе нитрида бора и графита. Нагрев образцов в стакане осуществлялся в печи рециркуляционного типа или в печи-излучения. После достижения требуемой температуры образца внутри стакана производилась выдержка в течении 10 минут для равномерного прогрева. Затем производилось перемещение стакана с образцом в гидравлический пресс, где и осуществлялась осадка цилиндров до требуемой высоты.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что сплав характеризуется значимым упрочнением, которое наиболее заметно при температурах до 300 °C. С повышением температуры и скорости деформации изменяется вид кривых течения, процессы разупрочнения превалируют над процессами упрочнения. Наблюдается смещение максимума на кривых течения в сторону больших степеней деформации при увеличении скорости деформирования, а при повышении температуры деформации – в сторону меньших степеней деформации. Увеличение температуры деформации приводит к снижению сопротивления деформации. Например, в сплаве Ti-50,0 ат.% Ni при скорости деформации 1 с⁻¹ и степени деформации $\epsilon=0,7$ увеличение температуры деформации от 100 °C до 500 °C ведет к снижению сопротивления деформации в более чем 3 раза (с 1350 до 420 МПа) и в 6,5 раз (до 140 МПа) при повышении температуры до 900 °C.

Полученные результаты предварительных исследований могут послужить основой для математического моделирования процессов ОМД в широком интервале температур и степеней деформаций для сплавов Ti-Ni с памятью формы.

Работа выполнена под руководством проф., д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкина, в.н.с., к.т.н. И.Ю. Хмелевской (НИТУ «МИСиС») и проф., д.-инж. Р. Каваллы (Технический университет «Фрайбергская горная академия», Германия).

Список литературы:

1. Прокошкин С.Д. и др. Структура горячедеформированного аустенита и свойства сплава Ti-Ni-Fe после ВТМО //Физика металлов и металловедение. – 1991. – №. 3. – С. 144-149.

2. Хмелевская И. Ю. и др. Влияние квазинепрерывного равноканального углового прессования на структуру и функциональные свойства сплавов Ti-Ni с памятью формы //Физика металлов и металловедение. – 2017. – Т. 118. – №. 3. – С. 293-300.

3. Khmelevskaya I. Y. et al. Effect of multiaxial deformation Max-strain on the structure and properties of Ti-Ni alloy //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2014. – Т. 63. – №. 1. – С. 012108.

РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГРАФЕНА

Коченгин А.Е.

Россия, Челябинский государственный университет, tingaevmi@yandex.ru

Гексагональный графен является перспективным материалом для наноэлектроники [1,2]. Широкому применению графена L_6 в наноэлектронных устройствах препятствует то, что гексагональный графен является полуметаллом. Графеновые слои могут существовать в виде различных полиморфных разновидностей отличающихся не только структурой, но и свойствами [1-3]. Возможно, что некоторые из новых полиморфных разновидностей углерода могут обладать полупроводниковыми свойствами. В данной работе выполнены расчеты структуры и электронных свойств ряда новых полиморфных разновидностей графена.

Полиморфные разновидности графена были модельно построены в результате сшивки карбиновых цепочек [3]. Всего было построено 4 графеновых полиморфа в которых атомы находились в двух различных структурных позициях и 11 структурных разновидности из атомов в трех разных позициях. Расчеты геометрически оптимизированной структуры и электронных свойств новых полиморфов графена были выполнены методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (DFT-GGA). Пример результатов расчета для одной из структурных разновидностей приведен на рисунке 1. Число атомов в элементарных ячейках слоев изменяется от 2 до 12. Удельная разностная энергия ΔE_{total} , вычисленная для новых полиморфов относительно графена L_6 варьируется в диапазоне от 0.3 до 1.55 эВ/ат., а энергия сублимации E_{sub} – в диапазоне 6.25 до 7.48 эВ/ат.. Для восьми графеновых слоев плотность электронных состояний на уровне энергии Ферми отлична от нуля, т.е. такие слои должны проявлять металлические свойства. Семь других слоев должны быть полупроводниками, так как в их электронной структуре имеется запрещенная зона, с шириной, варьирующейся в диапазоне от 0.13 до 0.59 эВ.

Автор выражает благодарность научному руководителю – проф., д. ф.-м. н. Беленкову Е.А. Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда перспективных научных исследований ЧелГУ.

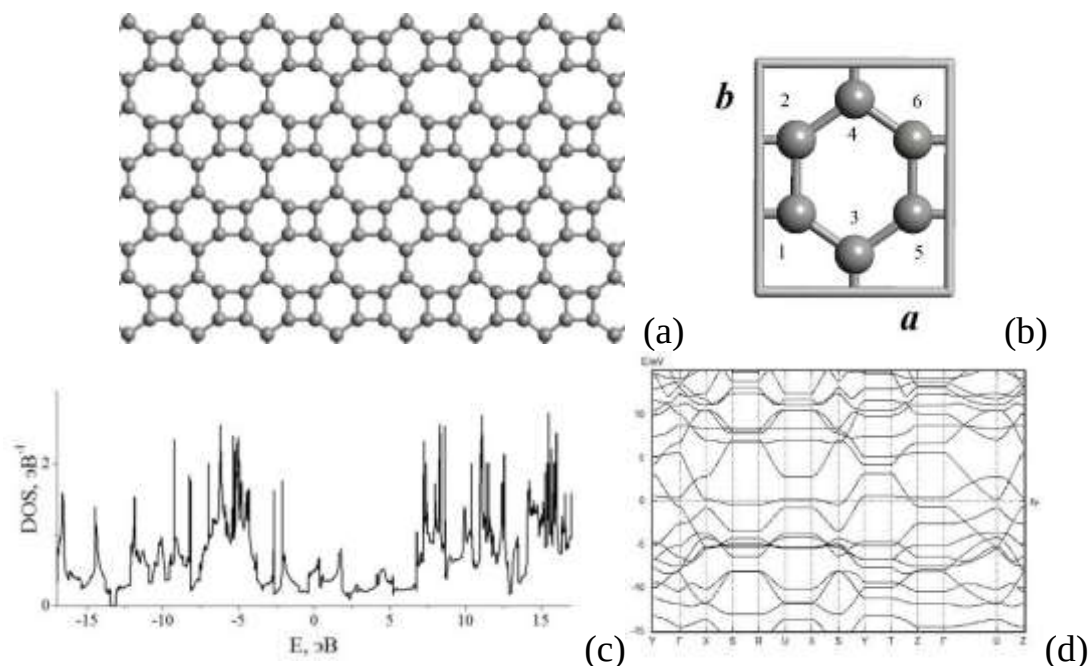


Рис.1. Слой L_{4-6-8a} : (a) изображение структуры слоя, (b) элементарная ячейка, (c) плотность электронных состояний (за начало отсчета принята энергия Ферми), (d) зонная структура.

Литература

- [1] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov Classification of structural modifications of carbon. Physics of the Solid State. 2013. Vol. 55. No. 8. P. 1754-1764.
- [2] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov Diamond-like phases obtained from nanotubes and three-dimensional graphites // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. P. 1253-1263.
- [3] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov Diamond-like phases obtained from nanotubes and three-dimensional graphites // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. P. 1253-1263.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ТЕКСТУРУ, МИКРОСТРУКТУРУ И ПЛАСТИЧНОСТЬ ПРОКАТАННЫХ ЛИСТОВ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1ПЧ

Малышев И.А.

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

Листы из магниевого сплава МА2-1пч системы Mg-Al-Zn-Mn, полученные традиционными методами деформации, обладают высокой удельной прочностью, но пониженной пластичностью. Равноканальное угловое прессование (РКУП) и последующие отжиги в данном сплаве позволяют значительно повысить низкотемпературную пластичность за счет радикального изменения текстуры и измельчения зерна на стадии РКУП и роста измельченного зерна на стадии последующего отжига [1]. Следует ожидать, что прокатка из РКУП-заготовок позволит улучшить механические свойства листов магниевого сплава.

Цель настоящей работы – изучение влияния режимов предварительного РКУП на текстуру, структуру и пластичность после теплой прокатки и растяжения листов сплава МА2-1пч.

Предварительную деформацию сплава осуществляли прямым прессованием (1-й режим) и с помощью РКУП по маршруту Вс за 4 прохода с углом пересечения каналов 90° (2-й режим) и 120° (4-й режим), и по маршруту А за 4 прохода с углом пересечения каналов 120° (3-режим). Перед прокаткой образцы отжигали при $350-375^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Пластины размером $120 \times 20 \times 2,5$ мм прокатывали перпендикулярно направлению прессования при температуре 300°C с суммарными деформациями 40%, промежуточным отжигом при 375°C в течение 1 часа и последующими суммарными деформациями 46% до толщины 0,8 мм.

Текстуру листов сплава исследовали на рентгеновском текстурном дифрактометре ДРОН-7 в $\text{CoK}\alpha$ – излучении методом «на отражение» с помощью съемки шести неполных прямых полюсных фигур (ППФ) $\{00.4\}$, $\{10.0\}$, $\{10.1\}$, $\{10.2\}$, $\{10.3\}$, $\{11.0\}$ с максимальным углом наклона $\alpha_{\text{max}} = 70^\circ$ и

шагом по углам α и β , равным 5° (α и β – радиальный и азимутальный углы на полюсной фигуре). Микроструктуру изучали на микроскопе «Neophot–2» с последующей обработкой в программе «Image Expert 3.3». Математическое моделирование текстуробразования при одноосном растяжении листов осуществляли в рамках термоактивационной модели [2]. Механические свойства листов определяли на основании испытаний на растяжение при комнатной температуре на универсальной электромеханической испытательной машине «INSTRON–1185».

Основные результаты текстуры и микроструктуры приведены в Таблице.

Таблица – Основные количественные параметры микроструктуры и текстуры

Режим		Микроструктура		Параметры текстуры	
		Доля двойниковых зерен, %	Размер зерна, мкм	острота	тип
1	исходный	-	12,4	15,1	$\langle 1010 \rangle$ и $\langle 1120 \rangle$
	прокатка	58	6,3	20,6	острая базисная
	растяжение	92	4,3	14,5	рассеянная
2	РКУП	-	10,3	3,1	отклоненная базисная
	4В _c (90°)	-	-	-	-
	прокатка	56	7,9	20,1	острая базисная
3	растяжение	99	4,0	20,4	базисная типа (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$
	РКУП 4А(120°)	-	9,2	10,1	отклоненная базисная
	прокатка	49	4,9	20,3	острая базисная
4	растяжение	53	4,7	14,2	рассеянная
	РКУП 4В _c (120°)	-	8,5	12,8	отклоненная базисная
	прокатка	43	5,0	17,7	острая базисная
5	растяжение	44	4,7	24,3	не изменилась

В 1-м режиме после прокатки выявлено интенсивное двойникование (58% двойниковых зерен), а при последующем растяжении количество двойниковых зерен увеличивается до 92%. Такое увеличение двойниковых зерен приводит к фрагментации структуры и как следствие понижению среднего размера зерна и связанное с ним ослабление основной базисной компоненты.

Во 2-м режиме после прокатки количество двойниковых зерен увеличивается до 99%. Однако, средний размер зерна уменьшается незначительно с 10,3 мкм до 7,9 мкм, что указывает на ослабление двойникования и усиление базисного и призматического скольжения. При растяжении рост двойниковых зерен до 43% приводит к более интенсивному уменьшению зерна, а острота базисной компоненты практически не изменяется, что связано с появлением дополнительной ориентировки (0001) $\langle 1010 \rangle$.

В 3-м режиме в процессе прокатки происходит интенсивное измельчение микроструктуры за счет двойникования более чем в 1,5 раза. Причину следует искать в исходной текстуре металла после РКУП и отжига, которая в отличие от 2-го режима менее благоприятна для активизации базисного и призматического скольжения. В результате в процессе одноосного растяжения ресурс пластичности металла оказался практически исчерпан, что подтверждается малым относительным удлинением до разрушения и отсутствием значительного уменьшения среднего размера зерна.

После 4-го режима характер изменения микроструктуры аналогичен 3-му. После растяжения система двойникования как активная система деформации отсутствует, в результате средний размер зерна не изменяется по сравнению с состоянием после прокатки. Процесс деформирования обеспечивается действием базисного и призматического скольжения, при этом степень активизации призматического скольжения несколько выше, чем после 3-го режима.

После растяжения для 1-го режима хорошее совпадение экспериментальных и расчетных текстур достигается при отношении КНС базисного, призматического скольжения и двойникования 1:3,3:2 и объемной доли двойников 40%. Аналогичные результаты достигаются при 1:1,8:2 и 44% (2-й режим), 1:5:4 и 5% (3-й режим), 1:4 и 0% (4-й режим).

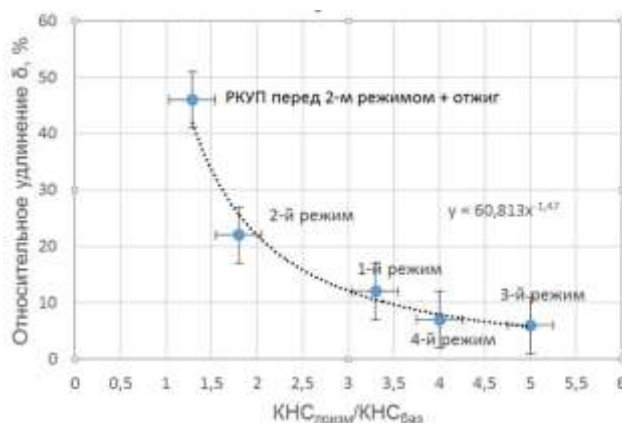


Рисунок- Зависимость относительного удлинения от отношения КНС призматического скольжения к базисному скольжению для различных режимов деформации сплава МА2-1пч.

Повышение пластичности сплава (см. Рисунок) есть следствие активизации призматического скольжения. Из прокатанных листов наивысшей пластичностью обладают листы 2-го режима, благодаря оптимальному соотношению активности базисного и призматического скольжения и двойникования на стадиях прокатки и растяжения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ гранта 15-03-02829_a).

Литература

1. Серебряный В.Н., Дьяконов Г.С., Копылов В.И. и др., ФММ, 2013, т.114, 488-496.
2. Мельников К.Е., Серебряный В.Н., Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2007, 73, № 6, 39-42.

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

МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ И ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ ^{57}Fe И ^{119}Sn В ЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФЕРРИТАХ ИТТЕРБИЯ И ИТТРИЯ

Межуев Е. М.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия, mezhuevdzeco@gmail.com

Образцы $R_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$ ($R = \text{Yb}, \text{Y}$; $x = 0.003, 0.100$; $0 < w < x/2$), содержащие ионы Sn^{4+} в объеме частиц, были синтезированы по модифицированной «цитратной золь-гель методике». В азотнокислый раствор нитратов РЗЭ, кальция и железа, содержащий ионы металлов в требуемом мольном соотношении, был добавлен необходимый объем раствора хлорида $^{119}\text{Sn}^{4+}$ и порошок лимонной кислоты ($[\text{R}]:[\text{Ca}]:[\text{Fe}]:[\text{Sn}]:[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] = (1-x):x:0.997:0.003:3$). Доля ^{57}Fe в природной смеси изотопов железа была увеличена до 10 %. Гель, образовавшийся в результате упаривания реакционной смеси, обезвоживался 12 ч при 120°C . Полученный твердый пенообразный продукт нагревался со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ на воздухе до 1000°C и затем выдержан при этой температуре в течение 5 ч. Далее порошок механически диспергировался, прессовался в таблетку и отжигался при 1150°C в течение 5 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы являются однофазными и имеют орторомбически искаженную структуру перовскита, пр.гр. $Pbnt$. Замещение катионов R^{3+} катионами Ca^{2+} , имеющих больший ионный радиус, приводит к увеличению параметров решетки (для $\text{Yb}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ $a = 5.228(1) \text{ \AA}$, $b = 5.558(1) \text{ \AA}$, $c = 7.567(2) \text{ \AA}$; $\text{Yb}_{0.900}\text{Ca}_{0.100}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$ $a = 5.250(2) \text{ \AA}$, $b = 5.601(2) \text{ \AA}$, $c = 7.567(3) \text{ \AA}$).

Анализ спектров ^{57}Fe в $R_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$ ($w \approx 0.05$), полученных в широком температурном диапазоне (78-640 K), показал, что температурная зависимость приведенной величины магнитного поля ($H(T)/H(T \rightarrow 0 \text{ K})$) на ядрах ^{57}Fe (рис. 1) хорошо описывается функцией Бриллюэна для $S=5/2$ ($\text{Fe}^{3+}: 3d^5$). Значение температуры Нееля, определенное из этой зависимости (для $R = \text{Yb}$ $T_N = 618 \pm 2 \text{ K}$; для $R = \text{Y}$ $T_N = 627 \pm 2 \text{ K}$), хорошо согласуется со значением $T_N = 618 \pm 2$ и

$T_N = 628 \pm 2$ К, соответственно, при котором наблюдается заметное увеличение ширины линии за счет магнитных взаимодействий.

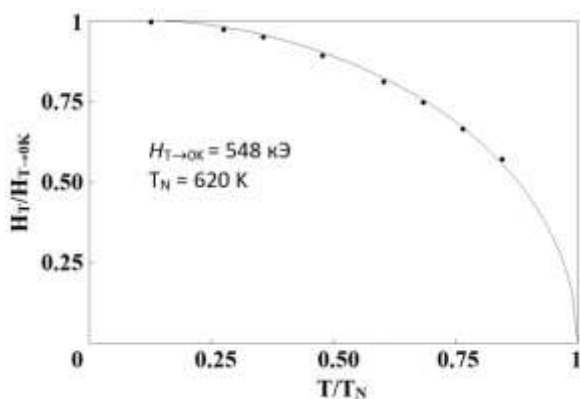


Рис. 1. Изменение нормированной величины поля $H_T/H_{T \rightarrow 0K}$ на ядрах ионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в $\text{Yb}_{0.900}\text{Ca}_{0.100}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$ от приведенной температуры T/T_N ;

сплошной линией изображена функция Бриллюэна для $S=5/2$ ($\text{Fe}^{3+}: 3d^5$).

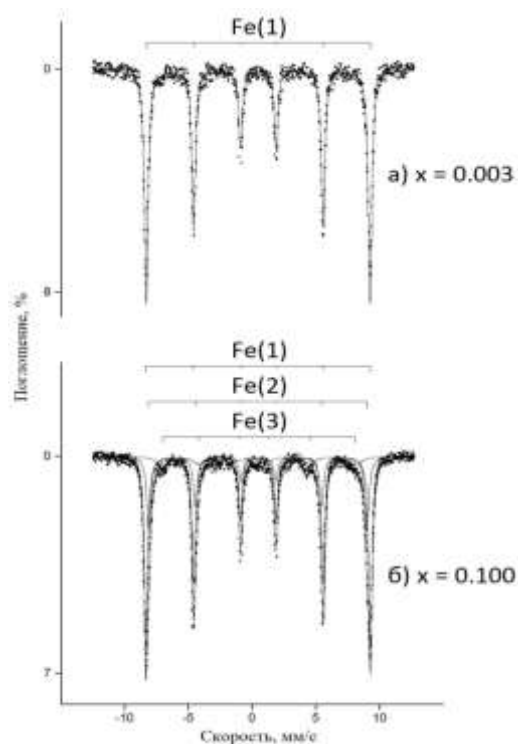


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe в $\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$ ($T_{изм} = 78$ К).

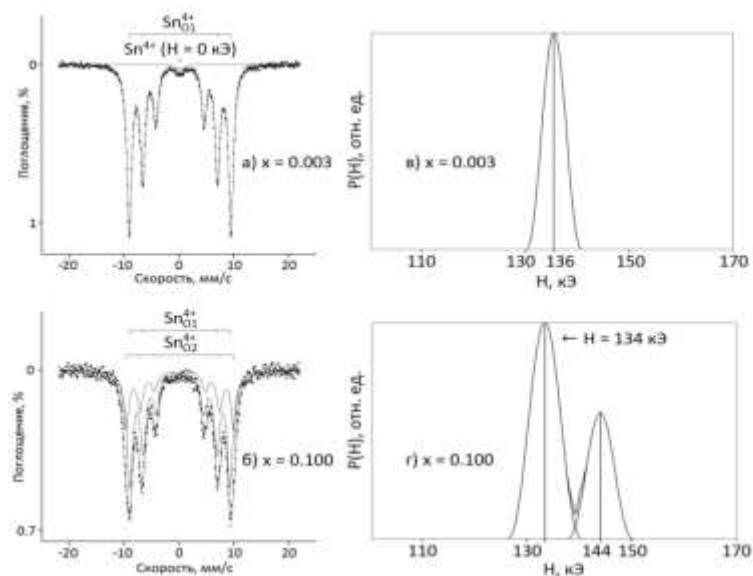


Рис. 3. Спектры ^{119}Sn при 298 К $\text{Yb}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ (а), $\text{Yb}_{0.900}\text{Ca}_{0.100}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$ (б) и соответствующие диаграммы распределения $P(H)$ магнитных полей (в,г).

Спектр ^{57}Fe ортоферритов иттербия (рис. 2а) и иттрия состава $R_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ при 78 К представляет собой секстет с узкими линиями, отвечающий существованию только одной кристаллографической позиции ионов железа Fe^{3+} с ненарушенными магнитно-активным и анионным окружениями. Математическая обработка спектра при 78 К ферритов состава $R_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$ показала, что он является суперпозицией трех секстетов (рис. 2б). Параметры секстета Fe(1), имеющего преобладающий спектральный вклад (спектральный вклад $A \geq 61\%$), совпадают с параметрами спектров образцов с замещением $x = 0.003$, что указывает на нахождение в этой позиции железа в состоянии $3+$ в окружении подобно существующему в RFeO_3 . Параметры секстета Fe(3) отвечают нахождению катионов Fe^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении. Значение изомерного сдвига секстета Fe(2) соответствует Fe^{3+} , при этом магнитное сверхтонкое поле $H(2)$ имеет промежуточное значение между $H(1)$ и $H(3)$. Ослабление спиновой поляризации может быть обусловлено либо уменьшением кч ионов $\text{Fe}^{3+}(2)$ с 6 до 5, либо наличием у одного из шести магнитно-активных соседей тетраэдрического кислородного окружения. Отсутствие в спектре линий Fe^{4+} (Fe^{5+}) и уменьшение кч некоторых ионов Fe^{3+} указывают на то, что дефицит заряда Ca^{2+} компенсируется образованием вакансий кислорода.

Спектр ^{119}Sn в $R_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ при 298 К представляет собой секстет (рис. 3а), параметры которого (для $R = \text{Yb}$ $H_{298\text{K}} = 136$ кЭ; для $R = \text{Y}$ $H_{298\text{K}} = 144$ кЭ) свидетельствуют о нахождении ионов Sn^{4+} в кристаллографически эквивалентных позициях замещения в подрешетке железа. Появление дополнительной компоненты (для $R = \text{Yb}$ $H_{298\text{K}} = 144$ кЭ; для $R = \text{Y}$ $H_{298\text{K}} = 159$ кЭ) в спектре ^{119}Sn (рис. 3б и 3г) в $R_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$ указывает на увеличение угла θ сверхобменной связи $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Sn}^{4+}$ вследствие замещения R^{3+} на имеющий больший ионный радиус Ca^{2+} в ближайшем локальном окружении зондового атома.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф. Афанасову М.И.

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Митюкова К. В.

Россия, Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, bayd_vs@mail.ru

Одной из задач, стоящих перед современными технологиями, является задача улучшения характеристик долговременных запоминающих устройств, предназначенных для накопления и хранения информации в течение длительного промежутка времени без какого либо энергопотребления. С позиции эволюции систем хранения информации, наибольший интерес представляют магнитные, оптические и структурно-фазовые характеристики сред, используемых при записи, что определяет и соответствующие технические решения. Так, один из принципов записи информации базирующийся на изменения фазового состояния носителя (phase-change memory – PCM) [1] основан на том, что некоторые материалы под действием внешних факторов способны достаточно быстро менять фазу своего стабильного (метастабильного) состояния. Один из путей развития данного направление — использование металлических нанокластеров в качестве основных структурных элементов ячеек памяти. В работах [2] изучались процессы плавления/кристаллизации «свободных» нанокластеров металлов и было показано, что скорость охлаждения в процессе кристаллизации является одним из главных факторов влияющих на структуру формирующейся наночастицы. Кроме того, наиболее стабильное разграничение аморфной и кристаллической фаз демонстрировали нанокластеры платины и палладия. С другой стороны техническая реализация данной технологии требует того, чтобы нанокластеры находились на материальных носителях (подложках), которые могут оказывать существенное влияние на термодинамическую стабильность металлических наночастиц. Таким образом, целью работы было изучение влияния подложки на процессы плавления нанокластеров. В качестве объектов исследования были выбраны кластеры платины, так как именно они имели наиболее стабильную зависимость формирующейся структуры от скорости нагрева / охлаждения.

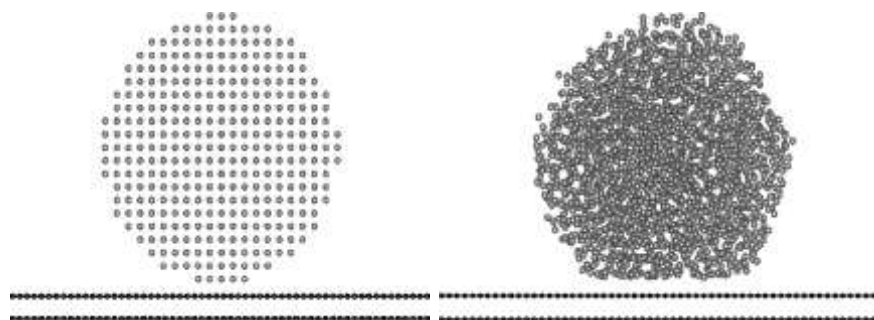


Рис. 1. Кластер Pt диаметром $D=4$ нм на подложке со структурой α -графит, справа — начальное состояние системы $T=300$ K, слева – жидкая нанокляпа при температуре $T=2000$ K.

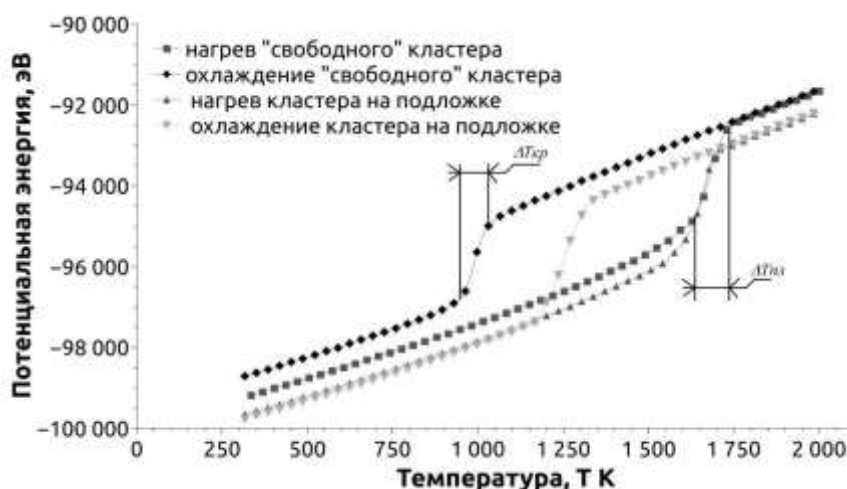


Рис. 2. Калориметрическая кривая нагрева и охлаждения «свободного» кластера и кластера на фиксированной подложке, диаметр кластера $D=8$ нм, время нагрева

Моделирование проводилось методом молекулярной динамики, с использованием многочастичных потенциалов основанных на “методе погруженного атома” (ЕАМ потенциалы) [3]. В качестве материального носителя, на котором располагались кластеры было рассмотрено два принципиально разных типа подложки (рис. 1). Подложка первого типа представляла собой структуру α -графита с типом укладки атомных плоскостей АВАВ... имела размер $110.7 \times 110.7 \times 6.7$ Å и содержала 9360 атомов. Во время моделирования на каждом временном шаге скорости атомов подложки обнулялись, то есть рассматривалась система с фиксированными атомами подложки. Подложка второго типа имела структуру алмаза, состояла из 12 плоскостей и содержала 41835 атомов, для стабилизации подложки две ее нижние плоскости были зафиксированы. Далее по тексту подложка первого типа — неподвижная, второго типа — подвижная. Взаимодействие между атомами металлического кластера и атомами подложки в обоих случаях описывалось парным потенциалом типа Ленарда-Джонса, с параметрами взаимодействия $\epsilon=0.04092$ эВ, $\sigma=2.936$ Å [4]. В случае подвижной подложки взаимодействие между ее атомами описывалось потенциалом Терсофф [5]. Нагревание и охлаждение системы было рассмотрено в рамках термостата Нозе-Гувера, использовалась методика плавного изменения температуры в процессе моделирования, без выдержки кластеров на определенных промежуточных температурах. Диапазон рассмотренных скоростей составлял от $0.85 \cdot 10^{12}$ K/c до $8.5 \cdot 10^{12}$ K/c, что соответствовала времени моделирования 2 нс и 0.2 нс.

Начальная структура кластера представляла собой сферу вырезанную из идеальной ГЦК решетки. Кластер, первоначально отрелаксированный при температуре $T=300$ K в течении $t=0.5$ нс, помещался на расстоянии $d=3$ Å от подложки. Нагрев кластера производился за время порядка $t=2$ нс до температуры $T=2000$ K.

Анализ результатов моделирования показал незначительное увеличение температуры плавления кластеров помещенных на подложку, в сравнении со свободными кластерами. Для рассмотренных размеров наночастиц максимальное увеличение температуры плавления не превышало 50 K. Объяснить это можно тем, что лишь небольшая доля атомов кластера испытывает

взаимодействие с атомами подложки, а процесс разрушения кристаллической структуры кластера носит как поверхностный, так и объемный характер [6]. Отметим, что процесс плавления кластера происходил в некотором температурном интервале. Нами установлено, что для «свободных» кластеров $D=4$ нм ширина этой области $\Delta T_{пл}=50$ К, в случае фиксированной подложки $\Delta T_{пл}=110$ К, и на подвижной подложке $\Delta T_{пл}=170$ К. Отметим, что для кластеров помещенных на фиксированную подложку средняя температура плавления имела большее значение, на величину порядка 30 К, чем для «свободного» кластера, в то время как подвижная подложка занижала температуру плавления на величину порядка 40 К. В качестве примера приведем средние температуры плавления наночастиц диаметром $D=4$ нм: для свободного кластера $T_{пл}=1515$ К, на фиксированной подложке $T_{пл}=1537$ К, на подвижной подложке $T_{пл}=1473$ К.

Для кластеров $D=4$ нм была проверена устойчивость полученных результатов, в частности значение температуры плавления (кристаллизации), при процессах термоциклирования, в случае неподвижной подложки. Система подвергалась нагреванию с последующим охлаждением в течении 3 циклов, результаты моделирования показали, что значение температуры плавления (кристаллизации) остаются постоянными (в пределах погрешности расчета) при данном процессе.

Таким образом, в представленной работе методом молекулярной динамики были изучены процессы плавления кластеров Pt диаметром до 8 нм взаимодействующие с углеродной подложкой. Показано, что значения характерных температур плавления нанокластеров зависят от типа рассматриваемой подложки. С другой стороны, максимальный разброс полученных значений не превышал 50 К.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Байдышеву В.С.

Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 17-42-190308-р_а.

Список литературы

1. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
2. Гафнер Ю.Я., Головенько Ж.В., Гафнер С.Л. Формирование структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации. // ЖЭТФ. – 2013. - Т. 143. - № 2 – С.288 – 305.
3. Zhou X. W., Johnson R. A., Wadley H. N. G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers //Physical Review B. – 2004. – Т. 69. – №. 14. – С. 144113.
4. Sankaranarayanan S. K. R. S., Bhethanabotla V. R., Joseph B. Molecular dynamics simulations of the structural and dynamic properties of graphite-supported bimetallic transition metal clusters //Physical Review B. – 2005. – Т. 72. – №. 19. – С. 195405.
5. Tersoff J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties //Physical Review B. – 1988. – Т. 38. – №. 14. – С. 9902.
6. Nanda K. K. Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model //Pramana. – 2009. – Т. 72. – №. 4. – С. 617-628.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ Ag_2PbGeS_4 И $Ag_{0.5}Pb_{1.75}GeS_4$ СИСТЕМЫ $Ag-Pb-Ge-S$ ОПРЕДЕЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭДС

Мороз Н.В.

Украина, Национальный университет водного хозяйства и природопользования, riv018@i.ua

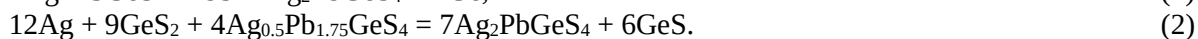
Система $Ag-Pb-Ge-S$ (I) принадлежит группам четырехэлементных систем, в которых формируются промежуточные фазы A_2BCD_4 (II), ($A - Li, Cu, Ag$; $B - Zn, Cd, Hg, Pb, Fe, Mn$; $C - Si, Ge, Sn$; $D - S, Se, Te$) [1–10] и $A_{0.5}B_{1.75}GeD_4$ (III), ($A - Li, Na, Cu, Ag$; $B - Pb, Eu$; $D - S, Se$). Сплавы на основе фаз (II) и (III) являются перспективными материалами для использования в нелинейной оптике и оптоэлектронике [1, 2]. Триангуляция системы (I) в части $Ag_8GeS_6-Ge-GeS_2-PbS$ позволяет использовать метод ЭДС [3] для расчета значений термодинамических функций фаз Ag_2PbGeS_4 и $Ag_{0.5}Pb_{1.75}GeS_4$. Информация о термодинамических свойствах четырехэлементных фаз важна для моделирования фазовых диаграмм многоэлементных систем в неисследованных областях концентрационного пространства.

Для синтеза сплавов использовали химические элементы чистоты более 99.99 мас.%. Рассчитанное количество элементов вакуумировалось в тонкостенных ампулах из кварцевого стекла до статочного давления <1 Па. Кристаллы PbS получены охлаждением расплава смеси элементов от $T=1400$ К со скоростью 5-6 К/мин. Синтез GeS выполнен в двухсекционной ампуле: в зоне

размещения германия температура составляла 925 К, а зоне серы 870 К. Синтез GeS_2 выполнен в двухзонной вертикальной печи. Температура верхней зоны (сера) составляла 720 К, температура нижней (германий) 1250 К. Соединение $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ получено твердофазным синтезом эквимольной мелкодисперсной смеси кристаллов Ag_2GeS_3 и PbS при 670 К в течении 500 часов. Синтез соединения $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$ выполнен за методикой [2]. Контроль технологического процесса синтеза и отжига сплавов осуществлялся методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

Потенциалобразующие процессы выполнены в электрохимических ячейках (ЭХЯ) $\text{C}|\text{Ag}|\text{стекло } \text{Ag}_2\text{GeS}_3|\text{D}|\text{C}$ (C – инертные (графитовые) электроды; D – положительные электроды ЭХЯ; стекло Ag_2GeS_3 – мембрана с чисто ионной Ag^+ проводимостью). Равновесное состояние в ЭХЯ ($E=\text{const}$) достигалось за время, не превышающее 3 часов. Равновесие считалось достигнутым, когда значения ЭДС были постоянными или их изменения не превышали ± 0.2 мВ. Порошкообразные составляющие ЭХЯ впрессовывали ($p \sim 10^8$ Па) в сквозные отверстия диаметром 2 мм, выполненные в фторопластовой основе, до плотности $\rho = (0.93 \pm 0.02)\rho_0$, где ρ_0 – экспериментально определенная плотность литых сплавов [4].

Учитывая пространственное положение фазовых областей GeS_2 – $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ – $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$ – GeS и GeS – PbS – $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ – Ge системы (I) относительно фигуративной точки серебра, уравнения химических реакций в ЭХК приобретают вид:



Положительные электроды ЭХЯ синтезированы с порошкообразных германия, сульфидов германия и свинца, четверных фаз, взятых в молярных соотношениях определенных уравнениями (1), (2).

Линейные зависимости ЭДС (E) ячеек от температуры T (рис.) аппроксимируются уравнениями:

$$E_1/\text{мВ} = (-121.65155 \pm 2.14342) + (0.77121 \pm 0.000412)T/\text{К}, \quad 502 \leq T/\text{К} \leq 551, \quad (3)$$

$$E_2/\text{мВ} = (-198.59491 \pm 5.00982) + (0.96574 \pm 0.00969)T/\text{К}, \quad 502 \leq T/\text{К} \leq 556. \quad (4)$$

Отклонения от линейного хода E_{1-2} ниже 500 К следствие неравновесного состояния сплавов положительных электродов, обусловленных кинетическими препятствиями завершения неконтролируемых реакций в ЭХЯ, а выше 550 К – изменениями областей существования фаз.

Энергии Гиббса реакций (1), (2) можно рассчитать с измерений $E(T)$ используя уравнение:

$$-\Delta_r G_T = n_e F E(T), \quad (5)$$

где $n_e = 2, 12$ число электронов, участвующих в реакциях (1), (2) соответственно; $F = 96485.3 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1}$ число Фарадея.

Учитывая (1), (2) получено:

$$\Delta_r G_{T,(1)} = \Delta_f G_{T, \text{Ag}_2\text{PbGeS}_4} - 3\Delta_f G_{T, \text{GeS}} - 9G_{T, \text{PbSe}}, \quad (6)$$

$$\Delta_r G_{T,(2)} = 7\Delta_f G_{T, \text{Ag}_2\text{PbGeS}_4} + 6\Delta_f G_{T, \text{GeS}} - 9\Delta_f G_{T, \text{GeSe}_2} - 4\Delta_f G_{T, \text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4}. \quad (7)$$

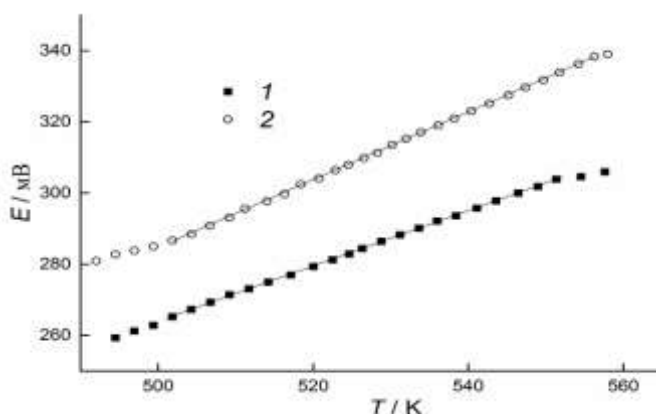


Рисунок. Температурные зависимости ЭДС ячеек с положительными электродами сплавов фазовых областей: GeS – PbS – $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ – Ge (1), GeS_2 – $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ – $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$ – GeS (2)

Решением уравнений (6), (7) относительно $\Delta_f G_{T, \text{Ag}_2\text{PbGeS}_4}$, $\Delta_f G_{T, \text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4}$ получено:

$$\Delta_f G_{T, \text{Ag}_2\text{PbGeS}_4} = -2FE_1(T) + 3\Delta_f G_{T, \text{GeS}} + \Delta_f G_{T, \text{PbS}}, \quad (8)$$

$$\Delta_f G_{T, \text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4} = 3FE_2(T) + 1.75\Delta_f G_{T, \text{Ag}_2\text{PbGeS}_4} + 1.5\Delta_f G_{T, \text{GeS}} - 2.25\Delta_f G_{T, \text{GeSe}_2}. \quad (9)$$

Учитывая $\Delta_f G_{T, \text{GeS}} = -76.149 - 2.839 \cdot 10^{-3} T$, $\Delta_f G_{T, \text{GeS}_2} = -156.900 + 7.76 \cdot 10^{-3} T$,
 $\Delta_f G_{T, \text{PbS}} = -98.633 + 8.856 \cdot 10^{-3} T$ ($\Delta_f G_T$ в кДж·моль⁻¹) [5], получено:

$$\Delta_f G_{T, \text{Ag}_2\text{PbGeS}_4} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = (-303.6 \pm 0.6) - (74.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} T / \text{K}, \quad (10)$$

$$\Delta_f G_{T, \text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = (-350.0 \pm 1.9) - (128.2 \pm 3.0) \cdot 10^{-3} T / \text{K}. \quad (11)$$

Уравнения (10), (11) выражают температурные зависимости энергии Гиббса образования из элементов четырехэлементных фаз $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ и $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$.

Выражаю благодарность научному консультанту проф. Решетняку А.В. за интерес к работе.

Литература

1. Davydyuk G.E., Myronchuk G.L., Kityk I.V. et al. // Opt. Mater. 2011. V. 33. P. 1302.
2. Kogut Y., Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V. et al. // J. Cryst. Growth. 2012. V. 354. P. 142.
3. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А. и Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: Академкнига, 2003. – 334 с.
4. Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Demchenko P.Yu. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 106. P. 228.
5. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substance. VCH, Weinheim, 1995. – 985 p.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО ПОЛЯ В ПЛАЗМЕННОМ ПОКРЫТИИ ПРИ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Иванников А. Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, ivannikov-a@mail.ru

В данном исследовании представлены результаты математического моделирования теплового поля в плазменном покрытии при электромеханической обработке. Получены данные о температуре, скорости охлаждения в плазменном покрытии и подложке.

Для математического моделирования температурного поля в плазменном покрытии использовали уравнение теплопроводности для неоднородного тела, составленного из нескольких характерных структурных зон, со свойствами, зависящими от температуры и координат, в условиях действия интенсивных тепловых потоков и фазовых превращений записывается следующим образом [1, 2]:

$$\left(c_p \rho_p - L_p \cdot \frac{\partial \Psi_p}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \tau_{rel_p} \left(c_p \rho_p - L_p \cdot \frac{\partial^2 \Psi_p}{\partial T^2} \right) \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} =$$

$$= \text{div} (\lambda_p \text{ grad } T) + f_p + \tau_{rel_p} \frac{\partial f_p}{\partial t}. \quad (1.1)$$

Для каждой из структурных зон задаются соответствующие теплофизические коэффициенты (c , ρ , λ), а также, если необходимо, параметры фазовых превращений (L , Ψ) и релаксации теплового потока (τ_{rel}). При этом в различных областях уравнение (1.1) может принимать более простой вид в зависимости от интенсивности процесса, наличия внутренних источников теплоты и структурно-фазовых переходов.

Уравнение (1.1) дополняется следующими начальными и граничными условиями, отвечающими рассматриваемым процессам:

1. В начальный момент времени температурное поле задано функцией $T_0(x, y, z)$, то есть
- $$T(x, y, z, t)|_{t=0} = T_0(x, y, z). \quad (1.2)$$

При рассмотрении высокоинтенсивных температурных процессов на основе гиперболического уравнения теплопроводности необходимо кроме (1.2) задать второе условие по времени – скорость изменения температуры в начальный момент

$$\left. \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} \right|_{t=0} = \vartheta_0(x, y, z) \quad (1.3)$$

В работе в большинстве рассматриваемых случаев начальная температура T_0 исследуемого тела принимается постоянной и равной температуре окружающей среды в объеме технологической системы, а начальная скорость ϑ_0 изменения температуры – равной нулю.

2. Граничные условия на наружных поверхностях тела (которые обозначим как $S_{\text{пов}}$), воспринимающих внешние технологические воздействия, задаются в самом общем виде, позволяющем наиболее полно описать модель граничной теплопередачи в различных ситуациях:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{(x,y,z) \in S_{\text{пов}}} = q_{\text{пов}} + \tau_{\text{rel}} \frac{\partial q_{\text{пов}}}{\partial t} - \alpha (T - T_{\text{ср}}) \quad (1.4)$$

где $q_{\text{пов}}$ – граничный тепловой поток, направленный по нормали n к рабочей поверхности $S_{\text{пов}}$; $T_{\text{ср}}$ – температура окружающей среды вблизи поверхности тела.

Придавая коэффициентам в выражении (1.4) конкретные значения, можно моделировать различные условия граничной теплопередачи: например, при обработке материала интенсивным, движущимся тепловым источником и т.д.

Рассмотренное в такой постановке решение трехмерного уравнения теплопроводности позволяет в данной работе получать картины распределения температур в полупространстве в зависимости от эволюционирующего во времени и пространстве теплового источника.

Для численного решения уравнения теплопроводности выбран метод конечных разностей. Численная задача решена для полупространства с покрытием толщиной 300 мкм. На рисунке 1 показано распределение температуры в покрытии с подложкой при электромеханической обработке с плотностью тока 400 А/мм².

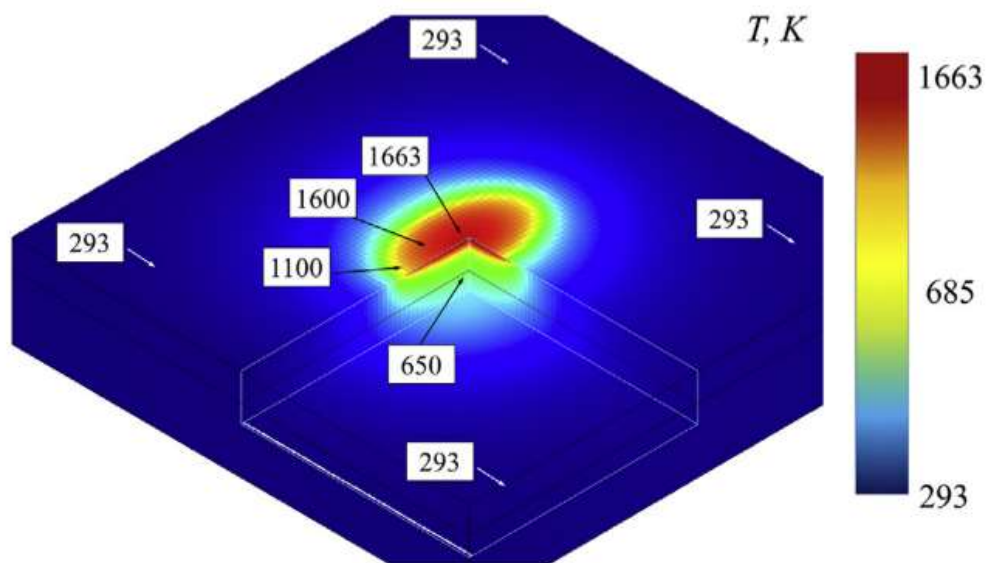


Рисунок 1. Распределение температур в зоне контакта покрытия с роликом в процессе ЭМО с плотностью тока 400 А/мм². (момент времени 45 мс от начала импульса электрического тока).

В результате математического моделирования определено, что температура нагрева покрытия в зоне контакта с электрод-инструментом (роликом) может превышать температуру плавления. Но экспериментально оплавления не выявлено, что подтверждает полученные в ходе математического моделирования значения скоростей охлаждения до 10⁴ К/с в процессе ЭМО.

Полученные результаты оценки температуры и скорости охлаждения в процессе ЭМО плазменных покрытий используются при выборе режимов обработки.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (грант МК-1429.2017.8) и гранта РФФИ № 17-08-00059-а.

Автор благодарит научного руководителя заведующего лабораторией физико-химии и технологии покрытий г.н.с., д.т.н. В. И. Калиту за неоценимую помощь в осуществлении научной деятельности, также коллег проф., д.т.н. В. П. Багмутова и д.т.н. И.Н. Захарова

Литература.

1.Багмутов В.П., Захаров И.Н., Иванников А.Ю., Поплавский Е.В. Компьютерное моделирование тепловых процессов при электромеханическом упрочнении плазменных покрытий. Вестник Воронежского государственного технического университета. 2007. Т. 3. № 8, 135-140.

2.Багмутов В.П., Захаров И.Н., Иванников А.Ю., Денисевич Д.С. Особенности решения термоупругопластической контактной задачи применительно к электромеханической обработке стальной детали. Известия Волгоградского государственного технического университета. 2015. № 8 (168). С. 58-63.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ INSB И GAAS ПРИ СОЛЕГИРОВАНИИ MN И NI Мурашов С.В.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН smurashov@itpr.ru

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) являются перспективными материалами спинтроники, т.е. электроники, в которой для управления токами наряду с зарядом используется спин электрона [1]. Обычно магнитные полупроводники получают введением Mn и других 3d-элементов в известные немагнитные полупроводники. Для направленного синтеза таких соединений необходима информация о связи электронного строения и состава с функциональными свойствами.

В настоящей работе разработанный ранее метод [2] неэмпирической оценки величины локализованного s-d обменного взаимодействия, учитывающий поляризацию электронов зоны проводимости на магнитном центре применяется для исследования солегирирования Mn и Ni. Расчеты электронного строения проводились методом функционала электронной плотности в приближении GGA. На рис. 1 приведены спин-поляризованные плотности s, p и d-состояний GaAs, при легировании Mn. Энергетическое распределение плотностей d-электронов на рис.1 согласуется с данными фотоэлектронной спектроскопии [3], согласно которым Mn3d- состояния находятся немного ниже уровня Ферми и гибридизованы с валентной зоной исходного полупроводника. На рис. 2. приведены плотности состояний при легировании Ni.

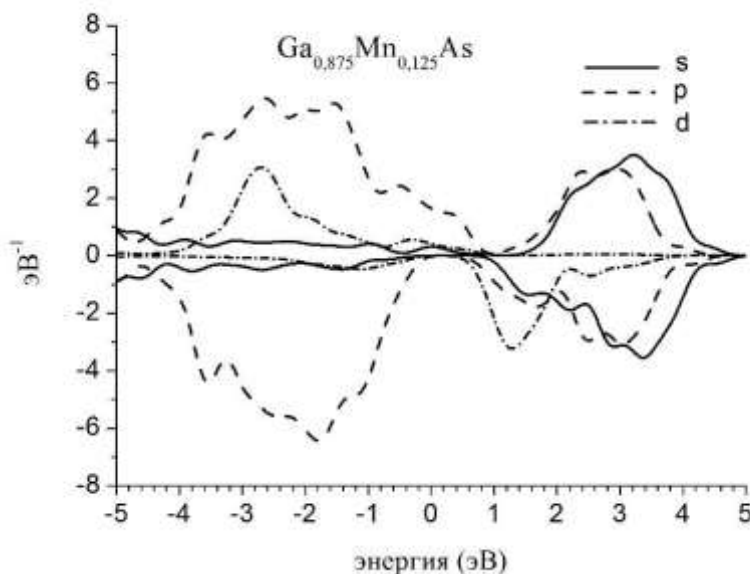


Рис.1. Теоретические спин-поляризованные плотности состояний GaAs при легировании Mn

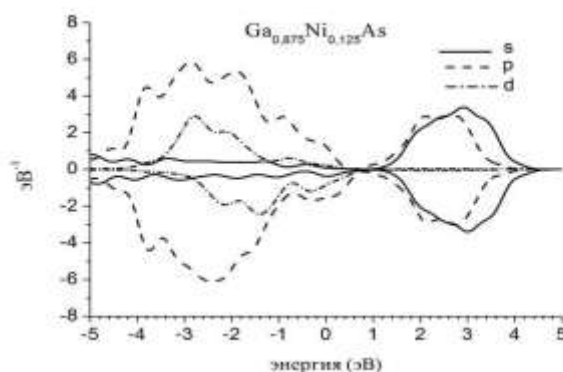


Рис.2 Теоретические спин-поляризованные плотности состояний GaAs при легировании Ni

Из рисунков 1 и 2 видно, что *d*-орбитали Mn со спином вверх находятся ниже уровня Ферми, а *d*-орбитали со спином вверх – выше уровня Ферми. При добавлении Ni *d*- орбитали со спинами вверх и вниз надодятся ниже уровня Ферми.

Автор выражает благодарность руководителям чл.-корр. РАН А.Д.Изотову и д.ф.-м.н В.Г.Яржемскому.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований - проект № 15-03-05370 «Исследование влияния легирующих d-элементов на электронное строение и функциональные свойства материалов спинтроники на основе антимонидов элементов III группы».

Литература

1.Ohno H. Science// 1998 V. 281. P. 951-956.

2.Яржемский В.Г., Мурашов С.В., Изотов А.Д.// Неорганические материалы. 2016. Т 52. №. 2. С. 119–123.

3.Di Marco I., Thunstrom P., Katsnelson M.I., Sadowski J., Karlsson K., Lebegue S., Kanski J.// Nature Communications. 2013. V. 4. 2645.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ГРАФИТАЦИИ ПРИ 3000 °С НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.

Николаева А.В.

Россия, АО «НИИГрафит», anikolaeva@niigrafit.org

Целью настоящей работы было исследование влияния условий графитации (температуры нагревателя и скорости протяжки жгута УВ) на кристаллическую структуру высокомоульных УВ на основе полиакрилонитрила.

Исследования проводили на образцах УВ на основе ПАН полученных при различной температуре обработки и скорости протяжки. Перечень образцов представлен в таблице 1. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали в широком спектральном диапазоне 700-3000 см⁻¹ с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой. Обработка полученных данных проводилась с помощью программы WiRE inVia и MS Excel.

Табл. 1.

Температура обработки на ЛПУ-1 АО «НИИГрафит» и скорость протяжки углеродных волокон на основе ПАН

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T, °C	1300	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2500	2700	3000
V протяжки, м/час	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
№ п/п	11	12	13	14	15	16	17	x	x	x
T, °C	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	x	x	x
V протяжки, м/час	30	38	48	109	133	200	300	x	x	x

Зарегистрированные спектры для некоторых образцов приведены на рис. 1.

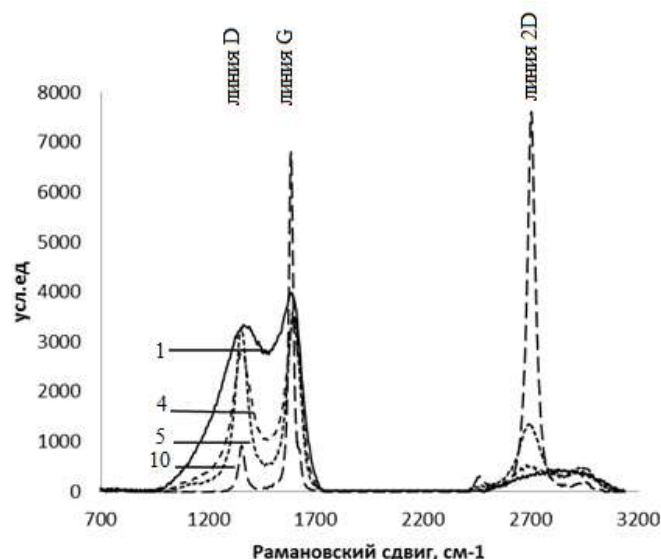


Рис. 1. Рамановские спектры углеродных волокон на основе ПАН, перечисленных в Таблице 1.

Путем обработки полученных спектров был рассчитан параметр I_D/I_G . На рисунке 2 (а) представлена зависимость параметра I_D/I_G поверхности филаментов для УВ, прошедших термообработку при различных температурах. Очевидно, что при увеличении температуры обработки от 1300 до 3000 °С, параметр I_D/I_G снижается от 2,94 до 0,28, что соответствует существенному росту степени совершенства кристаллической структуры УВ в результате графитации.

На рисунке 2(б) приведены результаты определения параметра I_D/I_G поверхности филаментов для УВ, прошедших термообработку при 3000 °С с различными скоростями протяжки. Как видно из представленной зависимости, значения параметра I_D/I_G , измеренные на поверхности филаментов полученных УВ практически не изменяются, оставаясь в пределах 0,16-0,22 отн. ед., что указывает на то, что температура обработки поверхности филаментов около 3000 °С достигалась при всех скоростях протяжки.

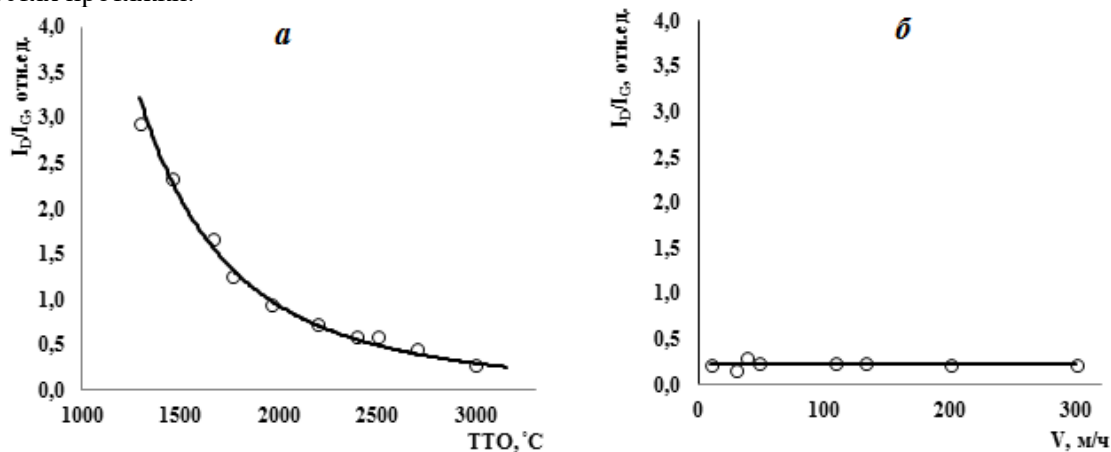


Рис. 2. Зависимости параметра I_D/I_G поверхности филаментов для УВ на основе ПАН от температуры обработки (а) и скорости протяжки при графитации (3000 °С) (б).

Для оценки радиальной неоднородности УВ, прошедших графитацию при различных скоростях протяжки, были использованы значения параметра I_D/I_G , полученные при сканировании продольных сечений филаментов образцов УВ №11 и №17 от края до края перпендикулярно оси волокна. Результаты такого сканирования представлены на рисунке 3. Точки «0» соответствует центру филамента т.е. центру «ядра», точки (-5) и (5) – краям филамента, т.е. внешней стороне «оболочки».

Очевидно, что радиальная неоднородность фиксируется на УВ, прошедших термообработку при 3000 °С со скоростью протяжки как 30 м/ч, так и 300 м/ч. Однако при повышении скорости протяжки при графитации, различия между значениями I_D/I_G «ядра» и «оболочки» филамента УВ существенно возрастают. (см. рисунок 3)

Для УВ, прошедших графитацию при скорости протяжки 30 м/ч, дополнительная термообработка при 2800 °С не приводит к существенному изменению вида радиальной зависимости параметров I_D/I_G . (см. рисунок 3 а), значимых изменений параметров I_D/I_G на краях и в центре филаментов не наблюдаются. Из рисунка 3 б видно, что повторная термообработка УВ, прошедшем термообработку при 3000 °С со скоростью протяжки 300 м/ч, приводит к снижению значений I_D/I_G на 0,10-0,20 отн. ед. в центре филаментов, в то время как значения I_D/I_G на краю филаментов существенно не изменяются. Фактически это подтверждает неоднородность прогрева филаментов УВ при быстрых скоростях протяжки.

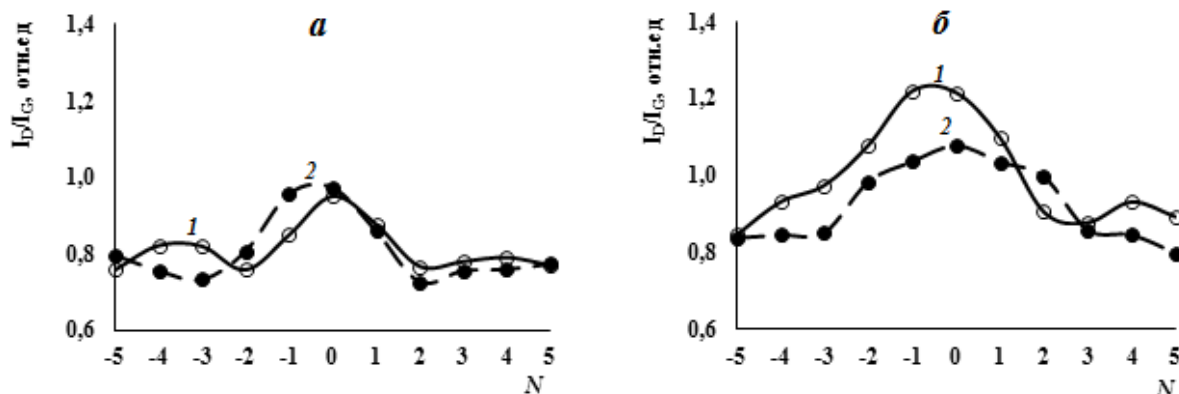


Рис. 3. Влияние дополнительной термообработки УВ на основе ПАН со скоростями протяжки при графитации (3000 °С) 30 м/ч (а) и 300 м/ч (б) на параметр I_D/I_G поверхности филаментов, где 1 – УВ после графитации, 2 – УВ после дополнительной термообработки при 2650 °С.

В результате выполненной работы показано, что оптимальными условиями получения высокомодульных волокон является графитация при 3000°С высокопрочного УВ со скоростью протяжки не более 30 м/ч.

Автор выражает благодарность Самойлову В.М., Вербецу Д.В., Швецову А.А., Бардину Н.Г., Тимошук Е.И., Данилову Е.А., Пономаревой Д.В.

ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСКООБОГАЩЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ-28 МЕТОДОМ ИСП МС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Отопкова П.А.

Россия, ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых
Российской академии наук, otopkova@ihps.nnov.ru

Выскообогащенный, химически чистый монокристаллический ^{28}Si рассматривается, как материал для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро. Для центрифужного разделения изотопов кремния в качестве рабочего газа используется SiF_4 . Высокие требования к изотопной чистоте ^{28}Si ставят задачу контроля изотопного состава кремния на всех стадиях конверсии тетрафторида кремния в монокристаллический ^{28}Si .

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой - универсальный метод, позволяющий контролировать изотопный состав кремния в растворах. Для обогащенного кристаллического ^{28}Si в Германии была разработана методика прецизионного изотопного анализа на многоколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой с применением изотопного разбавления [1]. Для тетрафторида кремния таких методик не опубликовано. Изотопный анализ высокообогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ на газовых масс-спектрометрах требует замены всех деталей, содержащих кремний, для предотвращения изотопного разбавления. Стандартные методики и приемы, используемые для изотопного анализа природного кремния в данном случае не применимы вследствие широкого диапазона определяемых изотопных концентраций.

Цель работы - разработка методики изотопного анализа высокообогащенного кремния-28 в виде $^{28}\text{SiF}_4$ на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой с низкими пределами обнаружения по изотопам, а также установление источников неопределенности и оценка их вклада в суммарную неопределенность измерения изотопного состава.

Работа выполнена на одноколлекторном масс-спектрометре ELEMENT 2 (Thermo Finnigan, Bremen, Germany). Система ввода пробы включала двухпроходную распылительную камеру Скотта и распылитель, изготовленные из PFA, кварцевую горелку с сапфировым инжектором и никелевые конуса интерфейса.

Проведены эксперименты по отбору проб из газовой фазы и их конверсии в раствор. Исследовано влияние режимов регистрации спектров и влияние компонентов раствора на стабильность аналитического сигнала. Наличие в анализируемом растворе фтороводородной кислоты, используемой для перевода кремния в раствор, приводит к снижению аналитического сигнала на $\approx 15\%$ в течение часа. Высокая концентрация кремния в растворе, необходимая для реализации пределов обнаружения «примесных» изотопов на уровне $\sim 10^{-6}\%$, вызывает значительное подавление сигналов и осаждение диэлектрической пленки диоксида кремния на конусах, что приводит к значительному снижению трансмиссии интерфейса в процессе анализа.

Используемый нами масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой является одноколлекторным, и регистрация спектров производится при последовательной развертке ионного пучка на детектор. Поэтому сходимость и правильность результатов измерений во многом определяются стабильностью работы системы ввода пробы и детектора в процессе измерения.

Контроль дрейфа системы регистрации на одноколлекторных масс-спектрометрах обычно проводят, чередуя регистрацию спектра внешнего стандарта, бланка и исследуемых проб. Но сигналы элемента внешнего стандарта, вследствие матричного влияния не позволяют корректно учесть уровень фона. Для учета нестабильности детектора, а так же дрейфа фонового сигнала и устранения неспектральных матричных помех была исследована возможность применения внутреннего стандарта.

В качестве внутреннего стандарта рассматривали элементы с потенциалом ионизации (ПИ) близким к ПИ кремния. Были проведены эксперименты по исследованию изменения во времени сигнала ^{30}Si и других элементов в растворах, с разным содержанием ^{28}Si . Наилучшая сходимость результатов измерений изотопного состава кремния получена при использовании в качестве внутреннего стандарта элементов Co, Cu, Ga, Ta и Sb.

Список использованной литературы:

[1] Pramann A., Rienitz O., Schiel D., Güttler B. and Valkiers S. Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: III. Molar mass of silicon highly enriched in ^{28}Si .// Int. J. Mass Spectrom. 2011. v.305. №1. pp. 58-68.

УЛУЧШЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСНЫХ СОДЕРЖАНИЙ РАЗНЫХ ФОРМ АЛЮМИНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ АЭС С ИСП

Паунов А.К.

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

С применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) разработаны новые методики количественного определения содержания различных форм нахождения алюминия в железных сплавах: алюминия, растворенного в металле, и алюминия - в виде корундовых наночастиц: Al_2O_3 . Работу проводили на плазменном спектрометре ULTIMA 2 фирмы «HORIBA JOBIN YVON» (Франция-Япония). Выбраны оптимальные аналитические параметры определения алюминия: длина волны (396,152 нм), мощность, расходы аргона, высота зоны наблюдения, скорость подачи раствора. Изучено влияние матричного элемента (железа) и способы его устранения. Разработанные методики позволили определять содержания различных форм алюминия, начиная от $10^{-3}\%$ и выше. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышало 0,2.

Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы. На фоне железа, которое является очень сложной матрицей особенно затруднено определение низких содержаний элементов. Это обусловлено и временным дрейфом фона, и сложной формой фона в области аналитической линии, и слабой интенсивностью сигнала. Увеличение времени интегрирования снижает пределы обнаружения, но не решает проблему влияния матрицы. Это в

первую очередь искривление градуировочных графиков вследствие заметного изменения аналитических сигналов элементов вблизи пределов их обнаружения и, следовательно, ухудшение метрологических характеристик определения элементов. При определении элементов вблизи пределов обнаружения на их аналитические сигналы начинают влиять и другие элементы-примеси. В литературе встречается много работ по изучению калибровочных функций для анализа больших концентраций и практически нет работ, посвященных уменьшению погрешностей определения малых концентраций [1].

Для учёта матричного влияния при определении элементов вблизи пределов их обнаружения использовали метод орторекурсивных разложений (ОРР) для построения калибровочных функций с различными множествами матричных эффектов [2]. Так как орторекурсивные разложения по системе Фабера-Шаудера со сдвигами выдерживают любое конечное множество ошибок, применение данного метода позволило создать математическую программу при построении калибровочных функций, что позволило значительно уменьшить погрешность вычислений, учесть влияние многих матриц и ускорить проведение аналитических измерений. По разработанным программам проводился анализ проб. В таблице представлены результаты определения содержаний различных форм алюминия в образцах, содержащих железо и олово. Использование метода ОРР позволило уменьшить величину относительного стандартного отклонения (S_r) с 0,20 до 0,10 при определении содержания Al на уровне $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Улучшенные метрологические характеристики определения содержаний алюминия и оксида алюминия в модельных расплавах Fe-Sn-Al₂O₃ позволили оценить количество наночастиц, участвующих в гетерофазном взаимодействии с оловом, и удалившихся на границу раздела фаз в виде ансамблей и количество наночастиц, присутствующих в расплаве и влияющих на процесс кристаллизации и структуру металла.

Литература

1. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. Т. 2 М.: ВИНТИ, 1990, с.92.

2. Т.П. Лукашенко. Об орторекурсивных разложениях по системе Фабера-Шаудера. Тезисы докладов 10-й Саратовской зимней школы. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2000, с. 168.

Таблица. Результаты определения содержаний различных форм нахождения алюминия в сплавах на основе железа, содержащих олово.

№ образца	Форма нахождения алюминия	Содержания элементов, найденные методом АЭС с ИСП		
		Массовые %	Относительное стандартное отклонение (S_r)	
			Без применения метода ОРР	С применением метода ОРР
1	Al	0,0011	0,21	0,10
	Al ₂ O ₃	0,031	0,05	0,03
2	Al	0,0031	0,20	0,09
	Al ₂ O ₃	0,069	0,05	0,03
3	Al	0,0094	0,19	0,08
	Al ₂ O ₃	0,097	0,05	0,03

Автор выражает благодарность заведующему лаборатории №6 ИМЕТ РАН доктору технических наук Казенасу Евгению Константиновичу и ведущему научному сотруднику, кандидату химических наук Волченковой Валентине Анатольевне за руководство данной работой.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛЕНКИ TiO_2 ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Саенко А.В.

Россия, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, e-mail: avsaenko@sfnedu.ru

В последнее время интенсивно исследуются нанокристаллические тонкие пленки диоксида титана (TiO_2), что связано с их большим потенциалом в области солнечной энергетики, фотокатализа и т.д. Сплошные пленки TiO_2 широко используются в качестве прозрачного материала n-типа проводимости и дырочного блокирующего слоя в перовскитовых солнечных элементах [1]. Формирование пленки TiO_2 на поверхности FTO($\text{SnO}_2:\text{F}$)-стеклянной подложки (структура солнечного элемента) обычно осуществляется центрифугированием прекурсора на основе изопропоксида титана с последующим термическим отжигом в муфельной печи в течение 1-3 часов при температуре 400-500 °С, который способствует переходу прекурсора в кристаллическую форму анатаза TiO_2 [2]. Применение лазерного излучения (отжига) для кристаллизации пленки TiO_2 может способствовать улучшению её электрофизических и структурных свойств, а также повышению коэффициента полезного действия (КПД) перовскитовых солнечных элементов.

В данной работе проведено теоретическое исследование кристаллизации пленки прекурсора TiO_2 на FTO-стеклянной подложке с помощью разработанной численной модели лазерного отжига на основе уравнения теплопроводности. Моделирование осуществлялось для импульсного излучения Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм (длительность импульса 84 нс). Использование лазерного отжига при формировании пленок позволяет значительно снизить время отжига и температуру подложки по сравнению с отжигом в муфельной печи.

Для определения плотности энергии лазерного излучения при кристаллизации пленки прекурсора TiO_2 была разработана одномерная нестационарная модель лазерного отжига структуры солнечного элемента (рис. 1) на основе уравнения теплопроводности:

$$\rho_i c_i \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - k_i \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = (1-R)I_0(t) \alpha_i \exp(-\alpha_i x), \quad (1)$$

где ρ_i – плотность, c_i – удельные теплоемкость, k_i – коэффициент теплопроводности, α_i – коэффициент поглощения слоев прекурсора TiO_2 , FTO и стекла, $I_0(t)$ – плотность мощности лазерного импульса во времени, R – коэффициент отражения от поверхности облучаемого слоя.



Рис. 1. Схематичное изображение лазерного отжига пленки прекурсора TiO_2

При моделировании лазерного отжига рассматривался равномерно распределенный по поверхности облучаемого слоя профиль луча. Плотность мощности лазерного излучения изменяется по длительности импульса в соответствии с Гауссовым распределением, которое для получения адекватных результатов аппроксимировалось с помощью уравнения:

$$I_0(t) = E_0 \exp\left(-4 \frac{(t-\tau)^2}{\tau^2}\right), \quad (2)$$

где E_0 – плотность энергии лазерного импульса, t – время моделирования, τ – длительность лазерного импульса.

Для решения уравнение теплопроводности дополнялось начальными и граничными условиями. Взаимодействие облучаемой поверхности с окружающей средой описывалось граничными условиями третьего рода (конвекционный теплообмен). Нижняя граница (стеклянная подложка) принималась термически изолированной с граничными условиями второго рода. На границах слоев

тепловой контакт задавался идеальным, т.е. выполнялись условия непрерывности теплового потока и температуры. Численное решение осуществлялось итерационным методом Якоби в программе Matlab с использованием неявной конечно-разностной схемы дискретизации на неравномерной пространственно-временной сетке.

В результате моделирования лазерного отжига пленки прекурсора TiO_2 на FTO-стеклянной подложке получены зависимость температуры на поверхности прекурсора TiO_2 от времени облучения при различной плотности энергии (рис. 2, а) и распределение температуры по слоям структуры при различной плотности энергии в момент времени, соответствующий максимальной температуре на поверхности (рис. 2, б).

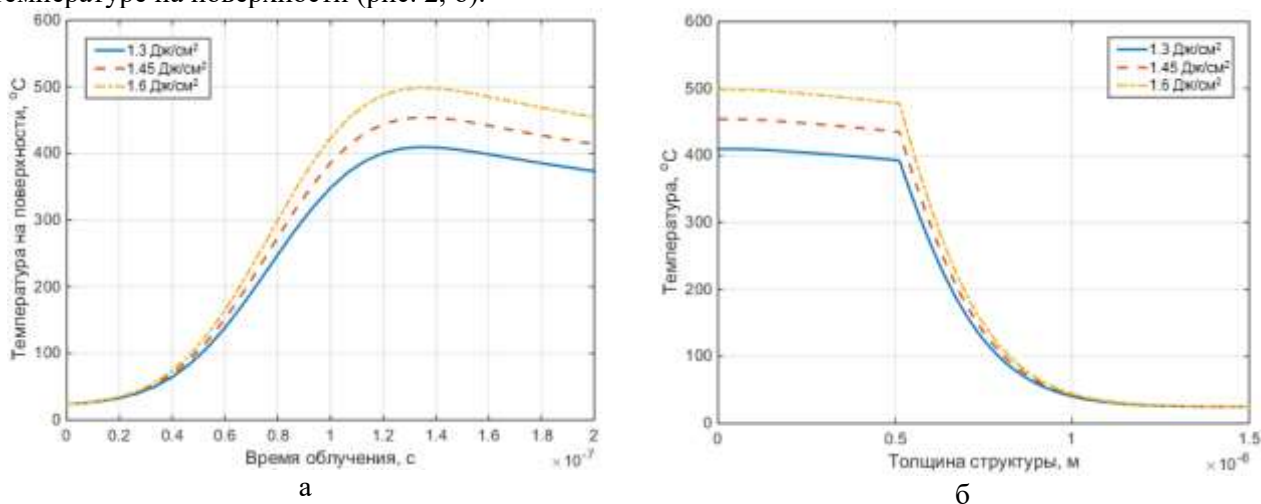


Рис. 2. Распределения температуры при лазерном отжиге по времени (а) и толщине структуры (б) для различной плотности энергии импульса

Моделирование показало, что на поверхности прекурсора TiO_2 температура достигает максимального значения в момент времени 133 нс при Гауссовой временной форме лазерного импульса. Оптимальная плотность энергии для кристаллизации пленки прекурсора TiO_2 при использовании наносекундной длительности импульса составляет 1,3-1,6 Дж/см², когда температура по толщине пленки соответствует 400-500 °С. Для снижения градиента температуры при лазерном воздействии в стеклянной подложке, а также для удаления органических компонентов прекурсора TiO_2 подложка может предварительно нагреваться до 250-300 °С. В данном случае для отжига необходима плотность энергии лазерного импульса в диапазоне 0,4-0,7 Дж/см². Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными [3].

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Малюкову С.П. (ИНЭП ЮФУ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00204 мол_а «Фундаментальные основы создания эффективных солнечных элементов на основе гетероперехода оксид металла – металлоорганический перовскит».

Литература:

1. Sungjun Hong, Ahreum Han, Eun Chong Lee, et al. A facile and low-cost fabrication of TiO_2 compact layer for efficient perovskite solar cells // Curr. Appl. Phys., Vol. 15, 2015. P. 574-579.
2. Пугачевский М.А. Морфологические и фазовые изменения аблированных частиц TiO_2 при термическом отжиге // Письма в ЖТФ, 2012. Т. 38. Вып. 7. С. 56-63.
3. SeungNam Cha, Suok Lee, Jae Eun Jang, et al. Ultrafast and low temperature laser annealing for crystalline TiO_2 nanostructures patterned by electro-hydrodynamic lithography // Appl. Phys. Lett., Vol. 103, 2013. P. 053114.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$.

Саенко И.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivan.s.s@bk.ru

Высоколегированные ферритные стали имеют широкую область применения и высокую технологическую ценность. Внедрение дисперсных частиц оксида иттрия в ОЦК – матрицу железо–хромовой стали улучшает механические свойства данной стали и препятствует увеличению размеров зерен матрицы при работе сплава в интервале высоких температур, равных 0,5-0,6 от температуры плавления. Разработка таких композитных материалов требует полного понимания термодинамических свойств оксидной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. Поэтому, цели настоящей работы состояли в разработке модели, позволяющей наиболее полно описать термодинамику и фазовые равновесия системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, на основе эмпирических и теоретических данных. Термодинамическое описание квази-бинарной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ также играть важную роль в качестве подсистемы для исследований и моделирования систем высокого порядка.

В рамках данной работы, было проведено экспериментальное исследование фазовых равновесий системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. Для проведения тестовых экспериментов были получены 4 образца FY-1, FY-2, FY-3 и FY-4 составов 75, 25, 30 и 39 ат.% Fe_2O_3 . Порошки оксидов Fe_2O_3 (99.99%, Alfa Aesar) и Y_2O_3 (99.99%, Alfa Aesar) были использованы в качестве исходных реагентов. Порошки оксидов были смешаны согласно требуемым пропорциям в агатовой ступке при добавлении диэтиленгликоля. Анализ состава приготовленных образцов проведенный на РЭМ методом РФА показал, что отклонения от состава лежат в районе ± 1 ат.%. Для каждого образца был проведен дифференциально термический анализ (ДТА) используя SETSYS EVOLUTION 2400 (материал тигля: W, атмосфера: He, скорость нагрева: 10 К/мин; скорость охлаждения: 30 К/мин). Анализ ДТА-ТГА (термогравиметрический анализ) был проведен для образцов состава 75 и 39 ат.% Fe_2O_3 используя SETSYS EVOLUTION 1750 (материал тигля: PtRh10%, атмосфера: He, скорость нагрева: 10 К/мин; скорость охлаждения: 30 К/мин). Образцы после ДТА/ДТА-ТГ анализа были исследованы на растровом электронном микроскопе совместно рентгеноспектральным анализом.

Оценка термодинамических параметров и расчетов фазовой диаграммы системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ были выполнены с использованием программы Thermo-Calc с использованием модулей PARROT и POLY-3. С целью уменьшить расхождение между расчетными и экспериментальными данными, был использован метод наименьших квадратов с помощью модуля PARROT программы Thermo-Calc. Индивидуальные стат-веса были заданы для каждого типа экспериментальных данных с учетом возможных отклонений и точность каждого экспериментального метода.

Увеличение числа избыточных параметров взаимодействия и усложнения термодинамического описания температурной зависимости не всегда приводят к лучшему схождению между экспериментальными данными и результатами расчетов. Таким образом, стратегия оптимизации была направлена на получение наилучшей сходимости термодинамического описания с собранными данными литературы о фазовых отношениях и термодинамических свойств, используя минимум параметров. Обобщенный критерий " χ^2 " был использован в процессе оптимизации в качестве метода поиска минимума для зависимости сходимости модели от числа оптимизируемых параметров модели:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \left[\frac{\alpha_{i.cal} - \alpha_{i.exp.}}{\delta \alpha_{i.exp.}} \right]^2 \cdot (N - p - 1)^{-1} \quad (1)$$

где: $\alpha_{i.exp.}$ - экспериментальное значение с погрешностью $\delta \alpha_{i.exp.}$; $\alpha_{i.cal.}$ - расчетные значения составов равновесных фаз или термодинамического потенциала Гиббса раствора или химического стехиометрического соединения; p - число независимых оптимизируемых параметров; N - общее число экспериментальных значений (узлов).

По результатам ДТА для образцов FY-2, FY-3 и FY-4 составов 25, 30 и 39 ат.% Fe_2O_3 было установлено, что граница растворимости лежит ближе к Y_2O_3 и составляет порядка 2 ат.%, что противоречит литературным данным. Результаты по температуре эвтектического равновесия хорошо согласуются друг с другом. Согласно литературным данным, температура эвтектического превращения $L \leftrightarrow \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{YFeO}_3$ равна 1685 °С, согласно результатам ДТА в атмосфере гелия значение равно 1660 °С. Также, были проведен ДТА анализ для образца FY-1 состава 75 ат.% Fe_2O_3 . Результаты ДТА для образца FY-1. Результаты по зафиксированным на кривой ДТА фазовым переходам воспроизводят данные по ранее опубликованной диаграмме (температура эвтектического превращения $L \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ равна 1473 °С; отклонения от литературных данных не больше

10-12 °С). Микроструктурный анализ образцов FY-1 и FY-4, закристаллизовавшихся из расплава после ДТА, показал эвтектическую структуры составов 84 моль% и 42 моль% Fe_2O_3 соответствующие реакциям $\text{L} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{L} \leftrightarrow \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{YFeO}_3$. На основе полученных в настоящей работе и литературных экспериментальных данных, была проведена оптимизация термодинамического описания системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. Обобщенный метод " χ^2 " был использован в процессе оптимизации в качестве метода поиска минимума для зависимости сходимости модели от количество оптимизируемых параметров модели. Для поиска глобального минимума были использованы следующие модели: 1 оптимизируемый параметр (ОП) – модель регулярных растворов для описания жидкой фазы, 2 ОП – модель регулярных растворов для описания жидкой фазы и границы растворимости Fe_2O_3 в Y_2O_3 , 3 ОП – модель суб-регулярных растворов для описания жидкой фазы и модель регулярных растворов для описания энергии смещения Fe_2O_3 и Y_2O_3 и 4 ОП – модель суб-регулярных растворов для описания жидкой фазы, учитывая возможную температурную зависимость параметра смещения и модель регулярных растворов для описания энергии смещения Fe_2O_3 и Y_2O_3 . Результаты оптимизации данных моделей представлена на Рисунке 2. Как видно из представленной на Рисунке 2 зависимости, использование 4-ех ОП не приводит к улучшению сходимости модели. Таким образом, можно сделать вывод, что модель суб-регулярных растворов для описания жидкой фазы и модель регулярных растворов для описания энергии смещения Fe_2O_3 и Y_2O_3 отвечает глобальному минимуму термодинамического описания данной системы.

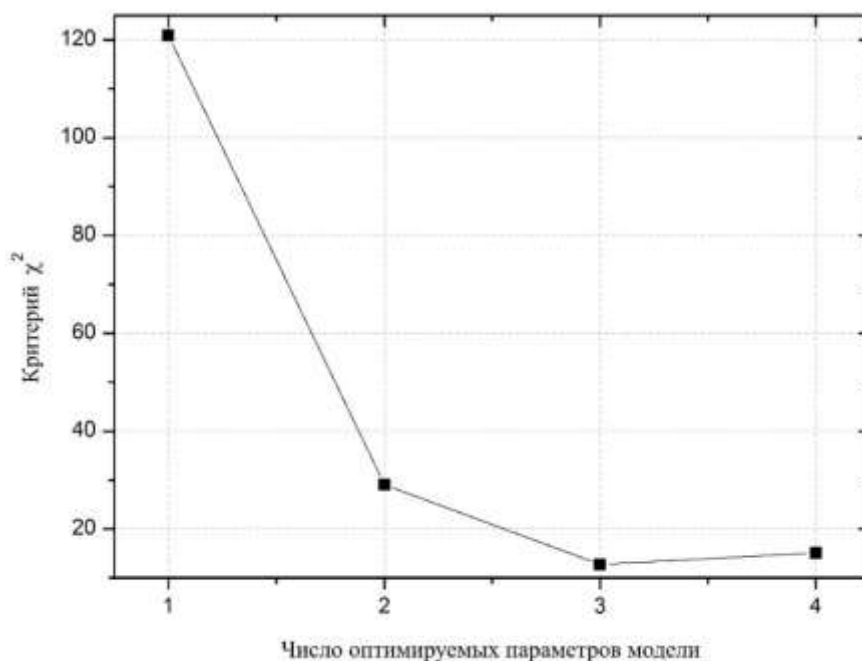


Рисунок 1 - Зависимости сходимости модели от количество оптимизируемых параметров модели

Выводы по данной работе: 1) Проведен критический обзор научной периодике на тему фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в квази-бинарной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. 2) Фазовые равновесия в данной системе уточнены экспериментально используя методы рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и дифференциально термического анализа (ДТА). 3) Термодинамические параметры были оптимизированы с использованием метода CALPHAD. 4) Для поиска глобального минимума был использован обобщенный метод " χ^2 ", учитывающий зависимость сходимости модели от числа оптимизируемых параметров модели. Получено самосогласованное термодинамическое описание системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, отвечающее условиям глобального минимума.

Автор выражает благодарность профессору, д.ф.-м.н. А.Л. Удовскому, и к.х.н. О.Б. Фабричной за помощь в проведении работы и обсуждении ее результатов.

ЭФФЕКТИВНАЯ ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ НЕПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Сазанова Т.С., Ахметшина А.И., Атласкин А.А., Отвагина К.В., Воротынцев И.В.

Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,

E-mail: yarymova.tatyana@yandex.ru

В настоящее время интенсивно развиваются мембранные технологии разделения газовых смесей. Эти процессы характеризуются низкой стоимостью, простым аппаратным оформлением, малой энергоемкостью и высокой эффективностью разделения газов. Мембраны успешно используют в процессах выделения водорода из других газов, обогащения азотом, а также для очистки природного газа.

Для изготовления мембран чаще всего используют полимерные материалы, в виду больших возможностей по управлению их свойствами и структурой путем небольших химических модификаций и изменений технологических параметров в ходе процесса изготовления. Однако создание высокоэффективных полимерных мембран для газоразделения тесно связано с различными физическими, химическими и материаловедческими проблемами. Для решения этих проблем необходимо фундаментальное исследование функциональных свойств мембран и их структуры.

На сегодняшний день разработан целый ряд методов исследования полимерных мембран, включая физические методы и методы, основанные на поведении мембраны в различных условиях и средах. Каждый из них характеризуется множеством преимуществ и недостатков и имеет конкретное применение, исходя из поставленных задач.

Одной из важных задач является изучение влияния топографии поверхности полимерной мембраны на ее газотранспортные свойства, поскольку одним из первых этапов при газоразделении является контакт газовой смеси с поверхностью мембраны.

Морфологию поверхности мембраны можно оценить, используя такой мощный инструмент для изучения, как атомно-силовая микроскопия (АСМ) [1-3]. Этот метод подходит для исследования полимерных мембран не только за счет высокого латерального и вертикального разрешения, но и его способности получать количественную трехмерную информацию о топографии поверхности, шероховатости, высоте и угле наклона топографических структур без разрушения мягкой поверхности полимера. Стоит отметить, что при АСМ-анализе поверхности полимерных мембран различного типа необходимо выделять параметры, определяющие их свойства. Например, для пористых мембран такими параметрами являются пористость и распределение пор по размерам, а для непористых мембран – структура поверхности и ее шероховатость.

Однако результатов АСМ-визуализации недостаточно для оценки влияния морфологических особенностей полимерных мембран на их газоразделительные свойства. Поэтому для подобной задачи метод АСМ можно использовать в сочетании с методом Дайнеса-Баррера [4, 5].

В настоящей работе метод АСМ в сочетании с методом Дейнеса-Баррера применялся для изучения непористых полимерных мембран на основе полиамида (ПА), которые были отлиты на подложках с различной шероховатостью.

Исследование морфологии поверхности полиамидных мембран осуществляли методом АСМ с помощью сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония). Сканирование осуществляли в полуконтактном режиме кремниевыми вибрационными кантилеверами POINTPROBE FMR-20 (NanoWorld Innovative Technologies, США) с коэффициентом жесткости 1,3 Н/м и типичным радиусом кривизны острия не более 8 нм (гарантировано – не более 12 нм). Эксперименты проводили в условиях окружающей среды. Обработку полученных АСМ-изображений и их анализ осуществляли с помощью инструментов программного обеспечения SPM Manager ver. 4.02 (Shimadzu, Япония).

Газотранспортные свойства полиамидных мембран определяли методом Дайнеса-Баррера при рабочем давлении 0,11 МПа. В качестве анализируемых газов использовали гелий (He) и метан (CH₄).

Физико-механические свойства мембран, а именно, значения разрушающего напряжения (σ) и эластичности (ϵ), определяли на универсальной испытательной машине Zwick Z005 (Zwick Roell, Германия) со скоростью натяжения 50 мм/мин.

По результатам сканирования для образцов получены значения основных высотных параметров шероховатости в соответствии с международным стандартом ISO 4287/1 «Шероховатость поверхности» (1984), а именно: R_a – средняя арифметическая шероховатость; R_z – шероховатость поверхности по десяти максимальным высотам и впадинам (таблица 1). Базовая длина (длина линии, используемой для выделения неровностей) – 10 мкм.

Согласно АСМ шероховатость поверхности получаемой мембраны прямо пропорционально зависит от шероховатости поверхности подложки для ее отлива, причем, характер структурирования поверхности остается неизменным (рис. 1).

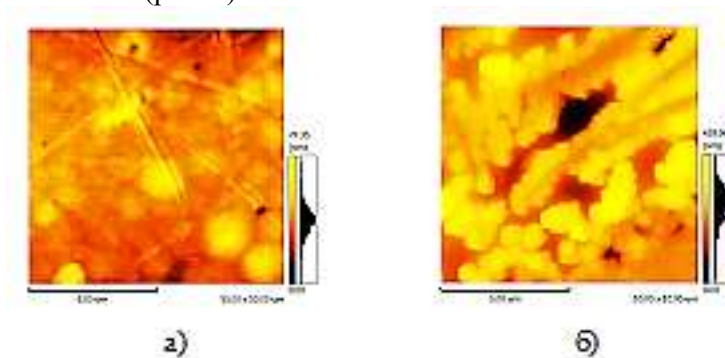


Рисунок 1. АСМ-изображения поверхности полиамидной мембраны, отлитой на:
а) «гладкой» подложке; б) на «шероховатой» подложке.

Сравнительный анализ АСМ-результатов и результатов оценки газотранспортных свойств по методу Дайнеса-Баррера (таблица 1) показал, что коэффициент проницаемости (Р) «шероховатого» образца почти в 7 раз превышает коэффициент проницаемости «гладкого» образца, при этом селективность (α) обоих образцов остается неизменной. Рост коэффициента проницаемости мембран с ростом шероховатости их поверхности объясняется тем, что с ростом шероховатости, увеличивается реальная рабочая площадь мембраны, а значит, увеличивается площадь контакта мембраны с газовой смесью. Статичное поведение селективности мембран с ростом шероховатости их поверхности подтверждает тот факт, что селективные свойства в случае непористых полимерных мембран зависят только от физико-химических свойств полимера.

Таблица 1. Характеристические параметры полиамидных мембран в зависимости от типа подложки

Подложка	R_a , нм	R_z , нм	Р, баррер		α	σ , МПа	ε , %
			He	CH ₄			
«Гладкая»	7,07	34,40	4,00	1,00	4,00	32,28	1,91
«Шероховатая»	52,81	207,10	26,50	6,80	3,90	30,03	1,74

Сравнительный анализ АСМ-результатов с результатами физико-механических испытаний показал, что увеличение шероховатости незначительно снижает показатели разрушающего напряжения на разрыв и эластичности (таблица 1).

Таким образом, показано, что, варьируя значения шероховатости непористой полимерной мембраны, можно контролировать ее коэффициент проницаемости с сохранением селективности и физико-механических показателей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 15-19-10057.

Библиография

- 1.Sazanov T.S., Vorotyntsev I.V., Kulikov V.B., Davletbaeva I.M., Zaripov I.I. An atomic force microscopy study of hybrid polymeric membranes: surface topographical analysis and estimation of pore size distribution // Petroleum Chemistry. 2016. V. 56 (5). P. 427-435.
- 2.Akhmetshina A.I., Davletbaeva I.M., Grebenshikova E.S., Sazanov T.S., Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Zaripov I.I., Vorotyntsev I.V. Supported ionic liquid membranes based on microporous polymers for hazardous gasses removal // Membranes. 2016. V. 6 (1). № 4.
- 3,Otvagina K.V., Mochalova A.E., Sazanov T.S., Petukhov A.N., Moskvichev A.A., Vorotyntsev A.V., Afonso C.A.M., Vorotyntsev I.V. Preparation and characterization of facilitated transport membranes composed of chitosan-styrene and chitosan-acrylonitrile copolymers modified by methylimidazolium based ionic liquids for CO₂ separation from CH₄ and N₂ // Membranes. 2016. V. 6 (2). № 31.
- 4.Daynes H.A. The process of diffusion through a rubber membrane // Proceedings of The Royal Society a Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1920. V. 97 (685). P. 286-307.
- 5.Barrer R.M., Rideal E.K. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers // Transactions of the Faraday Society. 1939. V. 35. P. 628-643.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ БЕЗЗАТРАВОЧНОГО СИНТЕЗА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ

Салаватов Н.А.^{1,2}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, gop--nick@yandex.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Золотые наностержни (ЗНСт) представляют существенный интерес с точки зрения решения различных задач нанооплазмоники [1]. Это связано с возможностью тонкой настройки положения продольного локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) наностержней на заданную длину волны в ближней ИК-области путем изменения их осевого отношения. Наиболее часто используемый способ получения ЗНСт заключается в предварительном синтезе затравочных частиц Au и их доращивании в «мягких темплатах» – мицеллах бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) [2]. Основным недостатком этого способа является его высокая чувствительность к чистоте используемых реагентов (в первую очередь – ЦТАБ) [3]. Кроме того, выход ЗНСт сильно зависит от pH среды, «возраста» затравочных частиц и других условий синтеза.

В последнее время появились публикации, посвященные альтернативному подходу – так называемому беззатравочному синтезу ЗНСт, основанному на формировании затравочных наночастиц непосредственно в реакционной системе [4].

Нами систематически исследован процесс беззатравочного синтеза ЗНСт в мицеллах ЦТАБ с использованием в качестве восстановителя гидрохинона (ГХ).

Проанализировано влияние каждого из компонентов реакционной системы на величину выхода ЗНСт и их плазмонные характеристики.

Установлено, что ключевыми факторами, влияющими на осевое отношение ЗНСт (т.е. положение их продольного ЛППР), степень полидисперсности и выход ЗНСт, являются концентрация и степень чистоты AgNO_3 . Оптимальным является диапазон концентраций AgNO_3 0.13–0.18 мМ (рис. 1).

Варьирование содержания ГХ и NaBH_4 также позволяет регулировать положение максимума ЛППР в широких пределах, однако в меньшей степени сказывается на распределении по размерам и выходе ЗНСт.

Определены параметры синтеза, обеспечивающие максимально высокий выход ЗНСт с требуемыми геометрическими и оптическими характеристиками. Продемонстрирована возможность масштабирования синтеза до объема реакционной смеси 275 мл без ухудшения свойств получаемых ЗНСт.

Показано, что зависимость положения максимума продольного ЛППР наностержней от их осевого отношения является линейной в соответствии с предсказаниями теории Ми–Ганса.

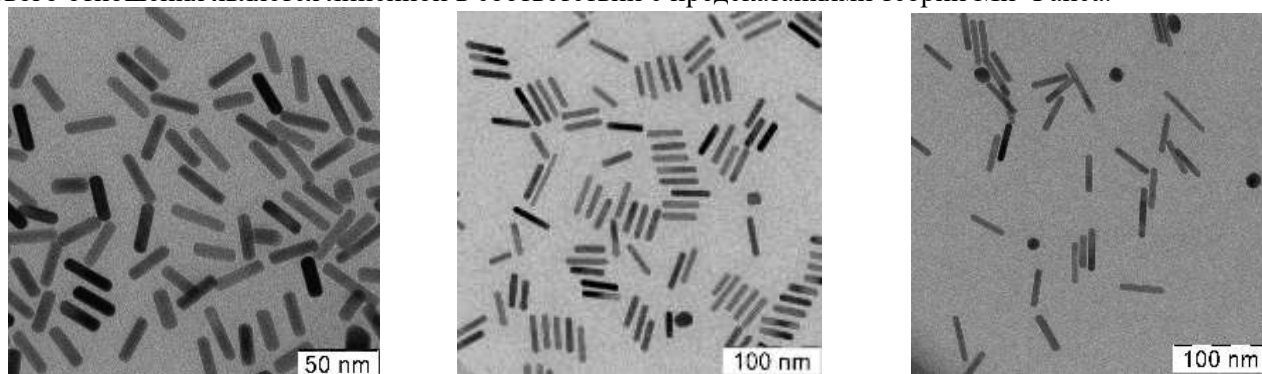


Рис. 1. ПЭМВР-изображения ЗНСт, полученных при содержании AgNO_3 , равном 0.07 мМ (слева), 0.13 мМ (по центру) и 0.18 мМ (справа). Концентрации других компонентов в реакционной системе: ЦТАБ – 0.1 М, HAuCl_4 – 0.4 мМ, ГХ – 5.1 мМ, NaBH_4 – 0.018 мМ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 1.8П).

Автор выражает благодарность научным руководителям проф., докт. хим. наук А.И. Михайличенко (РХТУ им. Д.И. Менделеева) и доц., канд. хим. наук О.В. Дементьевой (ИФХЭ РАН).

Литература

1. Active Plasmonics and Tuneable Plasmonic Metamaterials / Ed. by Zayats A.V., Maier S., Hoboken, Wiley and Science Wise Publ., 2013.
2. S.E. Lohse, C.J. Murphy // Chem. Mater., 2013, vol. 25, p. 1250.
3. D.K. Smith, B.A. Korgel // *Langmuir*, 2008, vol. 24, p. 644.
4. L. Zhang, K. Xia, Z. Lu, G. Li, J. Chen, Y. Deng, S. Li, F. Zhou, N. He // Chem. Mater., 2014, vol. 26, p. 1794.

ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ ОКСИДНЫХ ПЛЁНОК В ПРОЦЕССЕ ЛОКАЛЬНОГО АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОТ ЛЕГИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА СЛОИСТОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КРИСТАЛЛА GaSe

Сафарзаде А. А.

Азербайджан, Национальная Академия Авиации, Safarzade@yandex.ru

Новый подход в управлении свойствами поверхности полупроводников возможен методами силовой зондовой микроскопии (СЗМ), основанный на возможности одновременного исследования и воздействия на поверхность. СЗМ методы способна оказывать локальное, на наноуровне, воздействие на характер протекания ряда процессов на поверхности, в частности, изменения морфологии поверхности за счёт полевого воздействия и создание необходимых оксидных формирований. Форма оксидных плёнок в процессе локального анодного окисления (ЛАО) на атомно-силовых микроскопах определяется степенью легирования слоистого кристалла [1, 2], скоростью сканирования [3], а также гидрофильности поверхности [4].

Реальные кристаллы всегда содержат различного типа дефекты. Эти дефекты, в частности вакансии Se, представляют собой центры сорбции сторонних атомов из окружающей среды. Естественная оксидная плёнка имеет очень малую скорость роста, из-за слоистости атомной структуры GaSe, имеющей на внешнем слое атомы Se. Атомы Se имеют неметаллическую природу, и являются основной причиной затруднительного окисления СК. Электролитом для наноячейки в нашем случае, является адсорбированная на этой поверхности влага.

Легирование GaSe, в том числе Sn или Ag, приводит к увеличению концентрации дефектов и, как следствие, к увеличению центров сорбции. Таким образом, плотность одновременно возникающих зародышей оксидов на поверхности скола легированных образцов GaSe больше, чем нелегированных [5]. Легированные поверхности обладают большей скоростью оксидирования, чем беспримесные. Значит, скорость роста оксидных наноструктур (ОНС) при ЛАО зависит от концентрации поверхностных дефектов связанных с легированием примесями.

Влияние легирования GaSe на скорость оксидирования показаны на рис.1 слоистых кристаллов GaSe<Sn> (рис. 1а); GaSe<Ag> (рис. 1б); GaSe (рис. 1в). На графиках красные линии соответствуют латеральным, а голубые линии высотным размерам ОНС. Соответственно пунктирные линии соответствуют аппроксимирующей экспоненциальной (степенной) функции, по которым видна убывающая зависимость высоты и латеральных размеров от скорости окисления, или иначе возрастание размеров оксида от времени воздействия зонда на поверхность.

Механизм начального нарастания и последующее степенного уменьшения скорости формирования соответствуют механизму самоограничения с ростом оксидной плёнки. Образование и рост оксидной плёнки приводит к самоограничению процесса окисления. Это самоограничение связано с осложнением достижения OH^- ионами ВдВ-поверхности (из-за процесса роста оксида).

Эти результаты указывают на большую эффективность локальному анодному окислению ВдВ-поверхности GaSe «примесь» нежели чистого беспримесного GaSe и, что согласуется с известными результатами по исследованию окисления. По аналогии с [5,6] это может быть объяснено ростом скорости реакции окисления за счёт меньшей плотности упаковки атомов на поверхности GaSe по сравнению с поверхностью GaSe «примесь».

К этому следует добавить, что сколотая поверхность GaSe «примесь» имеет большее количество дефектов и тем самым большую поверхностную энергию, чем ВдВ-поверхности беспримесного GaSe [6]. Это способствует большей смачиваемости сколотой поверхности GaSe с примесью, чем беспримесного GaSe. Высокая эластичность GaSe в направлении ВдВ-поверхности, с одной стороны, обеспечивает сам факт роста плёнок Ga_2O_3 , поскольку позволяет компенсировать уменьшение в поверхностной энергии за счёт энергии упругих деформаций [7]. С другой стороны, гофрированность плёнок сколотой поверхности GaSe «примесь» может способствовать

проникновению ионов кислорода на большую глубину, чем в плёнках сколотой поверхности чистого GaSe. Тем самым, обеспечивается выполнение условия $h_{\text{GaSe}(\text{примесь})} > h_{\text{GaSe}}$ оксидных наноструктур.

Факт отсутствия заметной разницы в ширине окислённых полосок $d_{\text{GaSe}(\text{примесь})} > d_{\text{GaSe}}$ можно связать с локальностью окисления, за счёт чего граница области окисления может играть роль области, который может подавлять механизмы влияния внедрённой примеси на скорость окисления за счёт сильной плотности поля под острием зонда. Это связано с тем обстоятельством, что размеры оксида в плоскости сколотой поверхности во многом определяются работой выхода материала и размерами острия зонда, которые очевидно не определяются различной поверхностной энергией сколотой поверхности GaSe «примесь» и GaSe.

Выводы: Несмотря на сложность в исследовании, линейные оксидные образования имеют ряд преимуществ, особенно в отношении последующего их применения в электронике при нанолитографии. Гладкие линейные структуры могут быть легко использованы в практике для получения любого желаемого рисунка оксида в наноразмере.

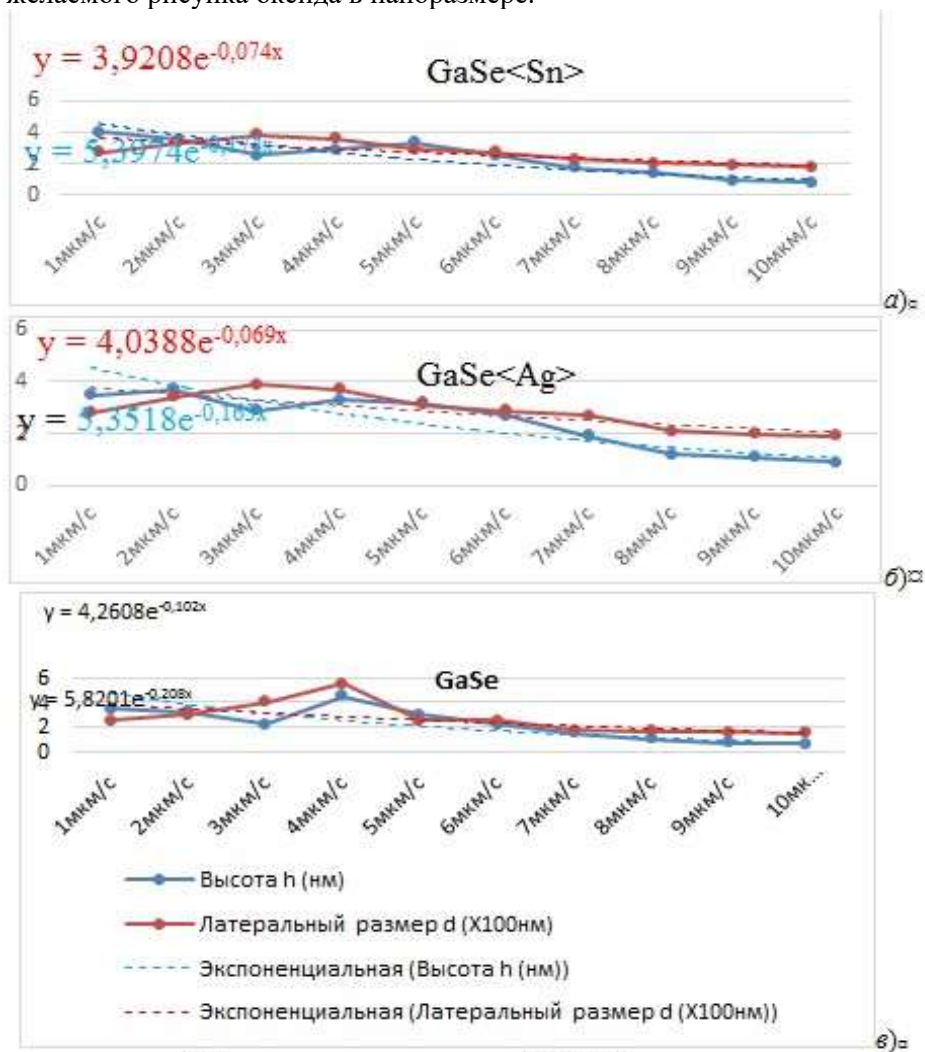


Рис. 1. Зависимости высоты (h) и латерального размера (d) ОНС от скорости сканирования при ЛАО слоистых кристаллов GaSe<Sn> (рис. 5.6a), GaSe<Ag> (рис. 5.6б), GaSe (рис. 5.6в).

Литература:

1. Gerischer H. Electrochemistry of semiconductors // Physical Chemistry. V. 9a. / Ed. by H. Eyring. New York-London: Academic Press, 1970, 463 p.
2. Tondare V. N., Birajdar B. I., Pradeep N., Joag D. S., Lobo A., Kulkarni S. K.. Appl. Phys. Lett. 77, 15, 2000, p. 2394.
3. Abadal G., P'erez-Murano F., Barniol N., Aymerich X. Field induced oxidation of silicon by SPM: study of the mechanism at negative sample voltage by STM, ESTM and AFM / J. Appl. Phys. Lett. A 66, 1998, p.p. 791-795.
4. Dagata J. A., Inoue T., Itoh J., Matsumoto K. and Yokoyama H., 1998. J Appl. Phys 84: p.p. 6891–6900.

5.Пашаев А. М., Тагиев Б. Г., Мехтиев Р. Ф., Ибрагимов Р. А., Сафарзаде А. А. “Механизм модификации Ван-дер-Ваальсовой поверхности слоистых полупроводниковых кристаллов силовой зондовой микроскопией” “Opto-, nanoelektronika, kondensə olunmuş mühüt və yüksək enerjilər fizikası”. IX respublika elmi-praktik konfrans. BDU, Fizika Problemləri İnstitutu, 25-26 dekabr 2015.

6.Сафарзаде А.А. “Физико-химическая модификация поверхности на наноуровне”. Национальная Академия Авиации. Материалы I-ой научно - практической конференции Национальной Академии Авиации, Баку 29 февраля 2016, с. 67-70

7.Пашаев А. М., Тагиев Б. Г., Мехтиев Р. Ф., Сафарзаде А.А.. «О механизмах формирования Ван- дер-Ваальсовой поверхности слоистых кристаллов типа GaSe и GaSe<примесь>». ” Journal of Qafqaz University, Physics. 2014. volume 2, number 1, p.p. 25-31.

О ВЗАИМОСВЯЗИ ХАРАКТЕРИСТИК НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ С РЕАЛЬНОЙ ПОВРЕЖДЕННОСТЬЮ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ С КОНЦЕНТРАТОРОМ НАПРЯЖЕНИЯ

Синев И.О.

*Россия, Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
ivan-sinev@yandex.ru*

Своевременная оценка состояния конструкционных сталей является важнейшей задачей при обеспечении работоспособности и безопасности конструкций. Для ее решения применяются различные методы неразрушающего контроля. Немаловажным остается тот факт, что применяемые методы должны давать возможность проводить диагностику с высокой точностью, достоверно оценивать накопленные при эксплуатации повреждения в объекте исследования. Анализ процессов, протекающих в образцах на разных этапах разрушения, поможет точнее изучить их кинетику.

Целью данной работы является выявление связи между реальной поврежденностью исследуемого образца, оцененной по результатам анализа картин микротрещин, и его физическими свойствами, оцененными с помощью основных методов неразрушающего контроля. Это позволит более точно изучить кинетику процесса разрушения и область применения используемых методов неразрушающего контроля.

Для оценки физических свойств исследуемой стали были использованы методы неразрушающего контроля, такие как: метод акустической эмиссии (АЭ), метод магнитной памяти металла (МПМ), вихретоковый метод (ВТ), измерение коэрцитивной силы (КС). В данной работе было изучено изменение реальной поврежденности при статическом нагружении образцов и изучена взаимосвязь характеристик поврежденности с физическими параметрами неразрушающего контроля. Для исследования кинетики статического разрушения был использован плоский образец из конструкционной стали 45 с концентратором. Химический состав (масс.%): С - 0,43%, Si - 0,25%, Mn - 0,55%, Ni - 0,05%, Cu - 0,11%, Cr - 0,11%. Испытания на растяжение образца проводились при комнатной температуре на машине Инстрон 3382 со скоростью деформирования 0,5 мм/мин.

Метод акустической эмиссии [2] основан на изучении упругих волн, возникающих в процессе перестройки внутренней структуры твердых тел при их деформации. Данный метод позволяет выявлять трещины и другие дефекты как в металлах, так и в бетонах, горных породах и др. Одним из основных исследуемых в работе критериев является $b_{AЭ}$ параметр, вычисляемый из соотношения $20\log(\sum N_{AЭ}) = \text{const} - b_{AЭ} \cdot A_{AЭ}$, где $\sum N_{AЭ}$ – суммарное количество сигналов акустической эмиссии. Параметры АЭ оценивались с помощью установки Интерюнис Aline32D и широкополосного пьезоэлектрического приемника GT301.

Метод магнитной памяти металла (МПМ) основан на измерении и анализе распределения собственных магнитных полей рассеяния металла. При контроле используют естественную намагниченность, сформировавшуюся в процессе изготовления изделия в магнитном поле Земли. В каждой точке образца рассчитывалась напряженность собственного магнитного поля H_p , определяемая с использованием магнитометра ИКН-10М-8 и двухкомпонентного датчика, установленного в области концентратора напряжений.

Одним из популярных методов неразрушающего контроля является вихретоковый метод, в основе которого лежит измерение индукции электрического тока в проводящем материале. Для применения данного метода использовался дефектоскоп ВД-90НП. Показания дефектоскопа представляют собой условные единицы $H_{ВТ}^*$.

Метод коэрцитивной силы заключается в намагничивании образцов в постоянном магнитном поле до состояния технического насыщения и определения коэрцитивной силы (H_C) по намагниченности как напряженности магнитного поля обратного направления, необходимого для полного размагничивания образца. Измерения КС были проведены во время остановок при растяжении исследуемого образца с помощью магнитного структуроскопа МС-10.3.

Изучение реальной поврежденности проводилось во время пауз при растяжении образца. Картины микротрещин были получены методом оптической микроскопии при помощи микроскопа Olympus GX41.

На рис.1 представлены результаты измерения основных параметров неразрушающего контроля для исследуемого образца на различных этапах разрушения [1]. Анализ полученных результатов показал, что с ростом относительной деформации напряженность собственного и наведенного магнитного поля, оцененных методом магнитной памяти металла и коэрцитивной силы, а также значения вихрекового параметра увеличиваются.

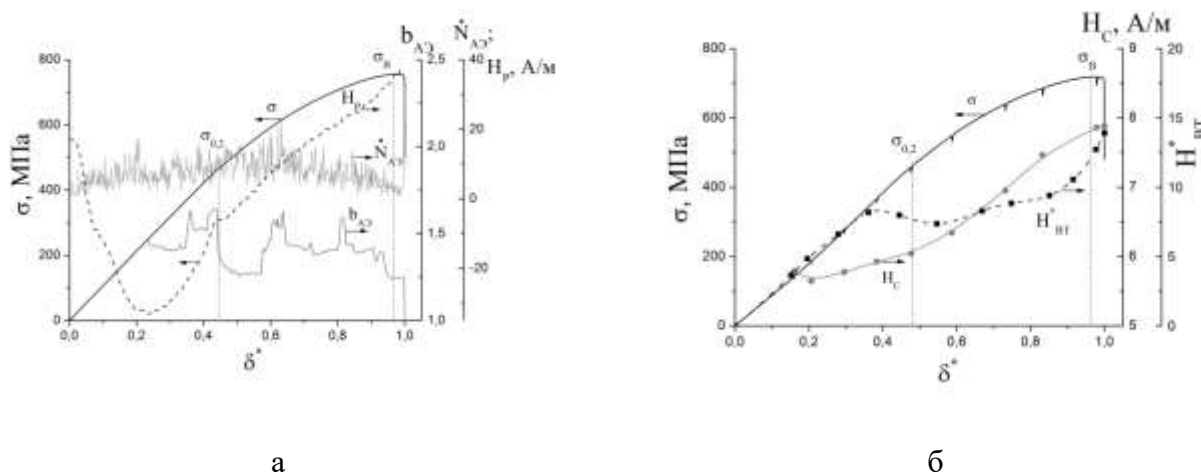


Рис.1 Диаграммы растяжения образца из стали 45 и зависимости акустических и магнитных параметров в функции относительной деформации δ^* : а - акустической эмиссии ($N_{AЭ}$ и $b_{AЭ}$) и напряженности собственного магнитного поля (H_P); б - напряженности магнитного поля, определенного методами КС (H_C) и ВТ (H_{BT}^*)

Полученные зависимости физических методов неразрушающего контроля коррелируют с данными анализа реальной поврежденности, установленными методом оптической микроскопии.

На рис.2 представлены картины микротрещин на разных этапах разрушения исследуемого образца. На основании полученных картин микротрещин методом анализа изображений были измерены длины микротрещин и оценена их относительная площадь.

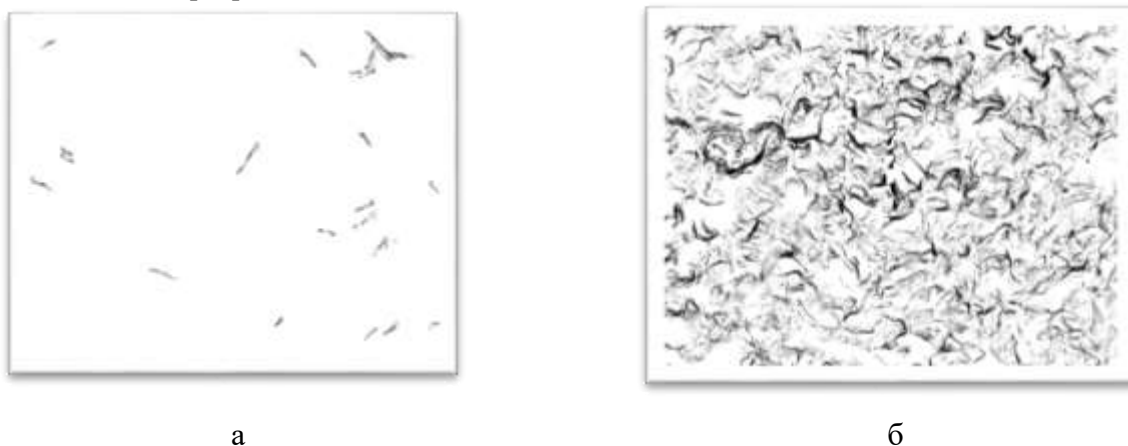


Рис.2 Картины микротрещин на разных этапах разрушения исследуемого образца: а) - $\delta^* = 0.2$; б) - $\delta^* = 0.9$.

Установлена взаимосвязь между реальной поврежденностью исследуемого образца, относительной деформацией δ^* и основными характеристиками неразрушающего контроля.

Автор выражает благодарность проф. Л.Р. Ботвиной и к.т.н. М.Р. Тютину за руководство и помощь в проведении исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №15-19-00237).

Литература

1.М.Р. Тютин, Л.Р. Ботвина, В.П. Левин, А.Г. Ефимов, Кузелев Н.Р. Исследование механических свойств конструкционных сталей акустическими и магнитными методами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2017 (в печати)

2.Ботвина Л.Р. и др. О временных зависимостях характеристик акустических сигналов при разрушении металлических образцов // Доклады Академии наук. 2015. Т. 462. № 1. С. 91–94.

ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ОБОГАЩЕННОГО ПО ^{56}Fe ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ.

Стешин М.О.

Россия, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Россия, ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых

Российской академии наук, maksimka_tan@yahoo.com

Изотопы железа используются в науке, медицине, ядерной промышленности. Так, ^{54}Fe используется для детектирования нейтронов и получения изотопов ^{55}Fe и ^{55}Co , применяемых в медицине. Изотоп ^{57}Fe железа широко используется в спектроскопии Мёссбауэра и в ЯМР-спектроскопии, а также как изотопный маркер при изучении метаболизма железа в организме. ^{58}Fe используется для получения сверхтяжёлых ядер и в медицине.

Изотопный состав железа определяют методами масс-спектрометрии с термической ионизацией или с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС). Определение изотопов ^{54}Fe и ^{58}Fe затруднено наличием изобарных наложений от изотопов ^{54}Cr и ^{58}Ni . Для раздельной регистрации их пиков требуются приборы с разрешением более 30 000. Поэтому при исследовании изотопного состава в геохимии и медицине в большинстве работ ограничивались измерением изотопных отношений $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$. В случаях определения изотопного состава природного железа в присутствии примесей хрома и никеля, поправки на их вклад в интенсивности массовых линий железа ^{54}Fe и ^{58}Fe могут быть рассчитаны из интенсивностей других изотопов хрома и никеля. При изотопном анализе обогащенных изотопов железа, получаемых разделением в газовых центрифугах в виде пентакарбонила железа, введение таких поправок затруднено, т.к. изотопный состав примесей может быть смещен относительно природного.

Целью работы является определение пределов обнаружения при изотопном анализе обогащенных изотопов карбонильного железа.

Исследования выполнены на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 (Thermo Finnigan, Bremen, Germany).

Использование в ИСП-МС режима среднего разрешения (4000) позволяет исключить полиатомные наложения при определении изотопов железа. Для снижения влияния изобарных наложений проводили хроматографическое отделение железа от примесей хрома и никеля, используя ПФА колонну, заполненную анионообменной смолой (Dowex Monosphere 550A) в хлоридной форме.

Все исследуемые образцы растворялись в HCl. Для перевода железа в трехвалентное состояние добавлялась HNO_3 . В 6М HCl железо образует ионы FeCl_4^- , которые удерживаются анионообменной смолой, в то время как примеси хрома и никеля находятся в катионной форме. Перед загрузкой образцов смолу кондиционировали 6 мл 6М HCl для удаления возможных примесей. Затем образец пропускали через ионообменную колонку. В высокомолярной соляной кислоте железо имеет высокий коэффициент распределения [1], благодаря чему все железо удерживается слоем смолы (более 99%). После загрузки образца матричные элементы, такие как никель и хром, удаляются путем пропускания через колонку 6 мл 6М HCl. Эти элементы имеют низкие коэффициенты распределения в соляной кислоте и, таким образом, элюируются из колонки [2]. Железо элюировали из колонки, последовательной промывкой 2 мл H_2O и 5 мл 5% HNO_3 . Элюат анализировали на масс-спектрометре.

Степень очистки определяли по модельным смесям природного железа с известным содержанием хрома и никеля. Применение ионообменной хроматографии позволило снизить

содержание примеси хрома в модельных смесях на два порядка и таким образом снизить предел обнаружения ^{54}Fe . Содержание примеси никеля удалось снизить на порядок и предел обнаружения ^{58}Fe ограничивается уровнем фона, обусловленным использованием никелевых конусов.

Список использованной литературы:

[1] Saito, N. Selected Data on ion exchange separations in radioanalytical chemistry. // Pure & Analytical Chemistry. 1984. V. 56. P. 523-539.

[2] Dauphas, N., Pourmand, A., & Teng, F. Z. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: How precise and how accurate? // Chemical Geology. 2009. V. 267. P. 175-184.

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРА ГРАНИЦ ЗЕРЕН И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТРЕЩИН КРН

Судьин В.В.

Россия, ИМЕТ РАН sudin.vlad@gmail.com

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) – синергетический процесс образования трещин в результате одновременного воздействия коррозионно-активной среды и механических напряжений. Тем не менее, классификация механизмов КРН построена на различиях в кислотности коррозионной среды. При этом, основное отличие механизмов заключается в пути прохождения трещины – транскристаллитном или межзеренном. Применение современных физических методов, в том числе метода дифракции отраженных электронов (ДОЭ) для изучения механизма КРН, в том числе его кристаллографических особенностей, позволяет перейти к более глубокому пониманию этого процесса.

Кристаллография границы двух зерен одной фазы определяется в общем случае пятью углами, или пятью степенями свободы. Три из них определяют взаимное расположение решеток кристаллитов, а две – положение плоскости границы. Совокупность этих параметров называют характером границ зерен. Из всех возможных вариантов можно выделить два особых случая – когда граница зерен перпендикулярна оси поворота при переходе от решетки одного зерна к решетке второго и когда граница параллельна этой оси. Соответственно, такие границы называют границами кручения и границами наклона. Во всех остальных случаях говорят, что граница имеет смешанный характер с преобладанием того или иного типа разориентации.

Наиболее полно было изучено влияние на распространение трещин КРН таких параметров, как разориентация зерен на границе [1], [2], [3], [4] и наличие на границе высокого числа узлов совпадения решеток [1], [2], [3], [5]. Помимо этого, изучалось влияние угла между приложенным механическим напряжением и границей зерна [2], [6].

В данной работе изучалось влияние характера границы зерна, в том числе углов наклона и вращения решетки на распространение трещин КРН вдоль границ зерен и через границы.

Для исследования были выбраны трещины КРН магистрального трубопровода, выполненного из стали 17Г1С-У.

Для исследования влияния характера границ на прохождения трещин – был проведён анализ по пяти степеням свободы для границ, соприкасающихся или пересеченных трещиной. Для этого методом послойного стравливания был реконструирован 3D профиль трещины и получена информация о геометрической ориентации границ в пространстве. Это дало возможность используя полученные методом ДОЭ углы разориентации зерен и кристаллографические оси разориентации получить значения компонент кручения и наклона решёток на границах зерен [7].

Из полученных параметров границ зерен следует, что основным фактором из изученных, оказывающим влияние на разрушение границы является её наклон относительно плоскости распространения трещины (рисунок 1). Также, наблюдается зависимость частоты разрушения от угла наклона решетки на границе, в то время, как общая разориентация зерен (рисунок 2) и компонента кручения практически не оказывают влияния на разрушение границ.

Полученные зависимости показывают, что при возникновении на пути трещины тройного стыка зерен дальнейшее распространение межзеренной трещины зависит в первую очередь от геометрического расположения двух возможных границ для последующего разрушения. При благоприятном расположении одной из границ – продолжается межзеренное распространение трещины. Если угол между трещиной и границей большой, то становится возможным переход от

межзеренного к транскристаллитному распространению. При этом, возможен возврат к межзеренному механизму при появлении на пути трещины благоприятно расположенной границы.

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

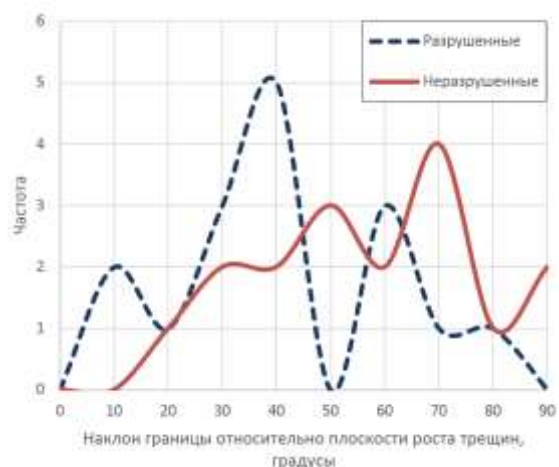


Рис. 1 Частотные распределения угла между границей и трещиной для разрушенных и неразрушенных границ
Литература

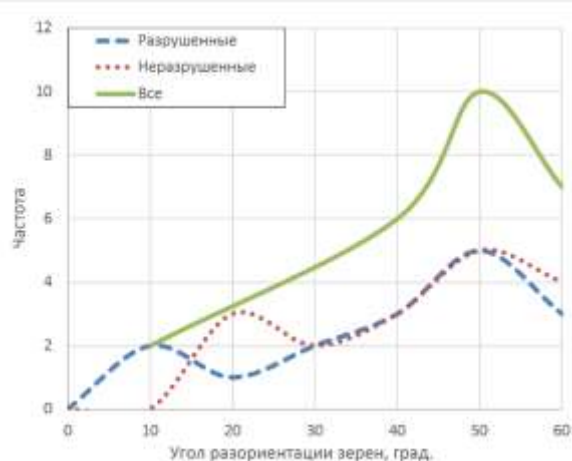


Рис. 2 Частотные распределения угла разориентации для разрушенных и неразрушенных границ

1.Crawford D. C., Was G. S. The role of grain boundary misorientation in intergranular cracking of Ni-16Cr-9Fe in 360 C Argon and high-purity water //Metallurgical Transactions A. – 1992. – Т. 23. – №. 4. – С. 1195-1206.

2.Pan Y. et al. Grain-boundary structure effects on intergranular stress corrosion cracking of alloy X-750 //Acta Materialia. – 1996. – Т. 44. – №. 12. – С. 4685-4695.

3.Gertsman V. Y., Bruemmer S. M. Study of grain boundary character along intergranular stress corrosion crack paths in austenitic alloys //Acta Materialia. – 2001. – Т. 49. – №. 9. – С. 1589-1598.

4.Arafin M. A., Szpunar J. A. A new understanding of intergranular stress corrosion cracking resistance of pipeline steel through grain boundary character and crystallographic texture studies //Corrosion Science. – 2009. – Т. 51. – №. 1. – С. 119-128.

5.Palumbo G., Aust K. T. Structure-dependence of intergranular corrosion in high purity nickel //Acta Metallurgica et Materialia. – 1990. – Т. 38. – №. 11. – С. 2343-2352.

6.Field D. P., Adams B. L. Interface cavitation damage in polycrystalline copper //Acta metallurgica et materialia. – 1992. – Т. 40. – №. 6. – С. 1145-1157.

7.Lange F. F. Mathematical characterization of a general bicrystal //Acta Metallurgica. – 1967. – Т. 15. – №. 2. – С. 311-318.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА СИЛИЦИДОВ МАРГАНЦА НА РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Бычек А.А.

Россия, Красноярск, ФГБОУВО «Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева»,

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук -
обособленное подразделение ФИЦКНЦ СО РАН, annabychek@gmail.com

Несмотря на перспективы, которые может открыть использование новых функциональных материалов, в современной микро- и нанoeлектронике основным материалом до сих остается кремний. Однако его использование в оптоэлектронике ограничено из-за присущего ему непрямозонного характера запрещенной зоны. Вследствие этого в научном мире постоянно ведется поиск материалов, совместимых с кремниевой технологией и обладающих при этом рядом новых свойств, отсутствующих у кремния[1].

Тонкие пленки силицидов переходных металлов, таких как марганец, сформированные на поверхности кремния, представляют большой интерес для современной нанoeлектроники, микросенсорики, оптоэлектроники, фотогальваники, спинтроники и других сфер [2,3]. Кроме того, изучение данных материалов представляет фундаментальный научный интерес для установления закономерностей формирования межфазовых границ металл/полупроводник и их свойств.

Цель данной работы – определить, каково направление поверхности кремния, Si(100) или Si(111), является более перспективным для синтеза тонких пленок силицидов марганца. Для этого, был произведен теоретический поиск фаз $Mn_{1-x}Si_x$, которые могут расти эпитаксиально на данных поверхностях.

С помощью эволюционного алгоритма USPEX [5] был произведен поиск фаз в системе $Mn_{1-x}Si_x$ (x меняется от 0 до 1) для поверхностей Si(111) и Si(100), при этом только один из параметров решетки менялся свободно, а два других были зафиксированы на величинах 3.85 Å, что соответствует поверхности Si(111), и на величинах 10,9 и 5,45 Å, что соответствует суперячейке 2×1 поверхности Si(100) рассчитанные методами квантовой химии. Расчеты полной энергии осуществлялись в лицензионном программном пакете VASP [6] в рамках метода функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом PBE [7]. Для оценки стабильности рассчитывалась энергия образования эпитаксиальной фазы на один атом:

$$E_{\text{form}} = E(Mn_{1-x}Si_x) - x \cdot E(Si) - (1-x) \cdot E_{\text{epitax}}, \quad (1)$$

где $E(Si)$ – энергия связи кремния в кристалле, $E_{\text{epitax}}(Mn)$ – энергия связи в эпитаксиальной фазе марганца на данной поверхности, найденной нами также с помощью USPEX. На основе данной величины были построены фазовые диаграммы (рисунок 1).

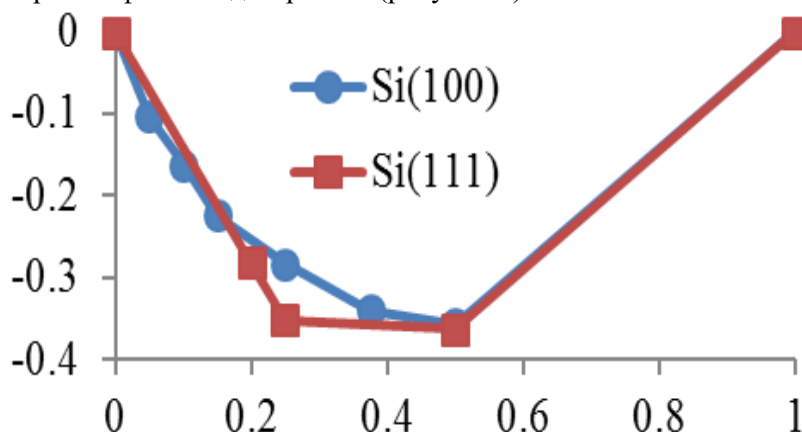


Рис. 1 – диаграмма фаз состава $Mn_{1-x}Si_x$, растущих на поверхности Si(111) – красная линия, квадратные маркеры; Si(100) – синяя линия, круглые маркеры

В процессе поиска были определены фазы марганца, образование которых возможно в виде тонких пленок на поверхности Si(100) и Si(111). Для стехиометрий в интервале от 0.2 до 0.5 рост новых фаз тонких пленок силицидов более благоприятен на поверхности Si(111). Для остального диапазона составов значительной разницы в энергиях образования на двух исследуемых поверхностях нет. Также, для интерфейса Si(100) была выявлена тенденция к увеличению магнитного момента $Mn_{1-x}Si_x$ в пересчете на атом марганца по мере роста x. В то же время, магнитный момент атомов марганца в решетке силицидов $Mn_{1-x}Si_x$ интерфейса Si(111) не имеет определенной тенденции, предположительно в связи с другим типом преимущественного упорядочения; максимальное значение магнитный момент принимает для фазы $Si_{0.20}$. Кроме того, в результате поиска не было выявлено стабильных фаз с $x > 0.67$, что согласуется с данными об устойчивости высших силицидов марганца ($x \approx 0.64$).

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Т.А. Лубковой. Работа выполнена при поддержке РФФИ № 16-32-00252 «Теоретическое исследование гетероструктур на основе силицидов марганца».

Список используемых источников

1. Geim A. K., Novoselov K. S. // Nature Materials. – 2007. – С. 183–191.
2. Kratzer P. et al. // Journal of applied physics. – 2007. – Т. 101. – №. 8. – С. 081725.
3. Okamoto H. // Journal of phase equilibria. – 1991. – Т. 12. – №. 4. – С. 505-507.
4. Гомоюнова М. В. и др. // Физикатвердотела. – 2015. – Т. 57. – №. 3.
5. Oganov A. R. et. al. // Journal of chemical physics. – 2006. – Т. 124. – №. 24. – С. 244704.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ДЛЯ ПОИСКА ВЫБРОСОВ В ХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Тарасенко И.Д.

Россия, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), berkut257@gmail.com

Благодаря бурному развитию вычислительной техники и прикладной математики повсеместное применение методов машинного обучения и data mining для решения разнообразных задач прогнозирования в различных отраслях становится общепринятой тенденцией.

В этой работе затрагивается проблема качества исходных данных, так как многие алгоритмы машинного обучения, являются чрезвычайно чувствительными даже к единичным выбросам в данных, используемых для обучения [1]. При наличии выбросов в данных, эти алгоритмы становятся неэффективными, поэтому встает проблема предварительной проверки данных на предмет выбросов и их очистки перед использованием алгоритмов машинного обучения.

На практике важную роль играют статистические критерии, предназначенные для выявления аномальных результатов измерений (выбросов). Бывает так, что результат одного измерения поразительно расходится со всеми остальными. Когда такое происходит, нужно решить, является ли такой аномальный результат измерения следствием грубой ошибки и поэтому должен быть отброшен, или же это подходящий результат, который должен быть рассмотрен наряду с другими [2].

При решении задач статистического анализа и, в частности, при вычислении оценок параметров распределений проблема наличия в выборке аномальных измерений имеет важное значение. Присутствие единственного аномального наблюдения может приводить к оценкам, которые совершенно не согласуются с выборочными данными. Для статистического анализа были взяты химические данные веществ по некоторым признакам. Оценивали на грубую ошибку только один односторонний выброс вариационного ряда.

Одним из статистических критериев, позволяющих выявить аномальные измерения, является критерий Граббса. Была получена выборка (около 700 значений) по значениям химического потенциала, и по ней построен вариационный ряд. Проверяемая гипотеза H_0 заключается в том, что все $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ принадлежат одной генеральной совокупности. При проверке на выброс наибольшего значения выборки альтернативная гипотеза H_1 заключается в том, что $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{(n-1)}$ принадлежат одному закону, а x_n – некоторому другому, существенно сдвинутому вправо [3]. При проверке на выброс наибольшего значения выборки статистика критерия Граббса имеет вид:

$$G_{\text{макс}} = \frac{(x_n - \bar{x})}{S} \quad (1.1)$$

При проверке на выброс наименьшего выборочного значения конкурирующая гипотеза H_1 предполагает, что x_1 принадлежит некоторому другому закону, существенно сдвинутому влево. В данном случае вычисляемая статистика принимает вид:

$$G_{\text{мин}} = \frac{(\bar{x} - x_1)}{S} \quad (1.2)$$

Максимальные и минимальные значения считаются выбросом, если $G_{\text{макс}} \gg G_{\text{крит}}$ или $G_{\text{мин}} \gg G_{\text{крит}}$, при заданном уровне значимости. Проверка выборки с значениями химического потенциала критерием Граббса не выявила промахов в измерениях (Рис. 1).

Вещество	Признак	Критерий Граббса		
AgMn2O4	4,45			
BaAl2O4	4,2	P=	0,95	
BaAm2O4	3,8	a=	0,05	
BaAu2O4	5,15	n=	775	
BaB2O4	5,3	x_{ср}=	3,6495	
BaBi2O4	4,15	S²=	0,4605	
BaCe2O4	3,18			
BaCeAlO4	3,18		max	min
BaCeCrO4	3,18	G=	2,9478	0,7067
BaCeFeO4	3,18		Не ошибка	Не ошибка
BaCeMnO4	3,18			
BaCr2O4	4,65	G_{крит}=	3,78	

Рис. 1. Поиск ошибки с помощью критерия Граббса.

Следующий критерий, который использовался при анализе данных, - правило трех сигм. Практически все значения нормально распределённой случайной величины лежат в интервале $-3\sigma < \bar{x} < 3\sigma$. Более строго — приблизительно с вероятностью 0,9973 значение нормально распределённой случайной величины лежит в указанном интервале [4]. Почти достоверно, что случайная величина (ошибка) не отклонится от математического ожидания по абсолютной величине больше чем на 0,003.

$$P = (-3\sigma < \bar{x} < 3\sigma) = 0,997 \quad (2.1)$$

$$3\sigma < |x_n - \bar{x}| \quad (2.2)$$

Проверка данных правилом трех сигм не выявила ошибки. Максимальное и минимальное значения не попали в зону выброса (Рис. 2).

Вещество	Признак	Правило 3 сигм		
AgMn2O4	4,45			
BaAl2O4	4,2	n=	775	
BaAm2O4	3,8	x_{ср}=	3,6495	
BaAu2O4	5,15	S²=	0,4605	
BaB2O4	5,3	S=	0,6786	
BaBi2O4	4,15			
BaCe2O4	3,18		max	min
BaCeAlO4	3,18	 x_n-x_{ср} =	2,0005	0,4795
BaCeCrO4	3,18		Не ошибка	Не ошибка
BaCeFeO4	3,18			
BaCeMnO4	3,18	3σ=	2,0358	

Рис. 2. Поиск ошибки с помощью правила трех сигм.

Согласно критерию Шовене элемент выборки x_i , объема n является выбросом если вероятность его отклонения от среднего значения не больше $1/12n$.

$$K = \frac{(x_i - \bar{x})}{S} \quad (3.1)$$

Если $K > K^*$, (K^* - критическое значение из таблицы Шовене) то значение x_i должно быть признано ошибкой (выбросом). После проверки представленной выборки с помощью критерия Шовене был обнаружен один выброс (Рис. 3).

Вещество	Признак	Критерий Шовене		
AgMn2O4	4,45			
BaAl2O4	4,2	P=	0,95	
BaAm2O4	3,8	a=	0,05	
BaAu2O4	5,15	n=	775	
BaB2O4	5,3	x_{ср}=	3,6495	
BaBi2O4	4,15	S=	0,4605	
BaCe2O4	3,18			
BaCeAlO4	3,18		max	min
BaCeCrO4	3,18	K=	4,3439	1,0413
BaCeFeO4	3,18		Выброс	Не ошибка
BaCeMnO4	3,18			
BaCr2O4	4,65	K_{крит}≈	3,47	

Рис. 3. Поиск ошибки с помощью критерия Шовене.

Представленные в работе критерии и подходы можно применять для анализа данных любой природы и на их основе делать выводы относительно наличия выбросов в выборке. Однако для принятия более обоснованного решения требуется увеличение количества используемых критериев и использование более продвинутых коллективных методов обобщения полученных результатов.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Дудареву В.А.

Список литературы:

1. Журавлев Ю.И., Рязанов В.В., Сенько О.В. «РАСПОЗНАВАНИЕ». Математические методы. Программная система. Практические применения. М.: ФАЗИС, 2006. 176 с.
2. Кобзарь А.И., Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 816 с.
3. Боровков А.А., Теория вероятностей. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 472 с.
4. Боровиков В., STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: Для профессионалов 2-е изд. - СПб.: Питер, 2003. - 688 с.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ sp^2+sp^3 ГИБРИДИЗИРОВАННЫХ АТОМОВ, ПОЛУЧАЮЩИЕСЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (9,0)

Тиньгаев М.И.

Россия, Челябинский государственный университет, tingaevmi@yandex.ru

Конструкционные углеродные материалы должны обладать трехмерной жесткосвязанной структурой. В качестве таких материалов можно использовать гибридные углеродные sp^2+sp^3 материалы, состоящие из атомов, находящихся в четырехкоординированных (sp^3 -гибридизированных) и трехкоординированных (sp^2 -гибридизированных) состояниях [1,2]. Такие материалы и материалы с алмазоподобной структурой могут быть получены при сжатии фуллеритов, графита или жгутов углеродных нанотрубок [3,4]. В данной работе выполнены расчеты структуры и свойств углеродных материалов, получающихся при полимеризации углеродных нанотрубок (9,0) под давлением.

Расчеты структуры, энергетических и электронных свойств sp^2+sp^3 гибридных углеродных материалов были произведены методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (DFT-GGA). В жгутах углеродные нанотрубки находились в шестикординированных состояниях. При построении структур были рассмотрены различные ориентации соседних нанотрубок. Полимеризация нанотрубок в жгутах была частичной, т.е. часть атомов перешла в sp^3 -гибридизированное состояние, и за счет связей между этими атомами трубки оказались сшиты в трехмерносвязанную структуру.

В результате расчетов установлена возможность устойчивого существования двух гибридных фаз, относящихся к гексагональной сингонии. Вектора элементарных трансляций для фазы $T_{(9,0)a_{6a}}$ равны $a = b = 9.469 \text{ \AA}$, $c = 4.275 \text{ \AA}$, для фазы $T_{(9,0)a_{6b}}$ значения длин векторов $a = b = 8.857 \text{ \AA}$, $c = 4.192 \text{ \AA}$. Плотность фазы $T_{(9,0)a_{6a}}$ составляет 2.27 г/см^3 , а фазы $T_{(9,0)a_{6b}}$ – 2.52 г/см^3 . Кроме того, были рассчитаны зонные структуры фаз (рис. 1), а также плотности электронных состояний. На основе этих данных установлено, что у структуры $T_{(9,0)a_{6a}}$ нет запрещенной зоны, а у структуры $T_{(9,0)a_{6b}}$ запрещенная зона вблизи уровня Ферми составляет 3.88 эВ .

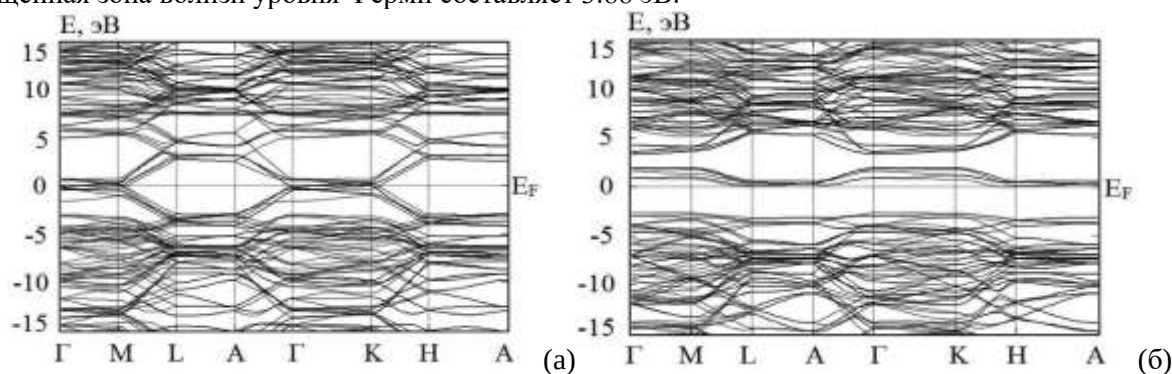


Рис.1. Зонная структура sp^2+sp^3 углеродных материалов: (а) $T_{(9,0)a_{6a}}$; (б) $T_{(9,0)a_{6b}}$.

Автор выражает благодарность научному руководителю – проф., д. ф.-м. н. Беленкову Е.А. Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда перспективных научных исследований ЧелГУ.

Литература

[1] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov Classification of structural modifications of carbon. Physics of the Solid State. 2013. Vol. 55. No. 8. P. 1754-1764.

[2] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov Diamond-like phases obtained from nanotubes and three-dimensional graphites // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. P. 1253-1263.

[3] Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев Структура новых sp^2+sp^3 гибридных углеродных фаз, получаемых совмещением (n,n) однослойных углеродных нанотрубок // Письма о материалах. 2015. Т. 5. Вып. 1. С. 15-19.

[4] Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев Структура гибридных sp^2+sp^3 фаз из углеродных нанотрубок // «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». Межвузовский сборник научных статей. 2016. Вып. 7. С. 111-116.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ge-SE-TE МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Фадеева Д.А.

*Россия, ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук, atstsky@yandex.ru*

Халькогенидные стекла системы Ge-Se-Te являются перспективными объектами оптического материаловедения. Характеристики стекол сильно зависят от содержания матричных элементов. В настоящее время практически отсутствуют методы определения макрокомпонентов в высокочистых халькогенидных стеклах с высокой точностью. Содержание макрокомпонентов в стеклах обычно определяют методами рентгенофлуоресцентного и рентгеноспектрального анализа. Данные методы требуют идентичных анализируемым пробам наборов образцов сравнения, приготовление которых является трудоемкой сложной задачей. Поэтому актуальной является разработка новых методик определения макрокомпонентов в халькогенидных стеклах.

Цель работы – исследование возможностей метода АЭС-ИСП для определения макрокомпонентов в высокочистых стеклах Ge-Se-Te с высокой точностью. Выбор метода обусловлен следующим: 1) возможность одним методом получать информацию о матричном составе и примесях; 2) возможность анализа малых навесок проб (1–100 мг), что важно, например, для дорогостоящих изотопно-обогащенных стекол и халькогенидных световодов; 3) возможность использования образцов сравнения в виде растворов, которые намного легче приготовить, чем твердые образцы сравнения сложного состава.

Для приготовления растворов сравнения использовали элементарные Ge, Se и Te чистотой 6N, взвешенные с относительной погрешностью не более 0.1 %. Все операции проводили в посуде из фторопласта. Образцы сравнения готовили совместным растворением навесок германия, селена и теллура в смеси азотной (68 мас. %) и фтористоводородной (40 мас. %) кислот, очищенных дистилляцией без кипения. Во избежание бурного протекания реакций и, следовательно, потерь элементов, процесс растворения проводили последовательно.

Пробы стекол Ge-Se-Te растворяли в смеси $HNO_3 + HF$. Образцы стекол Ge-Se-Te с избытком селена (более 50 мас. %) растворяли в термостате при температуре 90 °C, с избыточным содержанием теллура (более 50 мас. %) – при комнатной температуре. Анализ растворов выполняли на спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo Electron Corporation, Великобритания).

В рамках разработки методики определения матричных компонентов выявлены факторы, влияющие на точность результатов анализа. Выбран оптимальный рабочий диапазон концентраций макрокомпонентов в растворе (10–100) мг/мл, в котором градуировочные функции линейны, а относительное стандартное отклонение аналитического сигнала минимально ($S_r \approx 0.002$); выбраны аналитические линии Ge, Se, Te и условия анализа, обеспечивающие максимальную точность результатов. Проанализированы и сформированы методические подходы, позволяющие повысить точность результатов определения матричных элементов по сравнению с характерной для метода АЭС-ИСП точностью. Градуировочные зависимости строили в относительных концентрациях.

Установлено, что методом АЭС-ИСП можно определять матричные компоненты в стеклах системы Ge-Se-Te с относительной погрешностью 0.002–0.003. По достигнутым метрологическим характеристикам определения макрокомпонентов стекол метод АЭС-ИСП не уступает рентгеновским и не требует наборов твердых адекватных образцов сравнения [1].

Автор выражает благодарность за помощь в постановке задачи и обсуждение результатов научному руководителю зав. лабораторией к.х.н. Пименову В.Г., а также с.н.с. к.х.н. Евдокимову И.И.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХВВ РАН и Программы фундаментальных исследований Президиума Российской академии наук (темы плана научно-исследовательской работы № 0095-2016-0002 и № 0095-2015-0030).

Список литературы

1. Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Сучков А.И. Определение макросостава стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // Неорганические материалы. 2009. Т. 45, № 12. С. 1506–1510.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ БИОБЕЗОПАСНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА НА ОРГАНИЗМ ПОЧВЕННЫХ НЕМАТОД *CAENORHABDITIS ELEGANS*

Фахруллина Г.И.,

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, namaz1000@gmail.com

Изучение влияния наноматериалов на живые организмы – неотъемлемая часть развития наноиндустрии. Одним из наиболее перспективных наноразмерных глинистых материалов являются галлуазитные нанотрубки (ГНТ). Особый интерес к данным наноматериалам вызван их удивительными химическими и физическими свойствами, природным происхождением, невысокой стоимостью и большой доступностью [Abdullayev *et al.*, 2013]. Однако утечка ГНТ в процессе производства или эксплуатации продукции может представлять значительную опасность загрязнения окружающей среды. Эта проблема обостряется в связи с высоким потенциалом применения нанотрубок галлуазита для пероральной доставки лекарств в организм [Vergaro *et al.*, 2010], поэтому изучение его биосовместимости становится актуальной проблемой.

Удобным и дешевым модельным объектом для скрининга токсичности и безопасности наночастиц на организменном уровне является свободноживущая почвенная нематода *Caenorhabditis elegans*, геном которой имеет определенную гомологию с геномом человека [Hulme, S.E. *et al.*, 2011].

В процессе работы применили метод доставки нанотрубок галлуазита (Applied Minerals, NY) в организм нематод с помощью наномодифицированного пищевого субстрата – бактерий *Escherichia coli* OP50. [Dāwlātsina G. I. *et al.*, 2013].

Нематоды инкубировали в питательной среде с микробными клетками, покрытыми полимер-стабилизированными нанотрубками галлуазита концентрации 0.05-1 мг/мл. При помощи методов усиленной темнопольной микроскопии показано, что нанотрубки галлуазита локализуются исключительно во внутренней полости кишечника, не затрагивая другие органы (Рисунок 1). Так же обнаружено, что для нанотрубок галлуазита характерно броуновское движение внутри пищеварительного тракта нематод, что возможно влияет на жизненные функции организма.

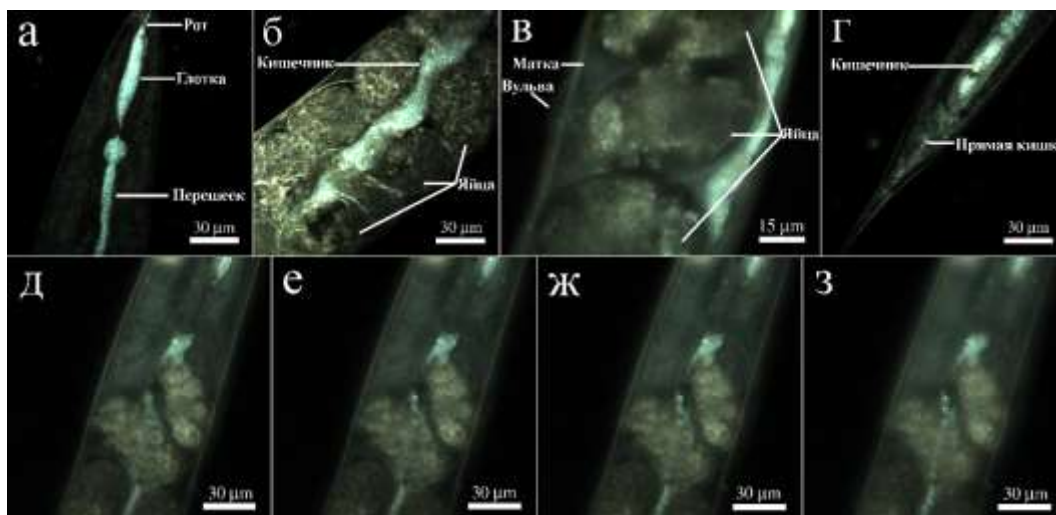


Рисунок 1 – Темнопольные изображения, демонстрирующие локализацию нанотрубок галлуазита в кишечнике нематод: а) внутри глотки; б, в) в среднем отделе кишке (нанотрубки отсутствуют в эмбрионах, матке и вульве; г) задний отдел кишки; д,е,ж,з) изображения кишечника возле матки на различных фокальных плоскостях демонстрирует локализацию нанотрубок галлуазита исключительно внутри кишечника.

Обнаружено, что нанотрубки галлуазита не вызывают выработку активных форм кислорода (Рисунок 2) и не приводят к преждевременному старению организма в виде накопления пигмента старости-липофусцина.

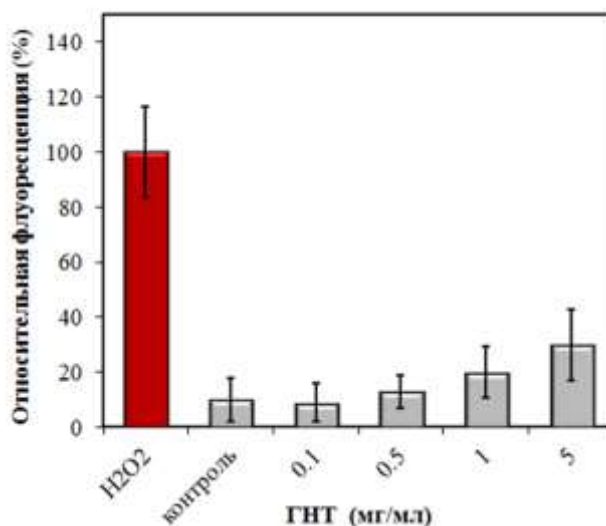


Рисунок 2 – Относительная интенсивность флуоресценции организма нематод после кормления бактериями, покрытыми нанотрубками галлуазита в концентрации 0.05-1 мг/мл.

Наблюдения указывают на то, что ГНТ - биологически инертные и не вызывают нарушений в клеточном развитии, дифференциации или морфогенезе в течение эмбриогенеза. Установлено, что экспозиция нанотрубками галлуазита в течение 72 часов вызывает зависимое от концентрации ингибирование роста тела нематод и не оказывает значительного эффекта на репродуктивность. Результаты показали, что воздействие нанотрубками галлуазита несколько усиливает термотолерантность нематод, значительного уменьшения жизнеспособности нематод после кратковременной и долгосрочной термической обработки не замечено (Рисунок 3).

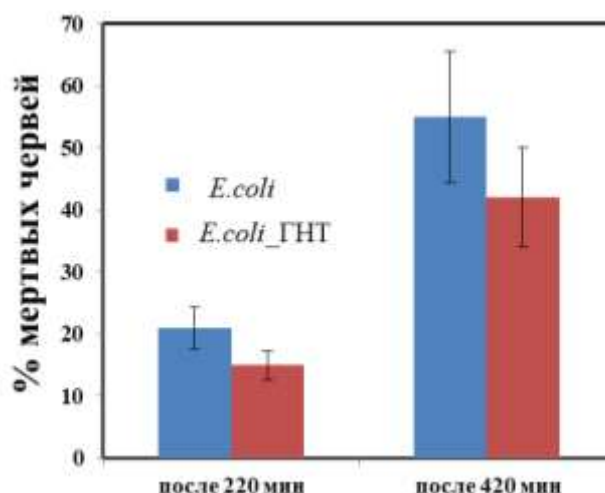


Рисунок 3 – Количество мертвых червей (нативных и которые питались в течение 72 часов бактериями, покрытыми нанотрубками галлуазита концентрации 1 мг/мл) после 220 минут и 420 минут термической обработки при 35 °С.

Выявлено, что воздействие нанотрубками галлуазита в течение 16 дней не приводит к существенному снижению продолжительности жизни нематод.

В целом, низкая токсичность нанотрубок галлуазита на организм почвенных нематод предполагает, что его быстро растущее промышленное применение, вероятно, будет экологически безопасным.

Автор выражает благодарность научному руководителю доценту д.б.н., Фахруллину Равилу Фаридовичу, Гаязова Э.И., Ахатова Ф.С.

за предложенную интересную работу и научные рекомендации.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда №14-14-00924 Новая методология комплексной оценки токсичности наноматериалов.

УСКОРЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ В ОЦЕНКЕ РОЛИ ВОДОРОДА ПРИ РАЗРУШЕНИИ АРМАТУРЫ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОСТРУКЦИЙ

Хонелидзе Д.М.

Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
dato12122@rambler.ru

Работа напряженной арматуры из малоуглеродистых сталей в условиях повышенной влажности и агрессивных сред (в том числе, водородсодержащих) ведет к внезапному хрупкому разрушению и катастрофическим последствиям. В 2016 году в России зафиксировано 178 ЧС техногенного характера, в результате которых погибло 710 чел., пострадало 3991 чел., спасено 846 чел. Прогнозирование длительной прочности сталей, находящихся под воздействием напряжений и агрессивных сред, крайне актуально. В работе представлен анализ причин обрушения железобетонных (ж/б) конструкций промышленных сооружений. Оценивали роль водородной стресс-коррозии, а также атмосферных условий в разрушении стальной арматуры ж/б элементов конструкций. При расследовании случая обрушения перекрытий ж/б конструкций в месте разрушения арматуры выявили хрупкий излом. В качестве основных причин обрушения предположили влияние атмосферных условий содержания сооружений и водорода, насыщавшего напряженную арматуру ж/б перекрытий в течение эксплуатации.

Целью работы было выявление причин обрушения ж/б конструкций на основе результатов ускоренных испытаний на длительную прочность в агрессивных средах, и их сравнительного анализа с параметрами атмосферного влияния. В помещениях, эксплуатировавшихся в условиях сходных с разрушенными с помощью метеорологических термографов и гигрографов определяли температурно-влажностный режим по суточному и недельному циклам. Средняя относительная влажность оказалась равной 58,7% при температуре воздуха выше 24 °С. Это позволило считать

режим эксплуатации помещений влажным [1]. Содержание агрессивных агентов в газовой среде помещений, определенное по [2], отображено в табл. 1.

Табл. 1. Обнаруженные группы агрессивных газов в соответствии с [3]

Группы агрессивных газов	Обнаруженные агрессивные газы (концентрация, мг/м³)	Степень агрессивности воздействия газообразных сред на конструкции из железобетона
A		
B	Фтористый водород (0,8), сероводород (1,6)	Среднеагрессивная
C	Оксиды азота (7)	Сильноагрессивная
D	Хлористый водород (90)	Сильноагрессивная

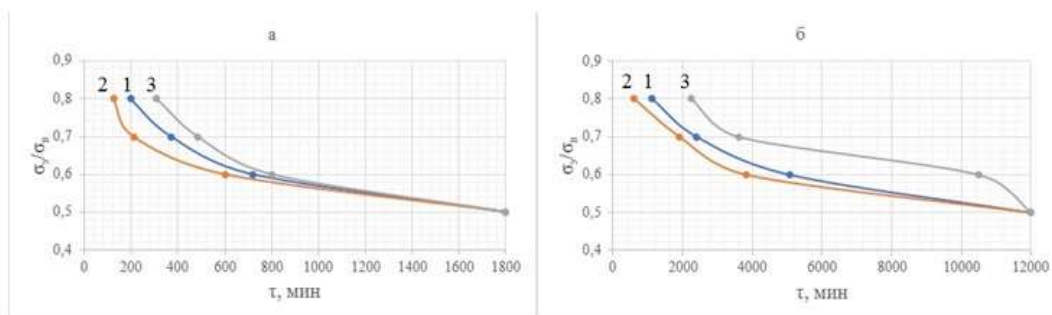
Для выяснения причин обрушения ж/б конструкций и определения коррозионной стойкости арматурной стали разрушенных конструкций были проведены комплексные испытания по оценке химического состава стали искровым оптико-эмиссионным спектрометром и её механических характеристик. Определили марку стали и способ изготовления. Исследуемая арматура $\varnothing 12$ мм изготовлена из стали марки Ст3 методом горячей прокатки и по прочности относится к классу А-I (табл. 2., образец №1. Образцы №№ 2и 3 взяты для сравнения различий по химическому составу и свойствам).

Табл. 2. Химический состав и механические свойства стали Ст3

№ образца	Химический состав, %						Механические свойства		
	C	Mn	Si	Cr	S	P	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %
1	0,17	0,52	0,13	0,01	0,05	0,05	495	270	13
2	0,22	0,61	0,27	0,01	0,04	0,06	520	300	12
3	0,14	0,46	0,28	-	0,06	0,06	440	250	14

Из арматуры разрушенных конструкций изготовили образцы для испытаний на длительную прочность до разрушения в агрессивных средах в одноосном напряженном состоянии. Использовали: 1) насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с добавками 2% CaCl_2 , имитирующий контакт со средой, содержащей хлориды; 2) дистиллированную воду, имитирующую коррозию не защищенных участков напряженной стали. Газовый анализ образцов обрушенных конструкций, показал повышенное содержание водорода в зоне разрушения. В связи с этим дополнительно проводили испытания образцов арматуры в условиях их насыщения водородом. Провели также сравнительные испытания образцов не эксплуатировавшейся арматуры из стали марки Ст3. Сравнение проводили по величине длительной прочности и фрактографическим характеристикам изломов образцов на различных этапах испытаний. Наименьшую длительную прочность показали образцы при испытаниях в 20% растворе NH_4CNS . Это, по-видимому, связано с более интенсивным насыщением водородом и его диффузией в объём образца. На поверхности образца следы коррозии едва заметны, а в двух других растворах (1) и 2)) происходит активная локальная коррозия. Анализ поверхностей изломов в образцах, испытанных в 20% растворе NH_4CNS с помощью стереоскопической микроскопии выявил типично хрупкий излом с переменным рельефом в форме террас, выступов и впадин. По контуру образца наблюдали чисто вязкие области в виде кольца. Характер излома соответствовал виду излома в образцах арматуры обрушенных ж/б конструкций. Исследования характера разрушения в двух других средах показали наличие полностью вязкого излома, соответствующего дорыву оставшегося сечения. Высказали предположение, что обрушение ж/б конструкций не связано с влиянием вредных соединений в атмосфере помещений, а произошло вследствие водородной стресс-коррозии.

Для проверки провели ускоренные испытания с использованием растворов, стимулирующих насыщение водородом. Ускоренные испытания проводили на натуральных образцах стали марки Ст3 $\varnothing 12$ мм и длиной рабочей зоны 80 мм, которые нагружали в специальных коррозионных камерах, при фиксированных уровнях растягивающих напряжений (σ_z), равных 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 σ_B . В качестве агрессивных сред использовали кипящий раствор нитратов 60% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 5% NH_4CNS + 35% H_2O и водный раствор 4,5% H_2SO_4 + 2,5% NH_4CNS в условиях электролитического насыщения (катодной поляризации) при плотности тока $D_K=60\text{A}/\text{m}^2$ (эти условия соответствуют насыщению под действием блуждающих токов). Условия ускоренных испытаний имитировали эксплуатацию арматуры ж/б конструкций за весь срок эксплуатации [4]. Результаты оценки длительной прочности, определённые в ходе ускоренных испытаний, представлены на рис. Исследуемая сталь Ст3 демонстрирует значительно меньшую длительную прочность в электролитическом контакте с водородосодержащей средой и подвержена хрупкому разрушению при одновременном действии этой среды и растягивающих напряжений. Влияние кипящего раствора нитратов на длительную прочность на порядок менее интенсивно.



Длительная прочность арматурной стали Ст3 в средах: а) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 5\%\text{NH}_4\text{CNS} + 35\%\text{H}_2\text{O}$ (при достижении времени нагружения 1800 мин прекращали испытания); б) водный раствор $4,5\%\text{H}_2\text{SO}_4 + 2,5\%\text{NH}_4\text{CNS}$ при $D_K=60\text{A}/\text{M}^2$ (при достижении времени нагружения 12000 мин прекращали испытания); цифры 1,2,3 номер образца

Выводы. Водородная стресс-коррозия арматуры ж/б конструкций из стали Ст3 привела к снижению её длительной прочности и явилась одной из основных причин обрушения конструкций. Ускоренные испытания на длительную прочность позволяют значительно сократить затраты на оценку причин разрушения и совместно с учетом этих причин прогнозировать ресурс ж/б конструкций. Для исключения описанных случаев разрушения необходимо соблюдать графики планового контроля состава атмосферы потенциально опасных помещений и арматуры их ж/б конструкций.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту № 11.6682.2017/8.9. Выражаю благодарность за помощь в подготовке представленных материалов: , д.т.н., проф. Чуканову А.Н., д.т.н., проф. Гвоздеву А.Е.

Список используемой литературы

1. СНиП II-3-79. Строительная теплотехника: - М: Изд-во стандартов, 1995. – 39 с.;
2. ГОСТ 12.1.016-79. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ - М: Изд-во стандартов, 2008. - 10 с.;
3. СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозии.-М:Изд-во стандартов,1986.- 66с.
4. Баранов В.П., Сергеев Н.Н. Кинетика разрушения и прогнозирование долговечности деформированных высокопрочных сталей в водородсодержащих средах. Монография. – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2007. – 210 с.

ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ СВС КОМПОЗИЦИИ $\text{Ti}+\text{Al}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Царева И.А.

ФГУП «Российский Федеральный ядерный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (РФЯЦ-ВНИИЭФ), mcr@dep19.vniief.ru

Одной из важных задач, стоящих при изготовлении и использовании порошковых смесей, является контроль однородности распределения их компонентов, с помощью которого можно судить, например, о качестве перемешивания и об оптимальности выбора его режимов. Процесс перемешивания порошковых материалов для любого практического применения сводится к взаимному механическому перемещению и перераспределению друг относительно друга частиц нескольких компонентов, отличающихся определёнными физико-химическими свойствами, и имеет целью получить смесь с наиболее близкими свойствами в любой из её частей. При этом хорошо перемешанной считается та порошковая композиция, в которой все частицы смеси распределены по объёму статистически равномерно [1]. Однако, достижение идеальной однородности при смешении порошковых материалов невозможно в принципе, потому, что по определению «порошковая смесь» - это гетерогенная система или неоднородный материал в принципе. В этой связи при анализе однородности необходимо определение размерных факторов, выше которых гетерогенная система проявляет себя как однородная, в том смысле, что любое ее свойство, включая химический состав, не зависит от размера выборки [2] (см. рис.1), а ниже - перестаёт быть однородной и ее свойства зависят не только от масштаба, но и от координатной области возбуждения спектра.

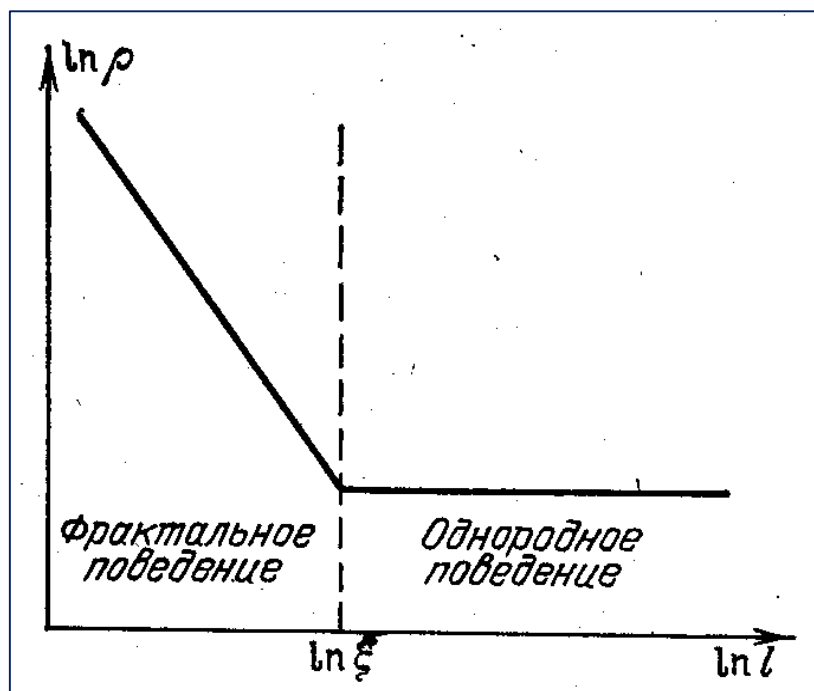


Рис.1. Зависимость плотности гетерогенной системы от масштаба рассмотрения.
 ξ - длина корреляции [2]

Использование методов анализа с высоким уровнем локализации возбуждения аналитического сигнала (см., например, [3]) делает необходимым приведение в соответствие понятий о размерах аналитического объёма [4] и области возбуждения аналитического сигнала [5], а также о минимальной представительной пробе [6], т.к. первые относятся к чувствительности и степени локальности аналитического метода, а второе – к метрологическим характеристикам анализируемого материала. Размерная неопределённость в отношении указанных терминов может привести к недостоверным результатам определения статистических показателей однородности. При завышенных количествах материала в аналитическом объёме или в области возбуждения аналитического сигнала информация о качестве перемешивания, о которой судят по показателям однородности, не является правомерной в силу того, что достаточно точное соответствие заданной рецептуре смеси в большой выборке ничего не говорит о распределении компонентов в ней. При заниженных количествах материала в аналитическом объёме или высокой степени локальности показатели разброса окажутся завышенными и в сильной степени зависящими не только от масштаба, но и от координат области возбуждения аналитического сигнала.

Порошковые материалы и их механические смеси относятся к фрактальным системам не только из-за особенностей состояния поверхности частиц и кластерного характера процессов переноса в них [2,7], но и из-за того, что их свойства проявляют фрактальное поведение, т.е. зависят от масштаба, ниже какого-либо минимального размера, который носит название радиуса корреляции [2]. В наших исследованиях понятие радиуса корреляции конкретизируется и представляет собой минимальный размер области возбуждения спектров, выше которого проявляется однородное поведение (масштабная область I), когда содержание химических элементов не зависит от масштаба, а ниже – неоднородное поведение (область III), когда химический состав зависит от масштаба рассмотрения и от координат области возбуждения спектров. (см. рис.2). Иногда может быть выделена область микрон неоднородного поведения (область II), заключённая между двумя значениями радиусов корреляции, внутри которой наблюдается слабая зависимость аналитического сигнала от масштаба и координат. При этом во всех случаях, чем меньше значение радиуса корреляции, тем более однородной является порошковая гетерогенная система.

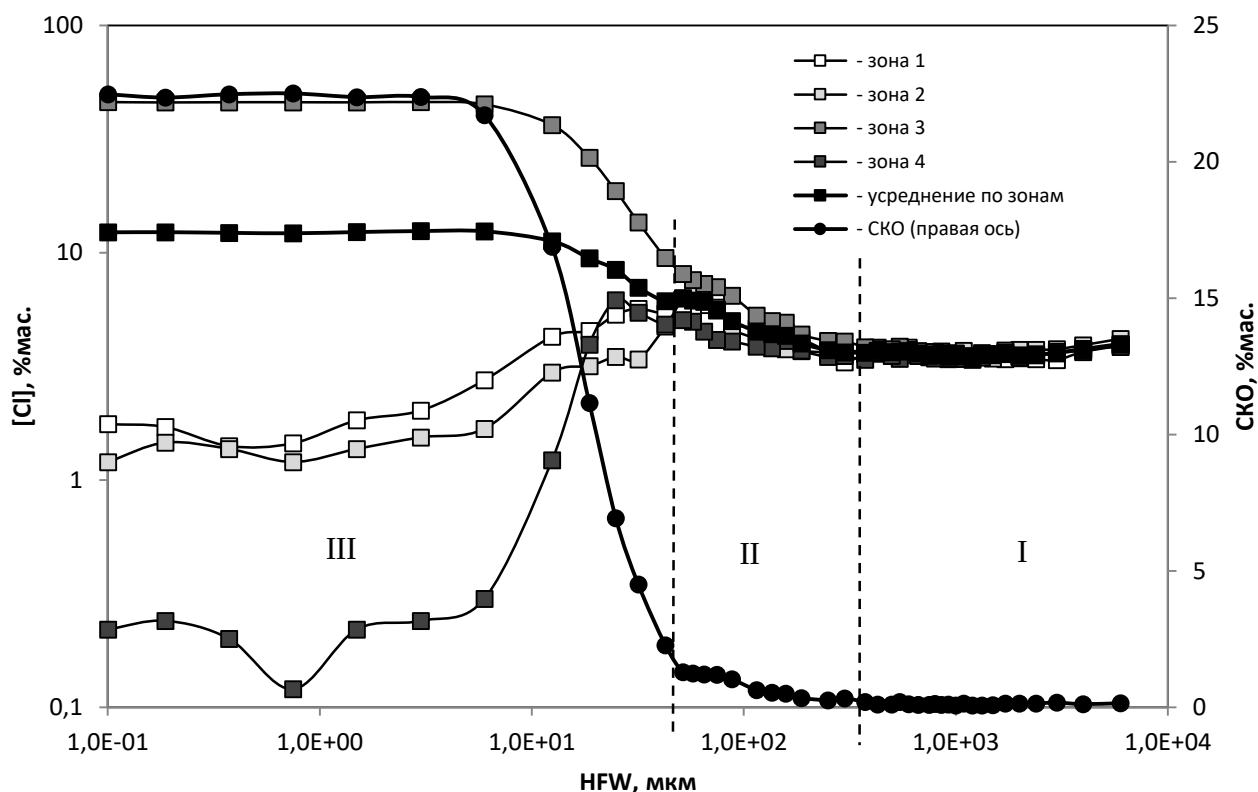


Рис.2. Содержание хлора в различных координатных зонах пробы смеси $KClO_4 + Al + Ti$ в зависимости от размера области возбуждения рентгеновских энергодисперсионных спектров

Использование масштабных факторов при сопоставительном анализе качества перемешивания порошковых смесей расширяет круг сведений об их однородности, позволяет объяснять тонкие отличия в свойствах и поведении смесей, связанные с качеством перемешивания.

Автор выражает искреннюю благодарность руководителям работы к.т.н. А.Ю.Постникову и к.ф.-м.н. В.В.Мокрушину и соисполнителям работы: А.А.Потехину, к.х.н. П.Г.Бережко и О.Ю.Юнчиной.

Литература

- 1.Ю.Л.Плинер, М.И.Цеханский, В.И.Болотов. Оценка однородности смеси порошкообразных материалов. Труды ВНИИСО, выпуск VI. Издательство «Металлургия», 1970, с. 45-50.
- 2.И.М.Соколов. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания. Успехи физических наук. 1986. Том 150, вып.2, с.233-237.
- 3.Аналитическая лазерная спектроскопия. Пер. с англ. М.: Мир, 1982, с.131.
- 4.ГОСТ 8.531-2002. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценки однородности.
- 5.Основы аналитической химии. В двух книгах под ред. Ю.А.Золотова. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высшая школа, 2004, с.40.
- 6.ГОСТ 8.315-97. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
- 7.В.В.Мокрушин, П.Г.Бережко. Обобщенная проводимость порошковых гетерогенных систем и теория перколяции // Доклады академии наук. 1999. Том 368, №4, с.470-473.

ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ В ВОДЕ KCl- НА ДОЛГОВЕЧНОСТИ СТАЛИ МАРКИ 08X18H10T В УСЛОВИЯХ УСТАЛОСТИ И КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ

Чжоу Пэнчао

Россия, Национальный исследовательский университет «МЭИ»(Московский энергетический институт), dtzhoupengchao@mail.ru

В атомных электростанциях(АЭС) с легководными реакторами типа ВВЭР важнейшим элементом первого контура реакторной установки (РУ) является парогенератор (ПГ). С целью повышения надежности ПГ, а также увеличения срока службы ПГ в процессе производства и эксплуатации ПГ был внесен ряд изменений и усовершенствований. Металл элементов оборудования атомных электростанций работает в тяжелых условиях одновременного воздействия высоких температур, коррозионно-активных сред, высоких стационарных и периодически изменяющихся механических нагрузок. Причем эти факторы могут действовать в самых неблагоприятных сочетаниях. Такое совместное действие понижает долговечность и предел выносливости материала. Это приводит к значительно более быстрому разрушению металла, чем при действии каждого фактора в отдельности. Неучет негативного воздействия коррозионных сред на металл при проектировании конструкций может привести к преждевременному выходу их из строя [1]. Одна из проблем при эксплуатации атомных электростанций- это повреждение элементов ПГ, в том числе, трубного пучка. В качестве теплообменной поверхности, труб из нержавеющей стали аустенитного класса 08X18H10T. В данной работе рассматривается влияние коэффициента концентрирования хлорид-ионов в воде K_{Cl^-} на наработки до отказа трубного пучка при кипении в отложениях на теплообменной трубке. При расчетах оценки долговечности элементов аустенитной хромоникелевой стали(АХНС) по условиям коррозии под напряжением, можно использовать $K_{Cl^-}=5-20$, что было ранее обосновано[2]. Долговечность детали из АХНС, согласно модели, зависит: от концентрации хлор-иона C_{Cl^-} , от концентрации кислорода Co_2 , от рабочей температуры металла T , от толщины детали L , от величины механических напряжений σ и плотности дислокаций в металле ρ . Плотность дислокаций, в свою очередь, определяется уровнем механических напряжений, поэтому в итоге τ зависит от пяти первых факторов. Долговечности τ стали марки 08X18H10T –конструкционного сплава трубных пучков ПГВ – в условиях хлоридо-кислородного растрескивания(ХКР) определяется из системы уравнений: [3] $\tau_E = 0.707 \cdot \sigma - 0.01796 \cdot \sqrt{\rho}$; (1) $\tau_\rho = 0.3593 \cdot \sqrt{\rho}$; (2)

$$K = \ln\left(\exp\left(\frac{157.48 - 7.243 \cdot \tau_E}{T}\right) + \exp\left(\frac{157.48 - 7.24 \cdot (\tau_\rho + \sigma)}{T}\right)\right) - 17.79$$

$$\tau = \exp(\ln L + K - 1.5 \cdot \ln(C_{Cl^-} \times K_{Cl^-}) - 0.5 \cdot \ln(C_{O_2}))$$

Где σ - действующее касательное напряжение, Н/м²; ρ - плотность дислокаций в металле, 1/см²; K - промежуточная величина, являющаяся функцией от σ, ρ, T . τ_E -эффективное касательное напряжение, Н/м²; τ_ρ -напряжение, вызываемое скоплением дислокаций, Н/м²; L - толщина образца, мм; Co_2 -концентрация кислорода, мг/кг; C_{Cl^-} -концентрация хлорид-иона, мг/кг; K_{Cl^-} -коэффициента концентрирования хлорид-ионов, τ –Долговечности, час.

Ниже представлены изменение коэффициента концентрирования хлорид-ионов K_{Cl^-} в воде в заданом интеграле концентрации хлорид-ионов C_{Cl^-} . Оценка времени наработки до первого отказа. В заключение отметим, что чем больше коэффициент концентрирования хлорид-ионов K_{Cl^-} в воде, тем меньшее время до образования сквозного разрушения. Например при $L = 0.35 \text{ mm}$; $\sigma = 2 \times 10^8 \text{ Н/м}^2$; $\rho = 6 \times 10^9 \text{ 1/см}^2$; $T = 523 \text{ K}$; $Co_2 = 0.1 \text{ мг/кг}$; $C_{Cl^-} = 0.1 \text{ мг/кг}$; по приведенным результатам $K_{Cl^-} = 5$, $\tau = 121087$ час; а $K_{Cl^-} = 20$, $\tau = 15136$ час. Это значит при увеличении K_{Cl^-} на 4 раза, время до отказа уменьшается примерно 8 раз.

Таблица 1.
Время до образования сквозного разрушения
($L=0.35\text{mm}$; $\sigma=2 \times 10^8 \text{ Н/м}^2$; $\rho=6 \times 10^9 \text{ 1/см}^2$)

T, °K	C _{O2} , мг/кг	C _{Cl} , мг/кг	K _{Cl}			
			1	5	10	20
523	0.1	0.05	3829122	342487	65912	42811
		0.06	2912912	260539	50141	32567
		0.07	2311570	206753	39790	25844
		0.08	1891992	169225	32567	21153
		0.09	1585588	141819	27293	17727
		0.1	1353799	121087	23303	15136
		0.2	478640	42811	8239	5351
		0.3	260539	23303	4485	2913
		0.4	169225	15136	2913	1892
		0.5	121087	10830	2084	1354
		0.6	92114	8239	1586	1030
		0.7	73098	6538	1258	817
		0.8	59830	5351	1030	817
		0.9	50141	4485	863	817
		1.0	42811	3829	737	817

Выражение благодарности. Выражаю благодарность своему научному руководителю доценту к.т.н. Иванову С.О. за руководство работы и постоянную поддержку.

Список литературы:

1. Мурзаханов Г.Х., Шипков А.А. Математические модели коррозионно-механического разрушения материалов:

2. Учебное пособие по курсу «Прикладная механика разрушения». – М.: Изд-во МЭИ, 2003 г. – 72с. 2. Герасимов В.В. Коррозия реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1980г. – 256с. 3. Горбатов В.П. Локальная коррозия металла теплоэнергетического оборудования. М.: Энергоатомиздат. 1992г. – 270с.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА

Юницкий И.С.

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

Проведено рентгенодифракционное исследование порошков карбида титана, полученных методом плазмохимического синтеза. Средний размер частиц исследованных порошков составлял от 20 до 100 нм.

Экспериментальные данные (рентгенодифракционные спектры) получены на дифрактометре ДРОН-3 в Сг К α излучении (для исключения К β составляющей использовали ванадиевый фильтр). Напряжение на рентгеновской трубке составляло 25 кВ, ток 30 мА, регистрация спектров проведена как в непрерывном, так и в пошаговом режимах. Обработка экспериментальных данных проведена с использованием программных пакетов Powder (сглаживание спектра и удаление α_2 составляющей), Shadow (получение профильных характеристик дифракционных пиков). Для вычисления параметров кубических элементарных ячеек карбида титана применяли программу Celref. Микроструктурные характеристики (размер областей когерентного рассеяния и величин микродеформаций) определяли по методу Вильямсона - Холла по четырем дифракционными пикам: (111), (200), (220) и (311). Полученные результаты представлены в сводной таблице.

Установлено следующее:

- исследованные порошки карбида титана представляют собой однофазные препараты;
- судя по вычисленным параметрам кубических элементарных ячеек состав порошков близок к стехиометрическому TiC_{1.00};
- значения размеров областей когерентного рассеяния согласуются с установленными ранее методом газовой адсорбции средними размерами частиц карбида титана;

- величины микродеформаций для исследованных порошков незначительны.

Результаты исследования

Образец	Средний размер области когерентного рассеяния, нм	Средний размер частиц, установленный методом БЭТ, нм	Величина микродеформации, %	Параметр элементарной ячейки a , Å
216	180	58	0,02	4,238
29	92	37	0,01	4,238
2.7	60	35	-0,04	4,237
215	56	28	0,06	4,239

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработке материалов, предоставившим образцы для исследования, а также сотрудникам лаборатории кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. Шамраю В.Ф. и к.х.н. Сиротинкину В.П. за помощь в получении экспериментальных данных и их обработке.

РАЗМЕРНЫЕ ФАКТОРЫ В АНАЛИЗЕ КАЧЕСТВА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Юнчина О.Ю.

ФГУП «Российский Федеральный ядерный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (РФЯЦ-ВНИИЭФ), mcr@dep19.vniief.ru

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на характер протекания процессов СВС, а также на структуру и свойства продуктов синтеза, является однородность исходной шихты (см., например, [1]). В настоящей работе предложены подходы к оценке однородности порошковых композиций для СВС с помощью методов лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) и рентгеновского спектрального микроанализа (РСМ анализа), позволяющих получать и анализировать спектры с высоким уровнем локальности.

Использование метода ЛИЭС с лазерным источником возбуждения эмиссионных спектров позволяет оценивать однородность элементного состава композиции для СВС без определения содержания отдельных компонентов шихты. Для этого вводится параметр $\bar{X}$, представляющий собой отношение среднеарифметических значений интенсивностей спектральных линий $\bar{I}_{эл}$ какого-либо одного выбранного химического элемента из числа входящих в состав компонентов шихты, к интенсивности спектральных линий элемента сравнения $\bar{I}_{ср}$. Элементом сравнения, как правило, является элемент, массовая доля которого в рассматриваемой СВС композиции наибольшая, в данном случае Ti. При таком подходе однородность шихты можно оценивать по значению относительного среднеквадратичного отклонения $V_{относительных}$ интенсивностей спектральных линий выбранного элемента, в частности Al. Значения этого параметра для различных диаметров лазерного луча D и усреднённые по нескольким спектрам, полученным для различных аналитических проб, отобранных из разных мест объёмов хранения смесей, приведены на рис.1. В данном случае этот параметр представляет собой показатель макронеоднородности шихты [2].

Предлагаемый подход к определению однородности СВС композиций с применением РСМ и ЛИЭС анализа заключается в анализе зависимости содержания какого-либо компонента в шихте Ti+Al в зависимости от масштаба области возбуждения спектра. Такой анализ позволяет установить масштабные факторы однородности через численные значения определяемого из теории фракталов понятия «радиус корреляции» [3]. Данный фактор характеризует поведение свойств гетерогенных систем при изменении масштаба рассмотрения соответствует переходу от однородного поведения к фрактальному. На масштабах больших ξ_1 гетерогенные системы ведут себя как однородные, в том смысле, что их свойства не зависят от размера выборки, тогда как на масштабах меньших ξ_2 свойства системы сильно зависят не только от размера выборки, но и от ее координат. Между ξ_2 и ξ_1 , как правило, лежит область микрооднородного поведения, характеризующаяся слабой зависимостью от масштаба (см. рис.2). Данный методический подход реализован для анализа однородности СВС композиции Ti+Al и её влияния на свойства продуктов горения. При этом различие в однородности смесей с разным временем перемешивания проявляется

только на масштабах меньших 500 мкм, т.е. в области микронеоднородного поведения (см. также рис.1).

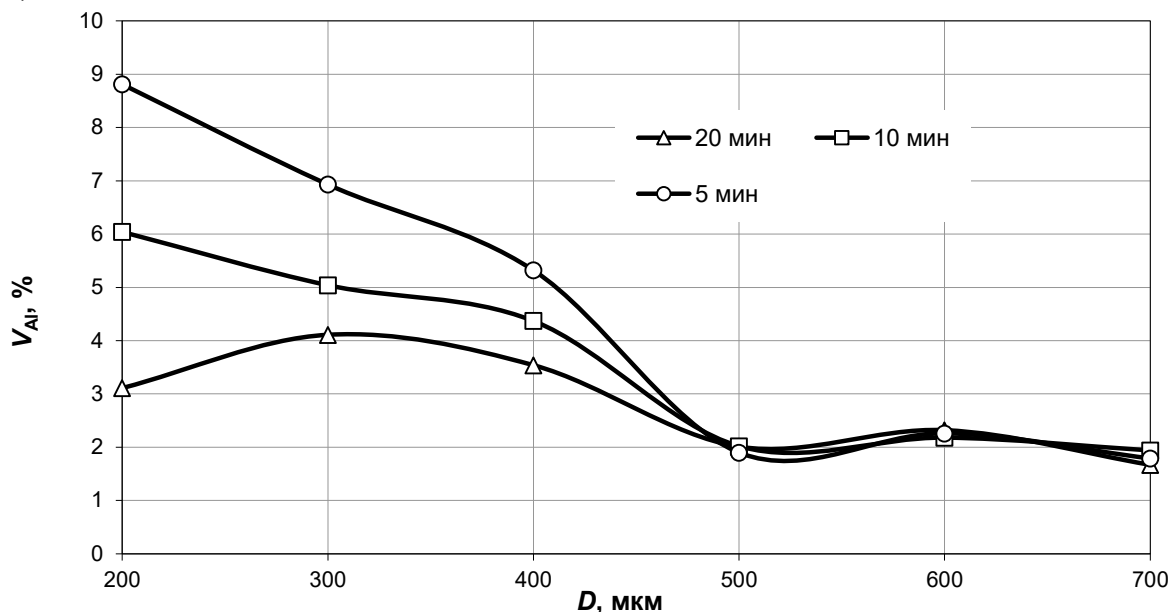


Рис.1. Изменение коэффициента вариации макронеоднородности порошковой смеси Ti-Al с увеличением диаметра лазерного пучка

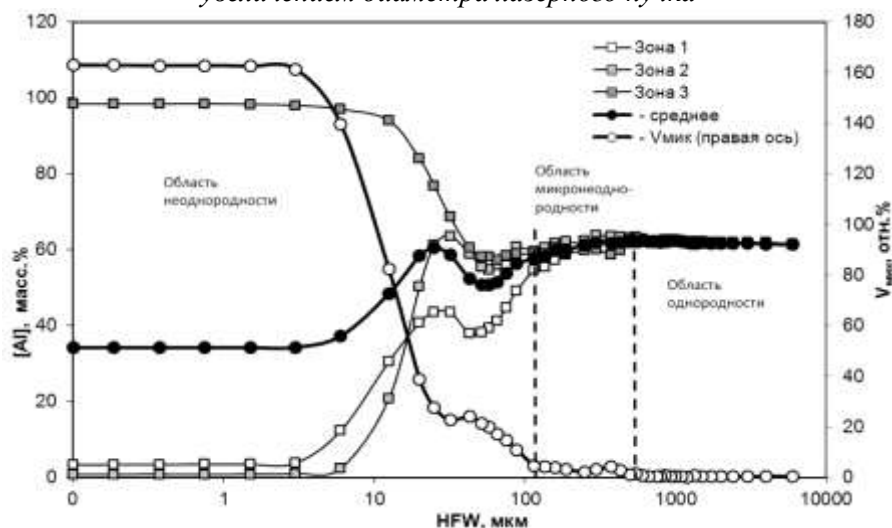


Рис. 2. Зависимость содержания компонента шихты от размера области возбуждения рентгеновского энергодисперсионного спектра

Сочетание указанных подходов к оценке однородности позволяет совместить преимущества ЛИЭС, как метода, характеризующего химический состав и его однородность в объёме материала, с преимуществами метода РСМ анализа, позволяющего с высокой степенью дискретизации и локальности оценивать однородность поверхностных и приповерхностных слоев шихты и выделить масштабные факторы однородности. Проведённые исследования легли в основу изобретения по заявке на патент № 2017102287 с приоритетом от 24.01.2017.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. В.В.Мокрушину и соисполнителям работы: к.т.н. А.Ю.Постникову, А.А.Потехину, к.х.н. П.Г.Бережко и И.А.Царевой.

Литература

А.Г.Мержанов. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. Черноголовка: Территория, 2003.

ГОСТ 8.315-97. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

И.М.Соколов. Успехи физических наук. Т.150, вып.2, 1986, с.233-237.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ (X-Pb, Bi, Cd, In) НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВА Al-5%Si-4%Cu

Яковлева А. О.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ»,
e-mail: annet881@list.ru

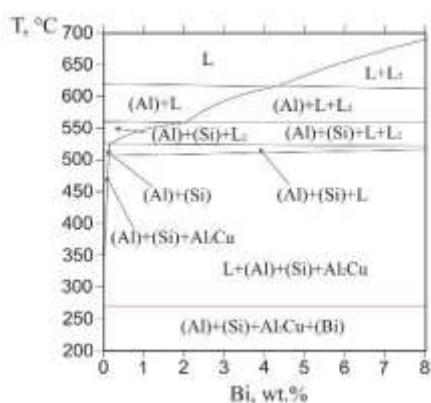
Перспективной сферой применения алюминиевых сплавов является их использование в качестве подшипниковых материалов для замены антифрикционных бронз, которые в настоящее время широко используются, в частности, в изделиях ж/д транспорта [1-3]. Известно, что антифрикционные сплавы должны обладать мягкой фазовой составляющей, которая играет роль твёрдой смазки и защищает основной материал от разрушения. Распространены подшипники из сплавов на основе меди (в частности, БрОЦС 4-4-17) и на основе алюминия (АО20-1, АОЗ-7, АО10С2), однако они являются дорогими. В работе [4] было показано, что механические, физические, трибологические свойства сплавов зависят от фазового состава и установлено, что наилучшим комплексом свойств обладает экономнолегированный сплав, содержащий около 5%Si, 4%Cu и 6%Sn. Поскольку многокомпонентные системы с другими легкоплавкими металлами изучены мало, то были сформулированы следующие цели: 1) на основе термодинамических расчетов построить фрагменты фазовых диаграмм систем Al-Si-Cu-X (где X-Pb, Bi, Cd, In); 2) изучить их влияние на структуру и упрочнение базового сплава Al-5%Si-4%Cu.

В работе для расчета фазового состава использовали программу Thermo-Calc (версия TCW5). Характерной особенностью политемических разрезов рассмотренных систем Al-Si-Cu-X, рассчитанных при 5%Si и 4%Cu, является наличие купола расслоения выше ликвидуса (рис.1). Во всех рассмотренных системах, протекает невариантное эвтектическое превращение $L \rightarrow (Al) + (Si) + Al_2Cu + (X)$, которое практически совпадает с температурой плавления легкоплавкого металла X. Из этого следует, что добавление малых количеств (до 1%) металлов X в базовый сплав увеличивает интервал кристаллизации. С помощью расчета были определены параметры превращений четырех компонентных сплавов. Из результатов расчета следует, что температура начала формирования кремниевой фазы в составе эвтектики (Al)+(Si) во всех сплавах примерно одинакова (558-559 °C). Температуры начала образования фазы Al_2Cu - (507-506 °C), а T_s близки к температурам плавления чистых компонентов X. Температурные интервалы расслоения жидкой фазы в рассматриваемых сплавах составляют: с Pb (78°C), Bi (22°C), Cd (21°C), In (8°C).

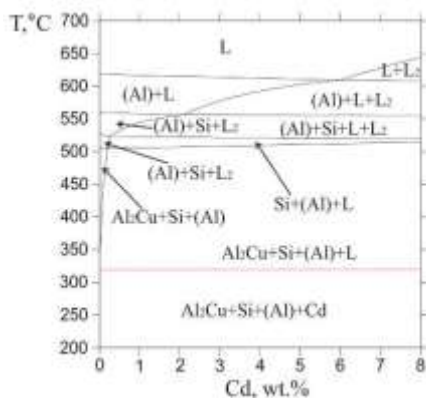
Для экспериментального изучения были выбраны и изготовлены 5 алюминиевых сплавов: базовый сплав с 5%Si и 4%Cu и 4 сплава с добавками около 1% легкоплавких металлов (Pb, Bi, Cd, In).

Структурной составляющей всех сплавов является алюминиевый твердый раствор (Al), по границам которого располагаются частицы кремния, частицы Al_2Cu из тройной эвтектики $Al_2Cu + (Al) + (Si)$ разветвленной формы. По границам первичных кристаллов алюминия располагается фаза компонента X округлой формы (в зависимости от сплава). После термической обработки (500 °C, 3 ч, закалка в воду) структура сплавов значительно меняется. В процессе нагрева легкоплавкие включения приобретают глобулярную форму, а их растворимость в (Al) и в фазах (Si) и Al_2Cu практически отсутствует. В результате отжига количество включений фазы Al_2Cu существенно меньше, чем в литом состоянии, что связано с их частичным растворением в (Al).

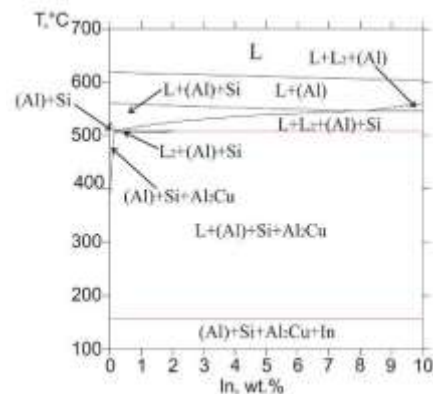
Для подшипниковых сплавов особое значение имеет твердость при повышенных температурах, а режим трения образцов без смазки сопровождается достаточно быстрым нагревом испытуемой пары. В данной работе проводили анализ твердости экспериментальных сплавов в зависимости от режима термической обработки. Твердость в состоянии T4 (500°C, 3 ч, закалка в воду) всех сплавов выше твердости марочного антифрикционного сплава типа АО20-1. Максимальные значения достигаются после старения (T6: 180°C, 3 ч) у всех сплавов, кроме базового (рис.2). Добавка Cd приводит к наибольшему приросту твердости, что можно объяснить наибольшей растворимостью этого элемента в (Al) при температуре закали.



а)



б)



в)

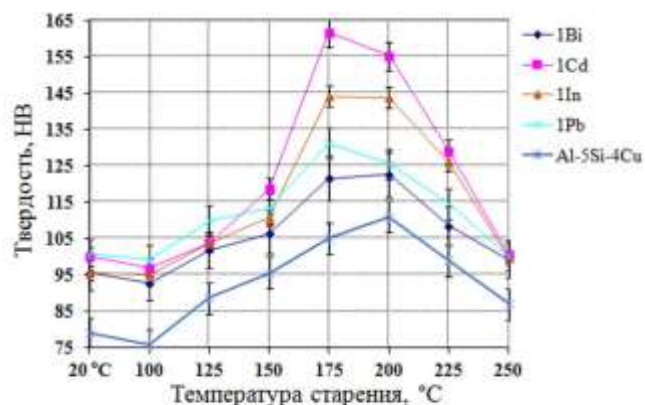
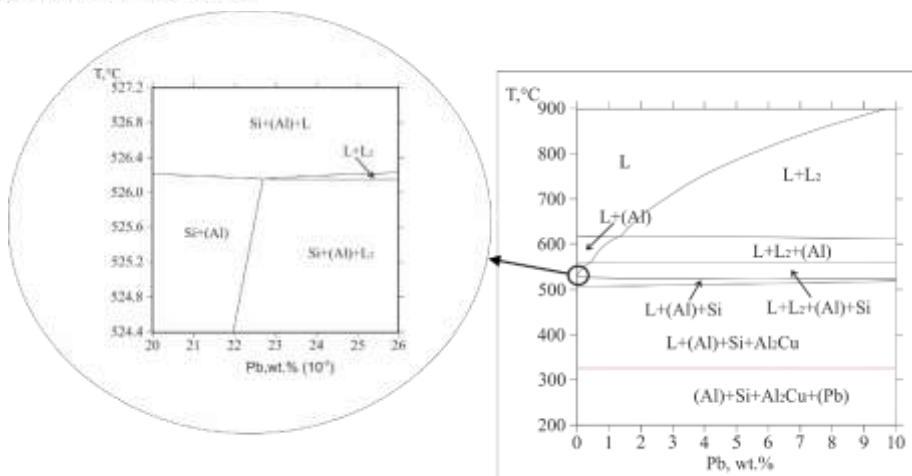


Рис.2. Влияние термической обработки на твердость экспериментальных сплавов

Сплав	Твердость, НВ*	УЭП, МСм/м*	Теплопроводность, Вт/(м·К)
1%Bi	121	20.7	140.2
1%Cd	161	20.5	139.1
1%In	144	20.4	138.5
1%Pb	131	20.1	136.8
Al-5%Si-4%Cu	105	23.1	153.7

Таб.1. Физические свойства экспериментальных сплавов



г)

Рис.1. Политермические сечения Al-Si-Cu-Bi (а), Al-Si-Cu-Cd (б), Al-Si-Cu-In (в) и Al-Si-Cu-Pb (г) при 4%Cu и 5%Si

В данной работе также изучалось влияние термической обработки на величину удельной электрической проводимости и теплопроводность. Теплопроводность является важной характеристикой для подшипниковых сплавов, так как она обеспечивает интенсивный теплоотвод от поверхностей трения. Поскольку существует сильная корреляционная связь между

теплопроводностью и удельной электропроводностью (УЭП). Из экспериментальных данных (табл.1) следует, что, несмотря на то, что электропроводность Al меньше, чем у Cu, у всех экспериментальных сплавов (в состоянии T6) она выше, например, чем у BrO4Ц4C17.

Работа проведена при поддержке гранта РНФ 14-19-01033 (эксперимент), а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ РФ НШ-9899.2016.8 (расчет).

Автор выражает благодарность проф. кафедры ОМД НИТУ «МИСиС» Белову Н.А., доц. Базловой Т.А. и инженеру Шкалею И.В. кафедры ЛТиХОМ.

Список литературы:

Н.А.Белов, Е.И. Гершман, И.С. Гершман, И.Г. Горячева и др. Алюминиевые сплавы антифрикционного назначения. М.: Изд. Дом МИСиС, 2016, 222 с.

Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. М.: Интермет Инжиниринг, 2004, 337 с.

ГОСТ 14113-78 Сплавы алюминиевые антифрикционные. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999, 4 с.

N.A. Belov, T.K. Akopyan, I.S. Gershman, O.O. Stolyarova, A.O. Yakovleva Effect of Si and Cu additions on the phase composition, microstructure and properties of Al-Sn alloys. Journal of Alloys and Compounds (2016)

Секция 3

**«Функциональные керамические и
композиционные наноматериалы»**

СЕГНЕТОМЯГКАЯ КЕРАМИКА В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ: ОСОБЕННОСТИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Андрюшин К.П.

Россия, Научно - исследовательский институт физики Южного федерального университета
futur6@mail.ru

В последние годы предпринимаются активные попытки разработать новые сегнетомягкие (СМ) материалы с высокими значениями диэлектрической проницаемости и показателей пьезоэлектрической активности на основе модифицированных щелочноземельными элементами многокомпонентных систем с участием сегнетоэлектриков - релаксоров, перспективных для применений в низкочастотной приёмной аппаратуре (гидрофонах, микрофонах, сеймоприёмниках), а также в прецизионных перемещающих устройствах [1-2].

Объектами исследования выступили образцы твёрдых растворов (ТР) многокомпонентной системы $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]O_3$, где $\alpha_1=0.02\div0.06$, $\Delta\alpha_1=0.02$, $\alpha_2=0.0073\div0.045$, $x=0.395\div0.42$, $y=0.412\div0.437$. ТР получены по обычной керамической технологии, включающей двухстадийный синтез с последующим спеканием без приложения давления ($T_{\text{синт.1}}=1140\text{K}$, $\tau=5$ ч.; $T_{\text{синт.2}}=1160\text{K}$, $\tau=5$ ч.; $T_{\text{спек.}}=1570\text{K}$).

Исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических характеристик в интервале температур 298-475K проводили методом резонанса- антирезонанса в соответствии с ОСТ 11 0444- 87 (определялись $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ -относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов, $\text{tg}\delta$ - тангенс угла диэлектрических потерь, K_p - коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, $|d_{31}|$ - пьезомодуль, $|g_{31}|$ - пьезоэлектрический коэффициент (пьезочувствительность), Q_m - механическая добротность, Y_{11}^E -модуль Юнга, V_{11}^E - скорость звука) с помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4980A. Значения частот резонанса и антирезонанса вычисляли с помощью специально разработанного программного обеспечения на базе библиотеки алгоритмов ALGLIB с использованием моделирования методом эквивалентных схем. Высокотемпературные диэлектрические спектры (зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ при разных частотах (f) переменного измерительного электрического поля) исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ с использованием прецизионных LCR- метров Agilent 4980A. Измерения проводили в интервале температур (300...1000)K (на прямом ходе (нагрев) и обратном ходе (охлаждение)) и в частотном диапазоне (20...10⁶) Hz.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических, и сегнетоэластических характеристик ТР изученных составов. Как видно из рис. 1. для всех составов характерно их линейное поведение вплоть до момента фазового перехода, в точке которого происходит скачкообразное изменение исследованных характеристик, вызванное полной деполяризацией образцов. Полученные данные свидетельствуют о том, что изученные ТР обладают достаточно хорошей стабильностью пьезоэлектрических параметров при $T=(300\div550)\text{K}$ для $\alpha_1=0.02\div0.04$ и $T=(300\div470)\text{K}$ для $\alpha_1=0.06$.

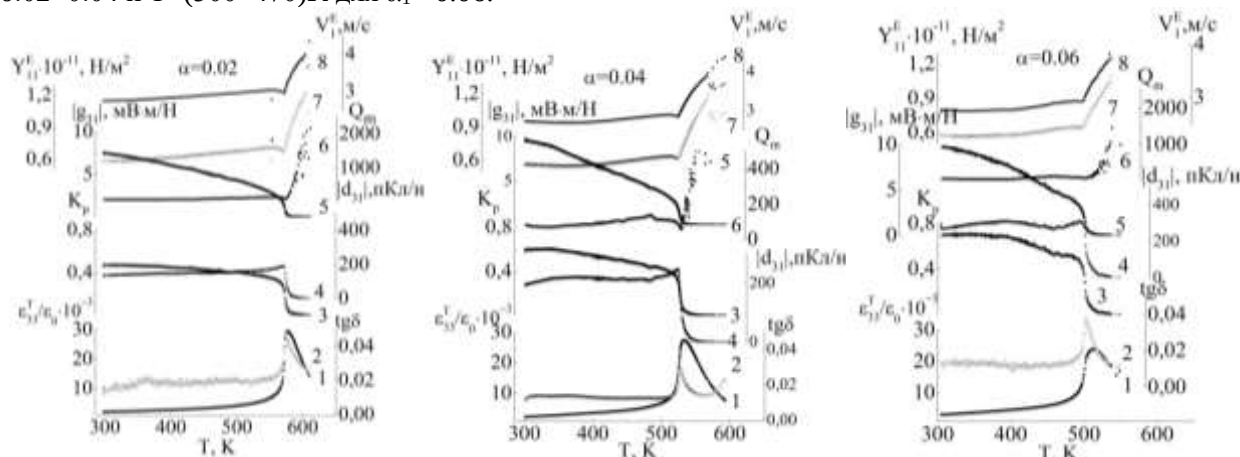


Рис. 1. Зависимости электрофизических параметров пьезокерамических материалов изученных составов от температуры (1- $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, 2- $\text{tg}\delta$, 3- K_p , 4- $|d_{31}|$, 5- $|g_{31}|$, 6 - Q_m , 7- Y_{11}^E , 8- V_{11}^E).

На рис. 2 представлены диэлектрические спектры изученных ТР. Видно, что при $\alpha_1=0.02$ зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при разных f от температуры имеют λ -образный вид (прямой ход) с четкими максимумами, не размывающимися и не меняющими своего положения при увеличении f ; максимумы $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ высокие (~ 27000); дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует слева от точки Кюри (T_c) и появляется в момент сегнето (СЭ) - параэлектрического перехода, сохраняясь и справа от него в узком температурном диапазоне (590 ÷ 620)К. На обратных ходах картины аналогичны, но видно, что $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ увеличивается до ~ 38000 . При $\alpha_1=0.04$ зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры (прямой ход) подобны наблюдаемым в ТР с $\alpha_1=0.02$, но с небольшими отличиями, связанными с появлением слабой дисперсии в интервале (300÷530)К, отсутствием ее справа от T_c , достижением значительно более высокого максимума $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ (~ 33000). На обратном ходе картина, в целом, повторяется, но в низкотемпературном диапазоне (300÷540)К дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует. Все вышесказанное позволяет отнести данные ТР к классическим сегнетоэлектрикам (СЭ). При $\alpha_1=0.06$ происходит размытие ФП (прямые хода) со сдвигом $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ в область более высоких температур при увеличении f измерительного поля и резкое ее снижение (~ 18000) по сравнению с $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ ТР с $\alpha_1=0.02$ и 0.04; дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует в интервале (300÷360)К и появляется при температуре (360÷420)К. На обратных ходах картина аналогична, но видно, что дисперсия присутствует во всей СЭ области. Вышесказанное позволяет отнести ТР с $\alpha_1=0.06$ к СЭ- релаксорам и рассматривать их в качестве перспективных основ материалов для прецизионных перемещающих устройств. Обращает на себя внимание факт появления аномалии $\varepsilon/\varepsilon_0$ в области высоких температур ($\sim 670\div 770$)К: стремительный рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ при ~ 670 К на низких f (25, 60, 100)Hz без формирования максимума и с его образованием на более высоких частотах ((60, 100)Hz) ($\alpha_1=0.02$). В ТР с $\alpha_1=0.04, 0.06$ при $T\sim 770$ К видно только начало этих процессов. Наблюдаемое связывается с изменением валентного состояния ионов титана $Ti^{4+}\rightarrow Ti^{3+}$ и $Nb^{5+}\rightarrow Nb^{4+}$ [3, 4], сопровождающимся образованием кислородных вакансий, других нарушений структуры и, как следствие, развитием процессов Максвелл - Вагнеровской релаксации.

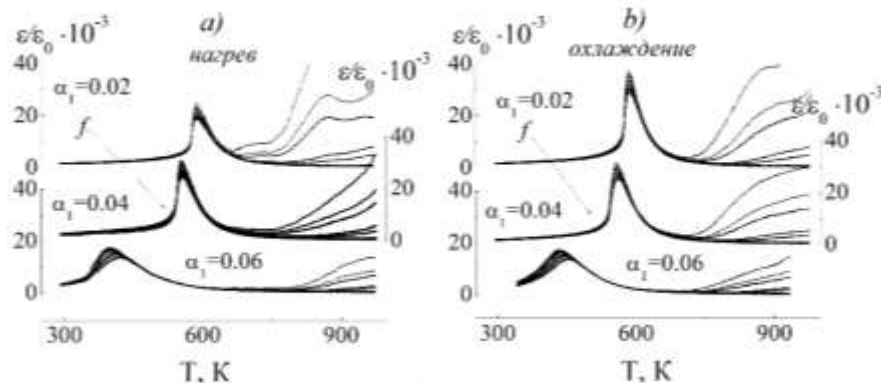


Рис. 2. Диэлектрические спектры изученных составов от температуры.

Полученный спектр пьезоэлектрических характеристик позволяет в пределах одной многоэлементной композиции разнообразить ассортимент возможных технических применений разработанных сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36), стипендии Президента РФ №СП-3197.2016.3 и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

Reznichenko L.A., Alyoshin V.A., Shilkina L.A., Talanov M.V., Dudkina S.I. //Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 15089-15095.

Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Гринева Л.Д., Девликанова Р.У., Дудкина С.И., Гавриляченко С.В., Дергунова Н.В., Клевцов А.Н. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов н/Д.: Изд-во АО "Книга". 1994. – 31 с.

О ЦИКЛИЧНОСТИ ИЗМЕНЕНИЙ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЧАСТОТНО – СЕЛЕКТИВНЫХ УСТРОЙСТВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР (298-475)К

Андрюшина И.Н.

*Россия, Научно - исследовательский институт физики Южного федерального университета
 futur6@mail.ru*

Частотно – селективные устройства являются важными элементами современных радиотехнических систем, поскольку они широко используются в системах связи, в фазированных антенных решётках радиолакационных станций, а также в различной измерительной и специальной радиоаппаратуре. Принимая во внимание, что многие устройства могут быть выполнены из сегнетопьезоэлектрических материалов, насущной становится проблема стабилизации их характеристик при внешних воздействиях, из которых особо выделяется температурная стабильность электрофизических параметров в рабочем интервале температур.

В качестве объектов исследования выступили материалы ПКР-13 (1), ПКР-80 (2), разработанные в НИИ физики ЮФУ [1]. Основы изучаемых материалов - твёрдые растворы (ТР) на базе системы $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (ЦТС), отличающиеся соотношением компонентов и добавлением в ТР (2) SiO_2 .

Исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических характеристик в интервале температур 298-475К проводили методом резонанса- антирезонанса в соответствии с ОСТ 11 0444- 87 (определялись $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ -относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов, $\text{tg}\delta$ - тангенс угла диэлектрических потерь, K_p - коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, $|d_{31}|$ - пьезомодуль, $|g_{31}|$ - пьезоэлектрический коэффициент (пьезочувствительность), Q_m - механическая добротность, Y_{11}^E -модуль Юнга, V_{11}^E - скорость звука) с помощью прецизионного LCR-метрова Agilent 4980A. Значения частот резонанса и антирезонанса вычисляли с помощью специально разработанного программного обеспечения на базе библиотеки алгоритмов ALGLIB с использованием моделирования методом эквивалентных схем.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических, и сегнетоэластических характеристик ТР изученных составов ПКР-13 (1) и ПКР-80 (2). Как видно из рис., для обоих материалов характерна цикличность некоторых (3-6) электрофизических характеристик в диапазоне (298-350)К. Дальнейшее повышение температуры (>350)К приводит к стабилизации исследованных параметров.

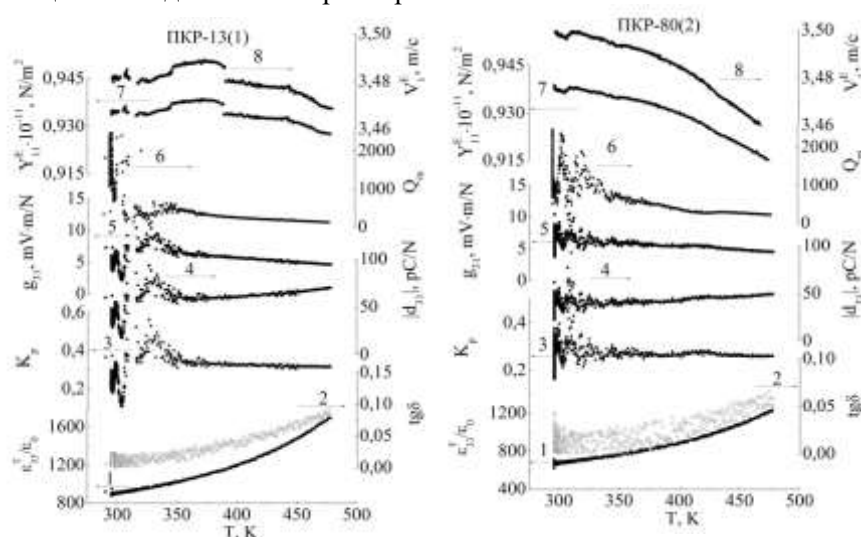


Рис. 1. Зависимости электрофизических параметров пьезокерамических материалов изученных составов ПКР-13 (1) и ПКР- 80 (2) от температуры (1- $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, 2- $\text{tg}\delta$, 3- K_p , 4- $|d_{31}|$, 5- $|g_{31}|$, 6 - Q_m , 7- Y_{11}^E , 8- V_{11}^E).

Наблюдаемая цикличность изменений электрофизических характеристик, вызванных процессами дегидратации керамики, может быть признаком либо ступенчатого отщепления химически связанной воды, либо, что более вероятно, неоднородности её пространственного распределения по объёму керамики: локализации и перемещению по системе каналов, образованной микротрещинами и межзеренными прослойками.

В условиях хранения в воздушной среде практически все оксидные соединения в той или иной степени гидратированы, при этом наиболее активной гидратации с образованием относительно устойчивых кристаллогидратов подвержены сильные электролиты (соли, щелочи, сильные кислоты) [2]. Для твердых тел с ионно-ковалентным строением, к которым можно отнести подавляющую часть соединений и твердых растворов семейства перовскита, характерно образование непрочных гетерогенных структур типа ядро-оболочка, в которых адсорбированная вода оказывает влияние, прежде всего, на характер межзеренных границ и, посредством этого, на электропроводность и механические свойства объемных фаз [3-5]. Указанные эффекты особо активно проявляются в температурной области, предшествующей температуре кипения воды, так как выпаривание влаги неизбежно приводит к разрушению вышеупомянутых структур [5, 6].

Таким образом, очевидно, что важнейшим фактором, определяющим степень влияния захваченной керамиками воды на макроскопические свойства, является термодинамическая предыстория объектов, которая, во-многом, и определяет как характер поверхности зерен, так и состав включений, образующих межзеренные прослойки [7, 8]. Так, трудности при получении ниобатов щелочных металлов неразрывно связаны с их гидролизом в процессе синтеза, приводящим к образованию легкоплавких, легколетучих щелочных сред, в частности, гидроксидов щелочных металлов. Кроме явных вредных последствий этого: высокой пористости керамик из-за летучести плавней, низкой плотности, взаимодействия с керамическими подложками (алундовыми, цирконатными и другими), неоднородности (расслоение) керамик по высоте образца [9, 10], - очевидно участие этих соединений в образовании гигроскопичных межкристаллитных границ. Это и определяет как их повышенную электропроводность, так и высокую чувствительность электрофизических свойств (за счет обратимой поверхностной гидратации) к тепловым воздействиям в области $\leq 373\text{K}$ [7, 8].

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36), стипендии Президента РФ №СП-3197.2016.3 и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

Автор благодарит д.ф.-м.н. Вербенко И.А. за научные консультации по теме исследований.

Литература

- [1]. А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.Д. Гринёва, Р.У. Девликанова, С.И. Дудкина, С.В. Гавриляченко, Н.В. Дергунова, А.Н. Клевцов. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Изд-во АО «Книга», Ростов-на-Дону. (1994). 30с.
- [2]. Т.С. Минакова. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Изд-во Томского университета, Томск. 284 (2007).
- [3]. И.А. Екимова, Т.С. Минакова. Теплоты адсорбции паров воды на образцах оксида магния. Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции», Иваново. 57 (2003).
- [4]. И.А. Екимова, Т.С. Минакова. Адсорбционные исследования паров воды на оксидах и фторидах щелочноземельных металлов и магния. Вестник ТГАСУ. Томск. № 2. 263 (2013).
- [5]. В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. Наука, М. (1978). 256с.
- [6]. С. Бринаур. Адсорбция газов и паров. Т.1. Физическая адсорбция. Высш. шк., М. (1979). 409с.
- [7]. И.А. Вербенко. Автореферат дисс. д.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. НИИ физики ЮФУ. (2016). 50 с.
- [8]. Х.А. Садыков, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, С.И. Дудкина, Г.М. Константинов, Е.Ю. Гаврилова. Фазы, микроструктура, диэлектрические и пьезоэлектрические

свойства твердых растворов системы $\text{NaNbO}_3 - \text{CuNb}_2\text{O}_6$, приготовленных из Nb_2O_5 различных квалификаций. Сб-к трудов Второго Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2013»). г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе. В.2. 2. 164 (2013).

[9]. И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко Особенности экологически чистой технологии изготовления бессвинцовой сегнетокерамики на основе ниобатов щелочных металлов. Экология промышленного производства. №3. 22 (2008).

[10]. И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, К.П. Андрюшин. Получение и диэлектрические свойства бессвинцовых керамик состава $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$. Неорганические материалы. 45. № 6. 762 (2009).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СИЛИЦИРОВАНИЕ КАРБИДОВ TaC И $(\text{Ti,Ta})\text{C}$ ГАЗОМ SiO

Беляев И.М.

*Россия, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
987ilya@gmail.com*

Карбиды переходных металлов IVB-VB групп характеризуются высокими температурами плавления и поэтому представляют интерес при создании жаропрочной керамики. Тугоплавкость, износостойкость, высокая твердость и высокие прочностные характеристики позволяют рассматривать эти карбиды в качестве материалов для применения в экстремальных и жестких условиях эксплуатации. Получение высокоплотной керамики из порошков карбидов переходных металлов IVB-VB групп достигается за счет их спекания только при очень высоких температурах и давлениях. Известно, что применение спекающих добавок (например, TaSi_2 , MoSi_2 , Si, SiC) до некоторой степени улучшает процесс спекания. Мы в своей работе предлагаем предварительно проводить химическую модификацию порошков карбидов переходных металлов путем их силицирования газом SiO.

В данной работе исследованы особенности высокотемпературного силицирования порошков TaC и твердого раствора (Ti,Ta)C в газовой атмосфере SiO. Силицирование проводили в многосекционном реакторе, собранном из корундовых тиглей. Реакционным источником газа SiO являлась эквимольная смесь порошков Si и SiO_2 . Термообработку проводили в вакуумной электропечи при температуре 1400°C в течение 1 часа при постоянной откачке газов. Установлено, что в результате силицирования порошков TaC на поверхности его частиц формируются силициды тантала Ta_5Si_3 и TaSi_2 . Силицирование твердого раствора (Ti,Ta)C приводит к образованию фазы Ti_3SiC_2 . Химически модифицированные порошки с различным содержанием силицидных фаз подвергали горячему прессованию под давлением 25 МПа при температуре 1700°C в течение 1 часа. Проведен анализ полученных данных по уплотнению и спеканию силицированных образцов.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. П.В. Истомину, к.х.н. Е.И. Истоминой, к.т.н. А.В. Надуткину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН (проект № 15-6-3-42) с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

Болдырев Н.А.

*Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета.
nboldyrev@sfedu.ru*

В настоящее время особое внимание уделяется поиску и созданию новых композиционных материалов различного назначения. Мультиферроики (вещества, сочетающие электрическое и магнитное упорядочения в широком диапазоне температур) считаются наиболее перспективными объектами в этой области. Феррит висмута, BiFeO_3 , (BFO) – один из самых изученных

представителей данного класса материалов [1]. Однако, широкому его применению препятствует критическая зависимость его фазового состава и характеристик от условий получения, высокая электропроводность и, как следствие, невозможность создания поляризованного состояния. Эти недостатки можно устранить путем создания твердых растворов (ТР) на основе BFO, а также их модифицированием. Данная работа посвящена изучению структуры и свойств чистых и модифицированных оксидом марганца (IV) ТР бинарной системы $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$, в которой в качестве второго компонента выступил PbTiO_3 – высокотемпературный сегнетоэлектрик со структурой типа перовскита, являющийся основным компонентом ряда промышленно используемых сегнетопьезоэлектрических материалов. Учитывая перспективность ТР данной системы для практического применения, продолжение ее изучения является актуальным, что и стало предметом настоящего исследования.

ТР бинарной системы $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.50$, $\Delta x = 0.10$, $0.25 \leq x \leq 0.35$, $\Delta x = 0.05$ (чистые и модифицированные сверхстехиометрически 0,5 масс. % MnO_2)) изготовлены методом твердофазных реакций обжигом в две стадии с промежуточным помолотом и последующим спеканием.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3. Исследование зёрненного строения объектов проводили с помощью лазерного сканирующего 3D микроскопа KEYENCE VK-9700. Температурные зависимости относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i \varepsilon''/\varepsilon_0$ ($\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ – действительная и мнимая части $\varepsilon^*/\varepsilon_0$, соответственно; ε_0 – электрическая постоянная) при $T = (300 \div 1000)$ К в диапазоне частот $f = (10^2 \div 10^6)$ Гц получали с помощью анализатора импеданса Wayne Kerr 6500.

Рентгенофазовый анализ показал, что составы с малым x содержат небольшое количество соединений $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, относительные интенсивности линий которых не превышают 5%. Следы примесных фаз видны и на рентгенограммах ТР с $x=0.10$ и $x=0.20$, а ТР с $0.30 \leq x \leq 0.50$ представляют собой чистую фазу типа перовскита. Анализ рентгенограмм немодифицированных ТР показал, что при увеличении x происходит фазовый переход (ФП) из ромбоэдрической (Рэ) фазы, соответствующей чистому BiFeO_3 , в тетрагональную (Т), причем область сосуществования обеих фаз расположена в интервале $0.20 < x < 0.50$.

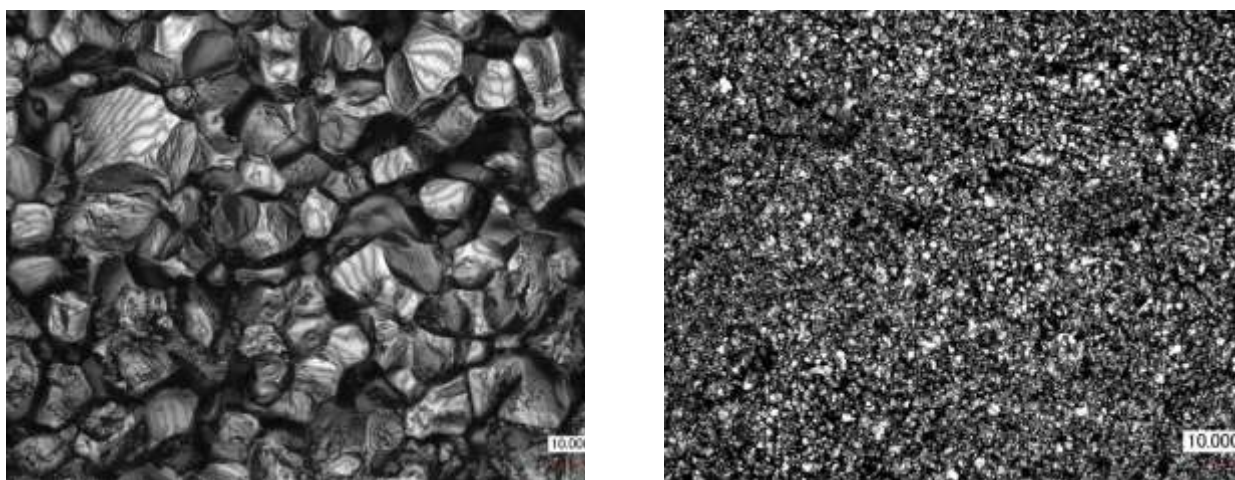


Рис.1. Снимки микроструктуры ТР $0.90\text{BiFeO}_3\text{-}0.10\text{PbTiO}_3$ (слева) и $0.50\text{BiFeO}_3\text{-}0.50\text{PbTiO}_3$ (справа)

На рис. 1 приведены снимки микроструктуры ТР $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.50$, $\Delta x = 0.10$). Как видно из рисунка, керамике с малым содержанием титаната свинца свойственна структура из крупных (до 25 мкм) кристаллитов, имеющих форму неправильных многогранников. Также для данных объектов характерно присутствие аморфизированных межкристаллитных прослоек (наблюдающихся также и в чистом феррите висмута). Их наличие связано, скорее всего, с возникновением при синтезе и спекании материала жидких фаз эвтектического происхождения [2]. При дальнейшем увеличении концентрации титаната свинца средний размер зерна сильно уменьшается, межкристаллитные прослойки исчезают, а структура становится более плотной. Исследование зависимости комплексной диэлектрической проницаемости от температуры показали, что у исследуемых ТР наблюдается тенденция к снижению температуры Кюри при увеличении концентрации второго компонента. Причиной наблюдаемых эффектов является, скорее всего, усиление композиционного беспорядка в А- и В- позициях ячейки перовскита исследуемых объектов,

особенности микроструктуры исследуемых ТР (усиление рыхлости с ростом x), а также сложное фазовое наполнение систем.

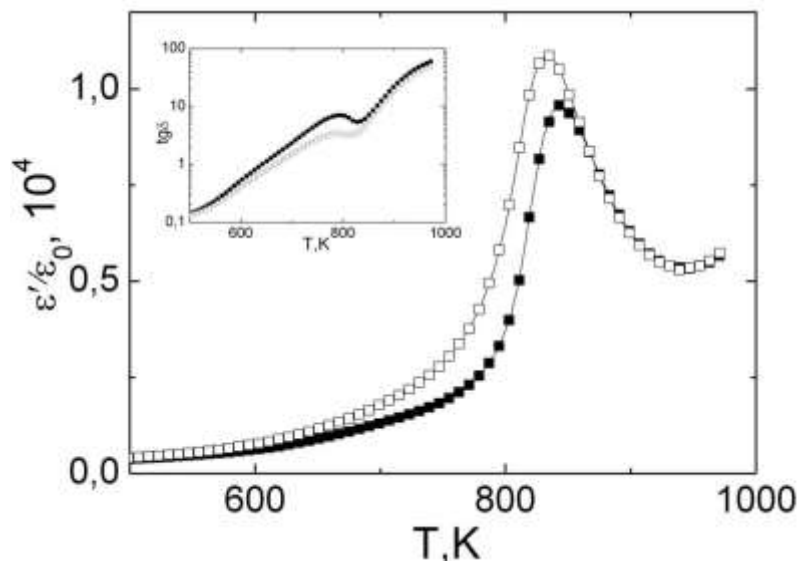


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ'/ϵ_0 и $\text{tg}\delta$ ТР $0,65\text{BiFeO}_3-0,35\text{PbTiO}_3$ на частоте 1 МГц (черные маркеры – чистый ТР, белые – модифицированный).

Также нами изучалось влияние модифицирования на диэлектрические макроотклики ТР на основе феррита висмута. На рис. 2 показаны температурные зависимости действительной части относительной комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры на частоте 1 МГц для составов $0,65\text{BiFeO}_3-0,35\text{PbTiO}_3$ (чистого и модифицированного сверхстехиометрически 0,5 масс. % MnO_2). Как видно из рисунка, введение модификатора незначительно уменьшило значения тангенса потерь и повлияло на положение точки Кюри на температурной оси. В работе обсуждается связь наблюдаемых явлений с фазовым составом и эффектами катионного замещения, имеющими место в модифицированных образцах.

Автор выражает благодарность сотрудникам Южного федерального д.ф.-м.н. Резниченко Л.А. и м.н.с. Глазунову Е.В. за помощь при синтезе образцов.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

Литература.

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182. №6. С. 593-620.

2. Pavlenko A.V., Boldyrev N.A., Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Konstantinov G.M., Shilkina L.A. // Inorganic Materials. 2014, V 50, I. 7, PP. 750 - 756

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ PErTN – С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАПСЮЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ДЕТОНАТОРА

Газенаур Н.В.

Россия, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», kriger@kemsu.ru

Современная технология добычи полезных ископаемых на шахтах Российской Федерации систематически приводит к взрывам, вызванным несанкционированным срабатыванием электродетонаторов. Для изменения сложившейся ситуации необходимо применять при взрывных работах надежные, безопасные, селективно чувствительные оптические детонаторы [1]. Для использования в качестве капсюля оптического детонатора штатного вторичного взрывчатого вещества, например PErTN, необходимо существенно повысить их чувствительность к лазерному импульсному воздействию, сохранив или увеличив энергетический порог по отношению к воздействию других физических и химических факторов. Основным направлением создания

капсюльных составов оптических детонаторов в настоящее время является сенсibilизация лабильной прозрачной матрицы светопоглощающими наночастицами металлов [2]. На первый план при оптимизации состава капсюля оптического детонатора выступает уменьшение критической плотности энергии возбуждения взрывного разложения, для чего требуется одновременно повысить эффективность поглощения наночастицы и показатель освещенности в образце. В композитах на основе PETN – с включением незначительной по массе (менее 0.1 %) наночастиц золота реализуется режим плазмонного поглощения вблизи длины волны 532 нм, которая соответствует второй гармонике неодимового лазера, наиболее мощного и доступного наносекундного лазера, выпускаемого серийно.

Цель настоящей работы - расчет оптических свойств нанокompозитов на основе прозрачной матрицы (PETN) и небольших добавок наночастиц золота, определение оптимальных размеров наночастиц золота, обеспечивающих минимальную плотность энергии инициирования. Оптические свойства сферических наночастиц металлов, вычислялись в рамках теории Ми по методике [3]. Расчет оптических свойств наночастиц проводили при значении комплексного показателя преломления золота $0.4524 - 2.4091i$ [4] и показателя преломления света PETN 1.54. В зависимости от радиуса наночастиц, коэффициент (в некоторых источниках середины прошлого века – фактор) эффективности поглощения света (Q_{abs}) увеличивается, достигает максимума 4.912 при радиусе 22.6 нм и далее значительно уменьшается. Такое значение коэффициента эффективности поглощения показывает, что для данного радиуса наночастиц сечение поглощения почти в 5 раз больше геометрического. Именно повышенные значения Q_{abs} определяют эффективность нагревания наночастиц в поле лазерного воздействия, что принципиально для оптимизации оптического детонатора [2]. Однако на значение критической плотности энергии существенное значение имеет коэффициент усиления освещенности в образце, отличие которого от единицы определяется процессами многократного рассеяния на наночастицах и отражения на границах образцов. Для этого рассчитана зависимость коэффициента эффективности и индикатриса рассеяния. Зависимости коэффициентов эффективности поглощения и рассеяния (Q_{sca}) существенно различаются: максимум на зависимости Q_{sca} от радиуса наночастиц выражен слабо и при радиусе более 40 нм значения Q_{sca} практически (в пределах 20 %) совпадают. Индикатриса рассеяния для радиусов более 50 нм существенно несферическая со значением среднего косинуса менее – 0.4. Эти особенности индикатрисы обеспечивают достаточно интенсивное увеличение освещенности в образце.

Для расчета пространственной освещенности дополним методику решения уравнений переноса излучения [5] расчетом зависимости показателя освещенности от расстояния до поверхности. При решении уравнения переноса излучения использовался метод сферических гармоник, в рамках которого освещенность ищется в виде суперпозиции сферических гармоник в каждой точке пространства. Методика решения уравнений переноса ранее сформулирована для композитов PETN - наночастицы кобальта [5]. Рассчитаны распределения коэффициента усиления освещенности нанокompозита PETN – наночастицы золота с массовой долей наночастиц 0.1 % для радиусов 25 нм, 75 нм и 120 нм на длине волны 532 нм. По мере увеличения радиуса наночастиц происходит увеличение показателя усиления освещенности на передней границе композита, который составляет 1.225, 1.860 и 1.943 соответственно. Эффективные показатели поглощения, учитывающие эффект многократного рассеяния составили 162.8, 36.3 и 19.1 см⁻¹. На зависимости коэффициента усиления освещенности от расстояния до поверхности наблюдается слабо выраженный максимум для наночастиц радиуса 94.2 нм с амплитудой 1.895. При увеличении толщины образца или массовой доли, показатель пропускания уменьшается, а поглощения – возрастает.

Предложено ввести действующий показатель эффективности поглощения, учитывающий произведение коэффициентов усиления освещенности и эффективности поглощения. Максимум этой зависимости определяется, в основном, процессами поглощения и составляет 5.259 при радиусе наночастиц золота 24.6 нм.

Исследованная зависимость оптических свойств композитов с включением наночастиц золота при различных радиусах наночастиц имеет особенность в виде выраженного максимума поглощающих свойств от радиуса наночастиц. Положение максимума зависит от показателя преломления матрицы. Для проверки этого синтезированы три суспензии наночастиц золота. Методом просвечивающей электронной микроскопии определены средние радиусы в распределениях: 6.1 ± 0.2 нм, 11.9 ± 0.3 нм и 31.1 ± 0.7 нм. Показано, что для первых двух образцов рассеянием света можно пренебречь, для наночастиц золота радиусом 30 нм многократное рассеяние увеличивает освещенность в образце. Из сравнения данных значений следует, что в коэффициент усиления освещенности возрастает вклад эффекта рассеяния при увеличении радиуса наночастиц за

счет роста альбеда однократного рассеяния. В результате увеличивается значение коэффициента эффективности освещенности на передней границе композита и уменьшается отношение эффективного показателя поглощения к показателю ослабления. Получены и исследованы спектры оптического поглощения суспензий. Расчет спектральных зависимостей показателя поглощения суспензий при табличных значениях комплексного показателя преломления золота показал существенное отклонение экспериментальных и расчетных данных в диапазоне 450-800 нм. Выполнено моделирование спектральных зависимостей поглощения суспензий в рамках теории Ми-Друде с учетом межзонного поглощения в виде дополнительного члена в мнимой части диэлектрической проницаемости Гауссова вида. Для количественного описания спектральных зависимостей в области плазмонной полосы поглощения наночастиц необходима корректировка параметров полосы межзонного поглощения помимо увеличения релаксационного параметра теории Друде. Из решения обратной задачи уточнены спектральные зависимости диэлектрической проницаемости золота в наноразмерном состоянии.

Следующим этапом работы являлся расчет кинетических зависимостей нагрева наночастиц золота радиусами от 10 до 120 нм в матрице с теплофизическими параметрами РЕТН импульсом второй гармоники неодимового лазера с длительностью на полувысоте 12 нс и плотностью энергии от 0 до 0.1 Дж/см² с учетом процессов плавления матрицы и наночастицы, а также коэффициента усиления освещенности на поверхности образца. Показано, что зависимость максимальной температуры нагрева от радиуса наночастицы золота имеет максимум, величина которого зависит от плотности энергии импульса. Время достижения максимальной температуры увеличивается для наночастиц большего радиуса. Оптимальный радиус наночастицы, для которого наблюдается максимальная температура разогрева слабо зависит от плотности энергии импульса. С учетом оптических свойств наночастиц и композита значение оптимального радиуса составило 28 нм в широком диапазоне плотностей энергии импульса. Для создания капсуля оптического детонатора на базе второй гармоники неодимового лазера необходимо использовать наночастицы радиусом порядка 30 нм. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Задание № 3.5363.2017/БЧ). Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Каленскому А.В.

Литература и источники

1. Александров Е.И., Ципилев В.П. К вопросу создания лазерных средств инициирования // Квантовая электроника. 1980. № 13. С. 79–86.
2. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Звеков А.А. и др. Модификация свойств взрывчатых материалов добавками нанодисперсных энергоемких металлических частиц //Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 183-192.
3. Каленский А.В., Звеков А.А., Никитин А.П. и др. Особенности плазмонного резонанса в наночастицах различных металлов // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 6. С. 1012-1021.
4. Ананьева М.В., Галкина Е.В., Газенаур Н.В. Программный комплекс для расчета оптических свойств наночастиц золота //Современные фундаментальные и прикладные исследования. 2016. № 4 (23). С. 32–38.
5. Звеков А.А., Каленский А.В., Адуев Б.П. и др. Расчет оптических свойств композитов пентаэритрит тетранитрат — наночастицы кобальта // ЖПС. 2015. Т. 82. № 2. С. 219-226.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ Загайнов И.В.

*Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
igorscience@gmail.com*

Диоксид церия, допированный оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, гадолиния ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$, $0,1 \leq x \leq 0,2$, GDC), известен как один из наиболее перспективных материалов для твердых электролитов, используемых в среднетемпературных (600-900°C) твердооксидных топливных элементах (СТ-ТОТЭ). Интерес разработчиков ТОТЭ к твердым растворам на основе диоксида церия, допированного оксидом гадолиния, обусловлен их высокой ионной проводимостью, низкой энергией активации и хорошей термодинамической стабильностью вплоть до температуры плавления (>2300°C), по сравнению с ранее предложенными электролитами, такими как YDC (диоксид церия, допированный оксидом иттрия), YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом

иттрия), YScDC (диоксид церия, допированный оксидами иттрия и скандия) и др. При этом установлено, что улучшить электропроводящие свойства GDC возможно несколькими способами, среди которых наиболее эффективным является изовалентное и/или гетеровалянтное допирование одним и более катионами металлов.

Изучено влияние состава исходных нанокристаллических порошков $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ ($x+y+z \leq 0,3$) и $Gd_xBi_{0,2-x}Ce_{0,8}O_2$ на электропроводность керамики, спеченной при температуре 1300°C и 1000°C на воздухе, соответственно. Фазовый состав и микроструктура образцов исследовали методами РФА и СЭМ, соответственно. Электропроводность материалов измеряли в области температур 400-1000°C на воздухе двумя способами: четырехзондовым методом на постоянном токе и методом импеданс-спектроскопии на переменном токе. Найдено, что максимальной проводимостью в исследованной серии образцов характеризуется $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$ ($\sigma_{900^\circ C} = 13 \cdot 10^{-2}$ См/см) или $Gd_{0,05}Bi_{0,15}Ce_{0,8}O_2$ ($\sigma_{600^\circ C} = 6 \cdot 10^{-3}$ См/см) являющиеся перспективным материалом для создания на их основе твердых электролитов, применяемых в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах.

Литература.

1. Zagaynov I.V., Konovalov A.A. Influence of acetylaceton on mesoporous structure and catalytic activity of ceria-based solid solution // Journal of Porous Materials, 2017, doi 10.1007/s10934-017-0365-6.

2. Zagaynov I.V., Fedorov S.V., Lyskov N.V., Kulbakin I.V., Antonova O.S. High-Temperature Electrical Conductivity of $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ Solid Solutions // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, v. 7, No. 5, p. 756–759.

3. Zagaynov I.V., Fedorov S.V., Konovalov A.A., Antonova O.S. Perspective ceria-based solid solutions $Gd_xBi_{0,2-x}Ce_{0,8}O_2$ // Materials Letters, 2017, doi 10.1016/j.matlet.2017.05.100.

Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории функциональной керамики ИМЕТ РАН.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $(1-x)NaNbO_3 - xCa_2Nb_2O_7$ ($0.00 < x \leq 1.00$)

Зубарев Я.Ю.

Россия, Ростов-на-Дону, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, yzubarev@sfsedu.ru

В обзорах [1,2] показана перспективность использования слоистых перовскитоподобных соединений (СПС) в качестве фотокатализаторов разложения воды под действием света с выделением водорода, выступающего в качестве альтернативного экологически чистого топлива. В представленной работе исследованы структура и электрофизические свойства твердых растворов (ТР) и СПС, образующихся в бинарной системе $(1-x)NaNbO_3 - xCa_2Nb_2O_7$ с $0.00 < x < 1.00$ (в интервале $0.00 \leq x \leq 0.20$ образуются твердые растворы (ТР) со структурой перовскита (П), а при $x > 0.20$ – СПС [3]). Образцы синтезированы методом твердофазной реакции и спечены по обычной керамической технологии. На рис.1 представлена эволюция микроструктуры: от изометрического типа зеренной структуры с близкой к кубической формой кристаллитов в П-области (рис.1, а) до характерного для слоистых структур анизотропного строения зеренной картины с дендритовым (игольчатым) типом кристаллитов (рис.1,б, в).

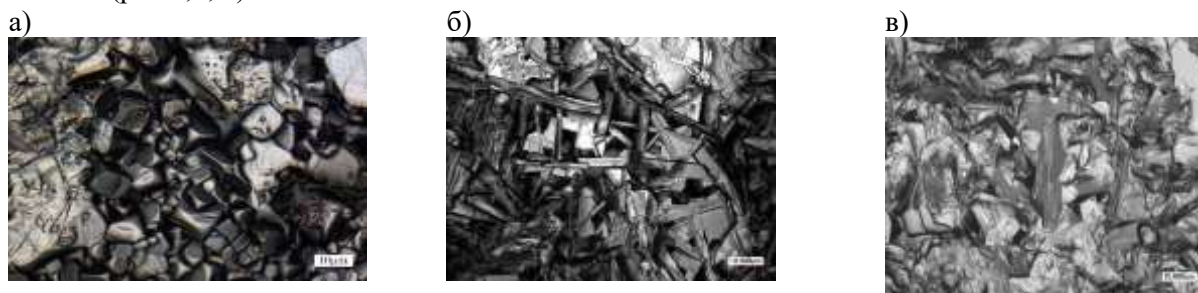


Рис.1. Фрагменты микроструктур ТР и соединений исследуемой системы
а) $x=0.20$; б) $x=0.25$; в) $x=1.00$.

Рентгенофазовый анализ показал, что с ростом x образуются СПС с общей формулой $A_nB_nO_{3n+2}$, причем, n уменьшается от 11 для $x=0.25$ до 4 для $x=1.00$. На рис.2, 3 представлены рентгенограммы ТР с $x=0.20$ и соединений $Na_7Ca_4Nb_{11}O_{35}$ с $n=11$ ($x=0.25$), и $Ca_2Nb_2O_7$ с $n=4$ ($x=1.00$). Образцы СПС однофазные, имеют ромбическую симметрию с параметрами ячейки: $a=5.520 \text{ \AA}$, $b=65.16 \text{ \AA}$, $c=3.904 \text{ \AA}$ и $a=3.852 \text{ \AA}$, $b=26.45 \text{ \AA}$, $c=5.496 \text{ \AA}$, соответственно.

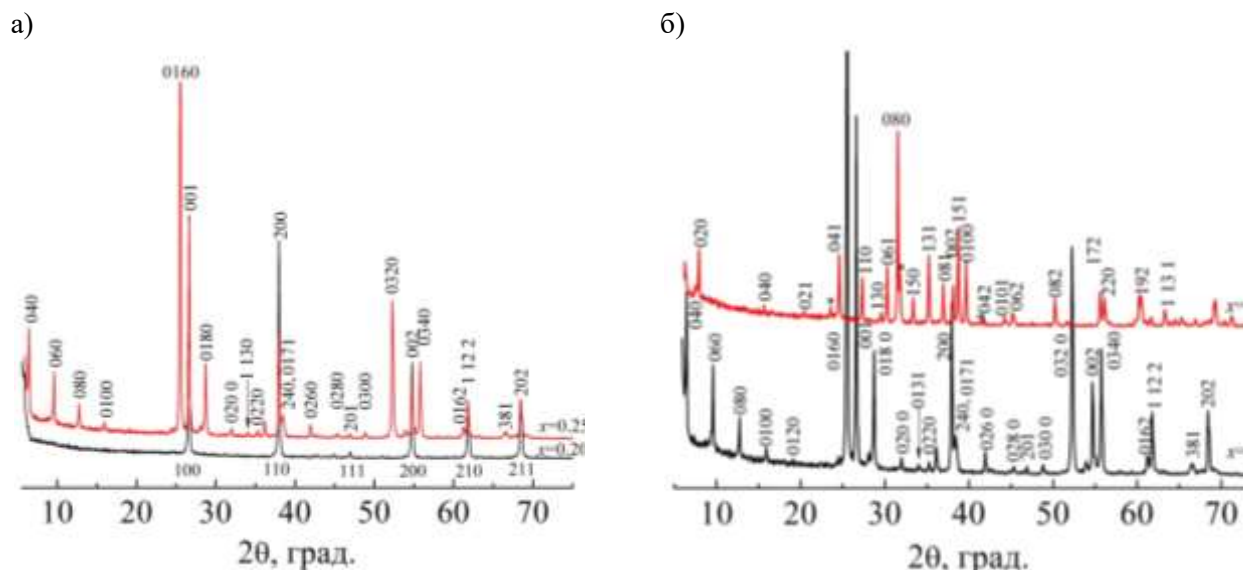


Рис.2. Рентгенограммы ТР с $x=0.20$ и соединений с $x=0.25$ и $x=1.00$. (индексы линий соответствуют ромбической модификации, звёздочками обозначены линии моноклинной модификации $Ca_2Nb_2O_7$)

На рис.4 приведены зависимости удельной электропроводности, σ , ТР и СПС от концентрации $Ca_2Nb_2O_7$ (x) в системе. Видно, что высокая электропроводность характерна для ТР, близких к П - области, и значительно более низкая - для слоистых соединений с избытком кальциевого компонента, что связано с кристаллохимической спецификой исследуемых сред.

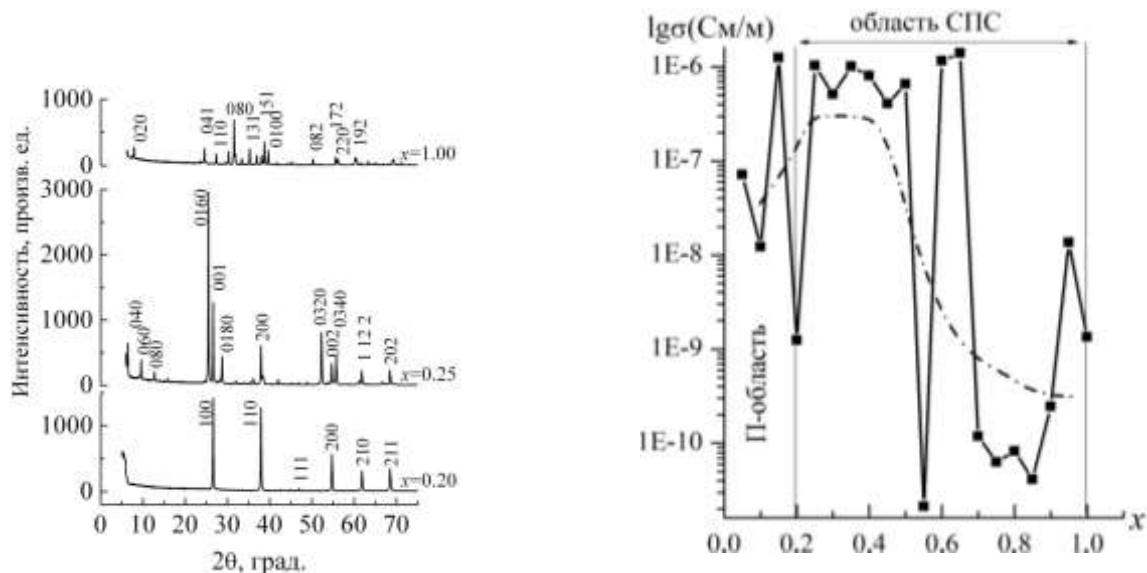


Рис.3. Рентгенограммы ТР с $x=0.20$ и соединений с $x=0.25$ и $x=1.00$, выполненные в одном масштабе.

Рис.4. Зависимость удельной электропроводности ТР системы от концентрации $Ca_2Nb_2O_7(x)$. (Пунктирной линией нанесена гипотетическая кривая $lg\sigma(x)$).

Автор выражает благодарность Разумовской О.Н. - за изготовление образцов, Шилкиной Л.А. - за проведение рентгенофазового анализа, Назаренко А.В. - за исследование микроструктуры, Дудкиной С.И. - за консультации по измерению $\sigma(x)$, Резниченко Л.А. - за научное руководство работой.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка

физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

Литература

1. Родионов И.А., Зверева И.А. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в практически значимых химических реакциях. // Успехи химии. 2016. Т.85(3). С. 248-279.
2. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. // Chemical Society Reviews. 2009. V.38. P.253-278.
3. Зубарев Я.Ю., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Картины фазовых состояний и диэлектрические свойства твердых растворов бинарных систем $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т.80(11). С. 1536-1538.2

АПРОБАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКИМ УДЕЛЬНЫМ ВЕСОМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ.

Икорников Д.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинематики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

** denis-ikornikov@yandex.ru*

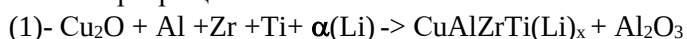
Многокомпонентное легирование широко используется при разработке многих материалов эксплуатируемых в экстремальных (повышенных температурах и нагрузках) условиях, в частности, жаропрочных сплавов на железной и никелевой основе. В последние годы к многокомпонентным сплавам возник дополнительный интерес, связанный с обнаружением малоисследованных ранее композиций легирующих элементов и основы, находящихся в эквиатомной концентрации. Неизбежное повышение вклада в образование таких систем со стороны энтропии смешения привело к тому, что их стали называть высокоэнтропийными сплавами (ВЭС), включающие не менее 5 основных элементов, каждый в большой концентрации (от 5 до 35 ат. %).

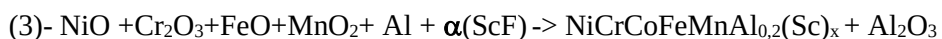
В настоящее время имеются фундаментальные основания и результаты экспериментальных исследований, что ВЭС могут демонстрировать необычные физико-механические свойства, существенно расширяющие области применения современных металлических материалов.

В настоящей работе для получения литых ВЭС с низким удельным весом впервые был использован метод получения литых материалов в режиме горения, получивший название «СВС-технология высокотемпературных расплавов» или «СВС-металлургия». Использование высокоэкзотермических СВС-составов термитного типа позволяет реализовать температуры достаточные для получения расплавов продуктов горения (свыше 2500 °С) и как следствие – получение литых продуктов синтеза (в виде слитков). Основная трудность при синтезе и формировании “легких” сплавов методами СВС-металлургии заключается в том что большинство элементов с низким удельным. весом, обладают высокой реакционной способностью и могут оказывать взаимное влияние на протекание химических реакций в волне горения. В этой работе особое внимание было уделено поиску и апробации новых химических схем синтеза для формирования исследуемых материалов.

Из литературы известно что с понижением удельного веса металлической фазы, возникает проблема разделения металлической и оксидной фаз в процессе СВС. Поэтому все эксперименты проводились в условиях гравитационных перегрузок, создаваемых в центробежных СВС установках.

В качестве модельных составов для исследования были выбраны следующие схемы химического превращения:





Исследования показали, что все три схема реализуемы и такие смеси способны к горению. Однако при синтезе ВЭС по схеме 1 даже при значениях перегрузки до 300g фазоразделение протекало не полностью вследствие недостаточных температур горения составов, а анализ слитка на содержание Li показал значительное отличие от расчетного значения. При синтезе ВЭС по схеме, в реакционную смесь Li вводили в виде комплексного оксида (Li_2CrO_4) предварительно отожженного с целью обезвреживания. Введение хромата лития позволило решить сразу две задачи: (а) - повышение температуры горения состава вследствие протекания дополнительной реакции восстановления комплексного оксида, (б) – повысить выход лития в сплав вследствие того, что Li в зоне реакции на начальном этапе находился в связанном состоянии. Данная химическая схема синтеза позволила более чем вдвое повысить выход целевого элемента (Li) по сравнению с схемой 1.

Измерение плотности полученных образцов по схеме 2 выявило нетривиальную зависимость, проходящую через максимум. Полученную зависимость объясняется сложностью восстановления в многокомпонентных системах. По результатам исследования данной системы удалось получить образцы слитков с плотностью менее 4 г/см³.

Эксперименты по варьированию перегрузки в интервале от 50g до 500g выявили что при синтезе сплавов в данной системе наиболее оптимальным интервалом является 250-300g. Столь высокие значения объясняются тем, что синтезированные ВЭС имели низкий удельный вес.

Микроструктура и микроанализ полученного сплава по схеме 2 представлена на Рис.2.

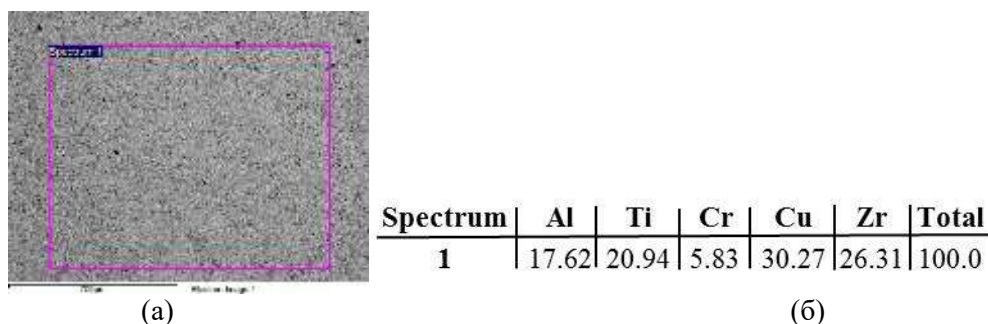


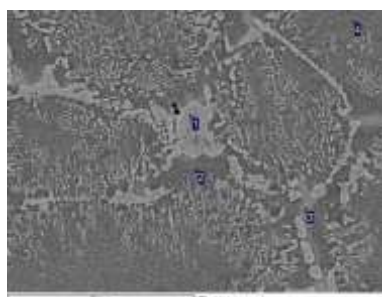
Рис.2. Микрофотография (а) структуры и микроанализ (б) полученного “базового” сплава (для состава смеси $[\text{Cu}_2\text{O} + \text{Al} + \text{Zr} + \text{Ti}] + 20\%(\text{Li}_2\text{CrO}_4)$)

Сравнительный анализ микроструктуры (методами SEM) образцов показал, что при низких концентрациях Li в составе сплава наблюдаются локальные сегрегации фазы обогащенной Cu. При введении Li в состав сплава равномерность распределения компонентов становится значительно выше, а структура более мелкозернистая. Чувствительность метода электронной микроскопии (SEM) не позволяет исследовать распределение Li по объёму сплава вследствие того, что Li является особо лёгким элементом. Однако аналитические метода исследования (мокрая химия) подтверждает его наличие в составе сплава.

Для отработки химической схемы 3 для введения Sc была выбрана подробно исследуемая [9] ранее система $\text{NiCrCoFeMnAl}_{0,2}(\text{Sc})_x$. Sc является легким элементом (плотность 3 г/см³) и отработка химической схемы его введения при СВС является абсолютно новой задачей. Sc является дорогостоящим элементов и его введение в состав путем добавки металлического порошка представляется не целесообразным. После термодинамического анализа было выявлено, что наиболее подходящим исходным реагентом может быть фторид Sc (ScF_3).

Анализ микроструктуры (Рис.3) выявил, что впервые применная химическая схема является эффективной и позволяет вводить Sc в состав сплава. Детальный (при большем увеличении) анализ сформированной микроструктуры обнаружил, что формируемая микроструктура имеет иерархические уровни. Наиболее мелкозернистые выделения формирует наноразмерные сетчатые выделения (точка 4). Такие структуры в англоязычной литературе получили название Раф-структуры. Sc в небольших концентрациях обнаруживается во всем объеме синтезированного сплава при этом наибольшие концентрации наблюдаются в субмикронных выделениях по границам зерен (точка 3)

Полученные в данной работе “легкие” сплавы могут иметь перспективы для использования их в качестве конструкционных материалов различного применения. Выявленные новые химические схемы синтеза при введении активных компонентов могут способствовать развитию возможностей СВС-металлургии по синтезу новых высоколегированных сплавов.



(a)

Spectrum	Al	Sc	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Total
1	4.70	0.02	22.42	10.75	27.29	21.58	13.24	100.0
2	13.98	0.74	10.55	11.56	14.69	20.11	28.39	100.0
3	5.40	18.05	3.82	9.59	10.23	19.10	33.81	100.0
4	9.89	0.29	17.96	10.21	20.88	20.42	20.35	100.0

(б)

Рис.3. Микрофотография (а) структуры и микроанализ (б) синтезированного $\text{NiCrCoFeMnAl}_{0.2}(\text{Sc})\text{x}$. Сплава.

Выражаю особую благодарность в выполнении этой работы, научному руководителю д.т.н. В.Н. Санину.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №16-06-00398.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИСТИРЕНА

Ильків Б.І.

Украина, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
b_ilkiv@ukr.net

В последние время активно создаются и исследуются неорганические нанокомпозиты, что обусловлено их широким применением в различных областях [1]. Уникальные свойства нанокомпозитов обуславливают перспективы их широкого применения в области цифровой электроники, телекоммуникациях, технологиях преобразования и сохранения энергии, медицины, фармации, которые достаточно быстро развиваются [2]. Как известно, свойства наноматериалов существенно зависят от их электронной структуры, поэтому возникает необходимость в их детальном исследовании. Важно изучить взаимодействие атомов углерода с наночастицами SiO_2 , на которые наносился углерод, благодаря карбонизации полистирена с различными молярными массами в частности $M=35$ и 320 кДа .

Для решения поставленной задачи, использовали методику получения рентгеновских эмиссионных полос с помощью метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с использованием рентгеновского спектрометра-монокроматора РСМ-500 (Буревестник, Санкт-Петербург, Российская Федерация). Исследования осуществлялись при давлении в рабочем объеме спектрометра 5×10^{-6} Па, что достигался с помощью безмасляных насосов. Разрешение спектрометра составляла $\Delta E \approx 0.2$ эВ. Образцы были исследованы при ускоряющем напряжении $U_a = 5\text{ кВ}$ и анодном токе $I_a = 0.25\text{—}5\text{ мА}$. Рентгеновские кванты регистрировались с помощью сканирующего детектора на основе вторичного электронного умножителя KBL1505 (Dr. Sjuts Optotechnik GmbH, Германия). Энергетическое положение $\text{OK}\alpha$ - и $\text{СК}\alpha$ -полос эмиссии было определено относительно CrL_{II} -линии в первом порядке и SiLa -полосы миссии относительно ZrM_{ζ} -линии во втором порядке, соответственно [3]. Образцы в виде порошка втирались в одну из сторон медного анода, который охлаждался проточной водой до температуры $10\text{—}15^\circ\text{C}$.

В результате рентгеноспектральных исследований выявлены изменения электронной структуры наночастиц SiO_2 в результате карбонизации на их поверхности полистирена. Показано характер взаимодействия атомов наночастиц SiO_2 с продуктами карбонизации, который существенно зависит от содержания и молекулярной массы полистирена. Неизменность энергетического распределения Sisd -электронов и низкоэнергетической перераспределение Op -электронов при максимальном содержании полистирена с молекулярной массой $M=35\text{ кДа}$ свидетельствует об образовании π -связей между атомами кислорода с координационных тетраэдров и гидроксильных групп OH благодаря неспаренных на одной из p_x , p_y или p_z орбиталей электрона.

Выражение благодарностей. Автор выражает благодарность за помощь и поддержку сотрудникам ИПМ НАН Украины д.ф.-м.н. Хижуну О.Ю., к.ф.-м.н. Петровской С.С.

Литература

[1]. Ю.Д. Третьяков, Е.А.Гудилин. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Усп. химии. – 2009. –Т. 78, № 9. – С. 867–888.

[2]. Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. Наноструктурные материалы. – Москва: Академия, 2005. – 192с.

[3]. В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин, Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. – Киев: Наукова думка, 1974. – 383с.

ТЕРМОСТОЙКИЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ТОНКИМИ ПРОНИЦАЕМЫМИ ПОРАМИ

Камышная К.С.

*Россия, Национальный Исследовательский Томский политехнический университет,
ksenia@tpu.ru*

Интерес к пористым керамическим материалам обусловлен разнообразием физико-химических свойств, а также возможностью их применения в различных сферах. Пористые керамические материалы на основе различных оксидов широко используются в медицине, химической, нефтяной, металлургической промышленности [1]. В зависимости от целей применения к получаемым изделиям предъявляется ряд требований (пористость, проницаемость, размер пор, прочность). Правильно подобранный метод получения пористого материала позволяет получать изделия, удовлетворяющие различным требованиям. В настоящее время существуют различные методы получения пористых материалов [2]. К наиболее простому и экономически выгодному методу можно отнести метод выгорающей добавки. Преимущество метода заключается в возможности регулирования размера пор и общей пористости за счет выбора количества и морфологии выгорающей добавки. Кроме того, малое количество определенного типа добавок может способствовать увеличению прочности материалов [3].

Цель данного исследования заключалась в получении пористого керамического материала с тонкими проницаемыми порами. Данный тип изделий может быть использован в качестве фильтров для очистки воздуха и растворов от примесей. В качестве выгорающей добавки использовались кристаллы карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Карбамид сгорает без остатка и не вносит примесей в готовый материал, кроме того при приготовлении пересыщенного раствора образуются длинные игольчатые кристаллы, размеры которых можно регулировать скоростью охлаждения раствора.

Для получения прочных, химически и термически устойчивых фильтров использовалась смесь порошков на основе оксидов алюминия (средний размер частиц 1,2 мкм) и циркония в массовом соотношении 70:30. Для придания прочности образцам использовался порошок оксида циркония различной дисперсности: субмикронный порошок (средний размер частиц 0,23 мкм), нанопорошок (средний размер частиц 60 нм) и смесь субмикронного и нанопорошка в соотношении 50:50 и 70:30. В качестве метода формования изделий был выбран метод шликерного литья. Исходные гранулы карбамида смешивались с горячей водой ($T=80^\circ\text{C}$) для приготовления пересыщенного раствора в соотношении карбамид : вода - 2:1. В полученный раствор добавлялась смесь порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Суспензия перемешивалась сразу в форме, дно которой выполнено из высокотеплопроводного материала (металл), стенки - полиуретановые с низкой теплопроводностью. При приготовлении суспензии температура дна формы поддерживалась на уровне 60°C . После тщательного перемешивания для получения тонких длинных игл карбамида дно формы резко охлаждалось до температуры -1°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{сек}$. Для однонаправленного роста кристаллов карбамида (предотвращения роста кристаллов на поверхности суспензии) открытая часть формы изолировалась тонкой фольгой. После 10 минут выдержки образцы приобретали начальную прочность и перемещались в эксикатор для сушки. Через 24 часа полностью сухие образцы вынимались из формы. За счет присутствия в массе карбамида, сухие образцы имели прочность, достаточную для извлечения из формы и транспортировки без появления сколов и видимых трещин. Полученные образцы спекались при температуре 1580°C .

Общая пористость образцов варьировалась от 48% для образцов состава, содержащего в смеси $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ субмикронный и нанопорошок оксида циркония (50:50), до 60% для образцов, содержащих в смеси с оксидом алюминия только нанопорошок диоксида циркония. Проницаемая

пористость образцов изменяется от 30 до 34% для указанных составов порошков. На рисунке 1 видно, что образцы имеют полимодальную пористость от 0,2 до 500 мкм.

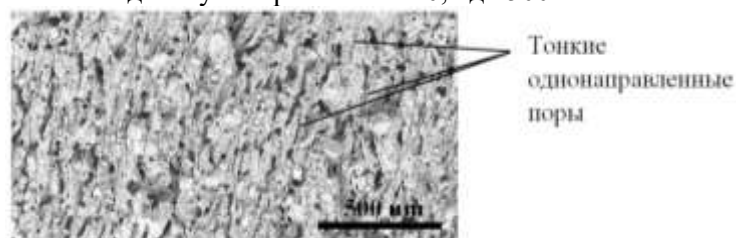


Рис.1 Структура пористой оксидной керамики

Для получения более экономичных, но также термостойких керамических фильтров для использования в промышленности на основе кордиерита применялись природные алюмосодержащие и магнезиальносиликатные породы с добавлением глинозема или боксита. Данные фильтры могут быть использованы для очистки промышленных газов. Для введения в исходную шихту порообразователя в виде карбамида и получения в изделиях канальной пористости применялся метод полусухого прессования парафинового гранулята.

Исходные материалы предварительно синтезировались при температуре 1270 °С для получения кордиерита. Отдельно готовился кристаллический порообразователь (карбамид) из пересыщенного раствора карбамида с водой в соотношении 2:1 (Рис.2). Для регулирования пористости и введения игольчатых кристаллов в керамическую шихту, использовался расплав парафина. Из данной смеси готовился гранулят протираем через сито заданного размера. Образцы формовались из гранулята методом одноосного прессования при удельном давлении 150 МПа для образцов диаметра 20мм, для прессования более крупных плоских образцов ($d = 36\text{мм}$, $h=3,5 - 6\text{мм}$) было выбрано удельное давление 50МПа. Заготовки спекались при температуре 1270°С.



Рис. 2. Перекристаллизованный карбамид

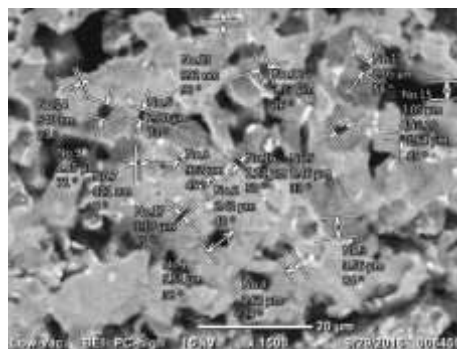


Рис.3 . Пористая керамика на основе кордиерита

Проницаемая пористость образцов варьировалась от 33 до 38 %, а общая пористость достигала 58%. Образцы имеют полимодальную пористость с размером пор от 5 до 100 мкм (Рис.3).

Таким образом, использование карбамида в качестве добавки для получения пористой керамики с тонкими проницаемыми порами является перспективным многовариантным методом. Данный порообразователь можно использовать для изделий на основе природного и искусственного сырья с применением методов литья и полусухого прессования. Полученные образцы на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ могут быть использованы в качестве термостойких фильтрующих элементов для кислотных и щелочных суспензий. Фильтрующие элементы на основе кордиерита могут быть использованы на промышленных предприятиях для очистки газовых смесей.

Благодарность: авторы выражают благодарность научному руководителю, профессору ТПУ, доктору технических наук Хабас Т.А.

Список литературы:

- 3.Liu P.S., Chen G.F. Porous materials: processing and applications. USA: Elsevier, 2014, P. 560.
- 2.Fukushima M., Colombo P., Yoshizawa Y. Processing and Morphology Control of Porous Ceramics in Engineered Ceramics: Current Status and Future Prospects. USA: Wiley Blackwell, 2016, PP. 276-290.
- 1.Kamyshnaya, K. S., Khabas, T. A. Study of preparation of prescribed pore configuration in zirconium dioxide ceramic due to carbamide directional solidification//Refractories and Industrial Ceramic. 2017. №57 (5). P. 490-495.

Модифицирование поверхности сопровождается изменением состояния поверхности, которая фиксируется с помощью методики оценки кислотно-основных центров (Рисунок 2).

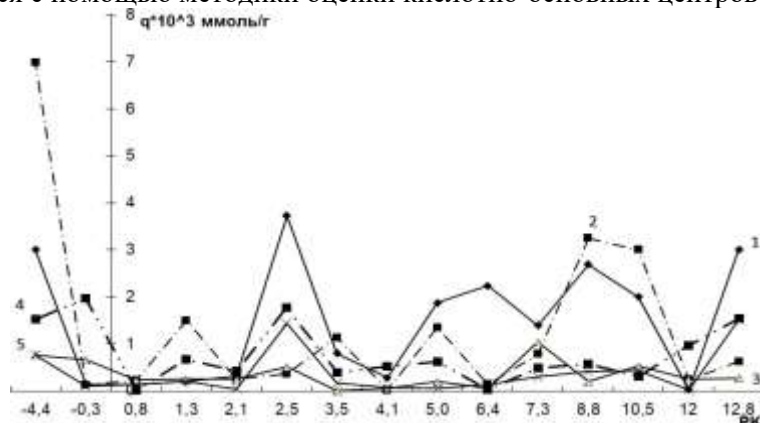


Рисунок 2 – Распределение кислотно-основных центров 1-исходный CaTiO₃, 2-5 от 1 до 4 циклов МН соответственно

При анализе распределения кислотно-основных характеристик поверхности исходного и модифицированного титаната кальция, установлено, что после первого цикла МН показатель кислотности снижается, возвращаясь к исходному значению с каждым последующим циклом обработки. Из анализа характера изменения кислотно-основных центров следует, что реакция МН идет как по Льюисовским основным центрам (pKa=-4,4) и кислотным (pKa=12,8), так и по кислотным (pKa=2,5), основным (pKa=8,8) и нейтральным (pKa=6,4) центрам Бренстеда. После 1 цикла МН резко возрастает концентрация центров адсорбции в области оснований Льюиса, что может свидетельствовать об образовании функциональных ОН-групп, в которых связь между кислородом и водородом слабее связи элемент-кислород, поэтому они являются донорами Н⁺. В образцах, прошедших от 2 до 4 циклов МН, наблюдается увеличение показателя кислотности поверхности и снижение концентрации центров адсорбции, это может быть связано с тем, что в ходе синтеза к ним присоединилось достаточное количество титаноксидных групп. Анализ изменения полос поглощения исходного и модифицированных образцов титаната кальция (1630, 3120-3570 см⁻¹) подтвердила протекание синтеза по ОН-группам поверхности дисперсного материала.

Полученный титанат кальция был спечён при температуре 1340°C со скоростью нагрева 10 град в минуту и выдержкой при максимальной температуре 2 часа. Анализ состава спечённой керамики на электронном растровом микроскопе свидетельствует об изменении соотношения Ti/Ca в модифицированных образцах с увеличением количества циклов обработки от 0,993, характерного для исходного титаната кальция до 1,005 в образце после осуществления 4 циклов МН. Исследование спечённой керамики, показало снижение её пористости до 6-7% без увеличения применяемой в настоящее время температуры спекания, что позволяет исключить возможную рекристаллизацию CaTiO₃ и обеспечить увеличение значения диэлектрической проницаемости спеченного материала с 150 до 178.

Морозов С.А., Малков А.А., Малыгин А.А., Федоров В.А. Термическое компактирование глинозема с титаноксидными микродобавками// Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 1997. - Т. 40, Вып. 2. - С. 65 – 68.

Черепанов А.М., Тресвятский С.Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. - М.: Металлургия., 1964. - 400 с.

Автор выражает благодарность за помощь в проведение экспериментов и обсуждении полученных результатов Егоровой П.В, к.т.н. Галлаю И.Я., к.х.н., доценту Малкову А.А.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ EUFeO₃ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ПРОДУКТОВ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ

Кондрашкова И.С.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), irina20071995@yandex.ru

Нанокристаллический ортоферрит европия обладает важными практическими свойствами и в настоящее время широко применяется в качестве основы адгезивных защитных покрытий,

оптических устройств, люминофоров, фотокатализаторов, а также запоминающих и считывающих устройств [1]. Однако получение однофазных порошков нанокристаллов EuFeO_3 осложняется возможностью формирования других кристаллических фаз, таких как Fe_2O_3 , Eu_2O_3 , $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ т.д, что негативно сказывается на функциональных свойствах целевого вещества. На основании этого факта особый интерес представляет изучение особенностей формирования нанокристаллического EuFeO_3 и определение оптимального метода и условий получения подобных нанокристаллов. В последнее время одним из наиболее распространённых методов получения нанокристаллических оксидных порошков является метод термической обработки композиций различного химического состава. В данной работе предпринята попытка получения нанокристаллов EuFeO_3 путем термической обработки рентгеноаморфных продуктов глицин-нитратного горения. Ранее в работе [2] было показано, что при использовании такого подхода к синтезу нанокристаллического YFeO_3 возможно получение соответствующих нанокристаллов со средним размером кристаллов менее 30 нм.

В связи с этим главной целью данной работы является экспериментальное исследование процессов формирования нанокристаллов EuFeO_3 при термической обработке на воздухе продуктов глицин-нитратного горения.

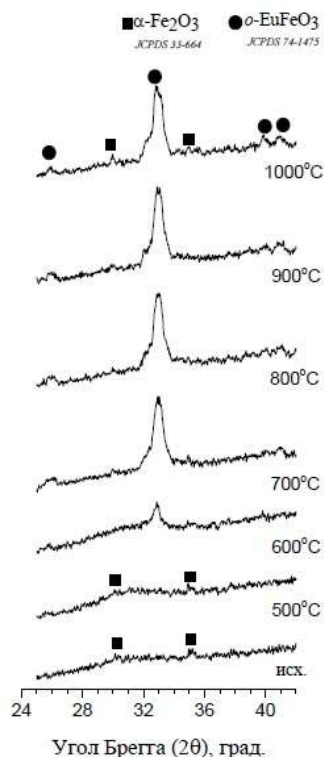


Рис. 1. Результаты терморентгенографии продуктов глицин-нитратного горения

Рентгеноаморфная исходная композиция была получена методом глицин-нитратного горением в условиях избытка окислителя (нитрат групп). Для этого в дистиллированной воде растворялись навески $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ и полученный таким образом раствор нагревался до практически полного испарения воды, что приводило к его самовозгоранию и получению рентгеноаморфного порошка. При этом нитраты металлов были взяты в стехиометрическом соотношении, а глицин к нитратам - в мольном соотношении 0.2. Полученный порошок затем спрессовывали в таблетку и затем исследовали с помощью метода высокотемпературной рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 при температурах 25, 500, 600, ... 1000°C и продолжительностью изотермической выдержки перед съемкой равной 30 минутам.

Изменение картины рентгеновской дифракции при увеличении температуры термической обработки образца представлено на рис. 1, из которого следует, что при температуре 25°C и термообработке 500°C композиция является практически рентгеноаморфной, однако, фиксируются малоинтенсивные рефлексы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При увеличении температуры до 600°C на дифрактограмме появляются рефлексы EuFeO_3 , а пики $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полностью исчезают. Образование ортоферрита европия полностью заканчивается при $T = 900^\circ\text{C}$. При этом стоит отметить, что при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ снова появляются рефлексы, соответствующие $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что, по-видимому, связано с небольшим отклонением смеси от стехиометрического состава.

В ходе рентгенодифракционного исследования был оценен средний размер кристаллитов по формуле Шеррера и проведен количественный фазовый анализ методом Ритвельда. Согласно полученным данным наиболее активно процесс формирования EuFeO_3 протекает в диапазоне температур 600-700°C, так как в этом интервале происходит наибольшее изменение степени превращения и среднего размера кристаллитов EuFeO_3 , а дальнейшая термообработка приводит к не столь значительному их изменению (рис. 2).

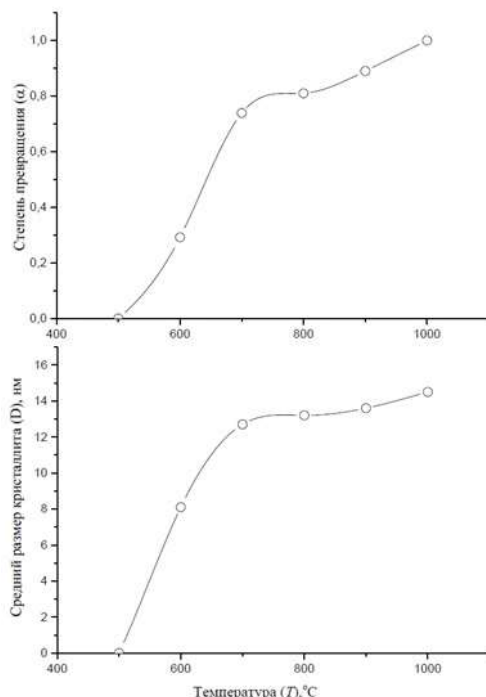


Рис. 2. Степень превращения и средний размер кристаллитов $o\text{-EuFeO}_3$ в зависимости от температуры

Таким образом, в результате данной работы была показана принципиальная возможность получения нанокристаллов EuFeO_3 при термической обработке аморфных продуктов глицин-нитратного горения, а также была установлена зависимость степени превращения и среднего размера кристаллитов EuFeO_3 от температуры. Кроме того, была определена оптимальная температура синтеза нанокристаллов EuFeO_3 в данных условиях которая оказалась равной $\sim 700^\circ\text{C}$. Средний размер полученных таким образом нанокристаллов EuFeO_3 составляет 15 ± 2 нм.

Литература:

1.Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. Нанокмпозиты на основе оксида европия, синтезированные экстракционно-пиролитическим методом // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т.59. - №3. – С. 397-401.

2.Попков В.И., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Исследование возможностей управления структурой нанокристаллического ортоферрита иттрия при его получении из аморфных порошков // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. №10. С. 1416-1420.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00345).

Выражение благодарности: К.Д. Мартинсону, В.И. Попкову за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

МАГНИТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА

Коннова С.А.

Россия, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет (г. Казань, ул. Парижской коммуны, 9, svetaka14@gmail.com)

В настоящее время происходит развитие новой области исследования – бионанотехнологии, ее нестандартные методы позволяют решить ранее существовавшие задачи и проблемы биологии.

Предлагаемый в данной работе метод магнитной модификации в бионанотехнологии является простым и эффективным методом для придания различным материалам магнитных свойств для дальнейшего манипулирования и управления магнитно модифицированным материалом. Так, например, магнитно модифицированные частицы легко и целенаправленно могут быть доставлены к конкретному месту. Нанотрубки галлуазит - природный материал, которые представляют собой полые трубки размером 1000х80 нм без магнитных свойств.

В данной работе мы предлагаем использование магнитно модифицированных («магнитных») нанотрубок галлуазита в качестве адсорбента. Магнитная модификация позволит эффективно использовать нанотрубки в процессе адсорбции.

До внедрения в производство и масштабного применения разрабатываемый сорбент должен соответствовать следующим требованиям:

- Негорючий
- Стабильность
- Нетоксичный
- Стоимость
- Дальнейшая утилизация

Всеим этим требованиям удовлетворяет магнитно модифицированные нанотрубки галлуазита. Так, например, сорбент мазута, дизтоплива, масла не должен гореть сам по себе, понижая тем самым температуру воспламенения, поэтому применение сорбента на основе мха, опилок, синтепона, пенопласта, резины создает пожароопасную ситуацию.

Проведены исследования, показывающие, что нанотрубки галлуазита является негорючим материалом, а также сокращают в несколько раз время горения при добавлении их в состав [1].

Также нанотрубки галлуазита нетоксичны по отношению к живым объектам, что подтверждают исследования токсичности нанотрубок галлуазита на клетках человека [2]. Но для окончательного заключения о токсичности нанотрубок необходимо провести разносторонние исследования на различных живых моделях.

Некоторые токсичные жидкости начинают разъедать структуру сорбента, что так же не допустимо. Немаловажным свойством сорбента, является его дальнейшая утилизация. Как правило, утилизация производится через захоронение, сжигание или размещение на специальных полигонах. Сжигание возможно только для сорбентов, которые, впитав в себя нефтепродукты, остались рассыпчатыми и не образовали сгустков. Такими свойствами сорбенты на основе полимерных, синтетических, угольных волокон, полипропилена, пенопласта не обладают. При нагревании они плавятся, забивают систему подачи сжигающей установки, образуют сгустки, что делает невозможным их утилизацию. По химической природе нанотрубки галлуазита – алюмосиликаты, что в дальнейшем не должно затруднять их утилизацию.

Синтез магнитно модифицированных нанотрубок галлуазита достаточно легкий. Магнитно-модифицированные нанотрубки галлуазита получали смешиванием при нагревании нескольких веществ: нанотрубок галлуазита и солей железа (FeCl_3 и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Рисунок 1).

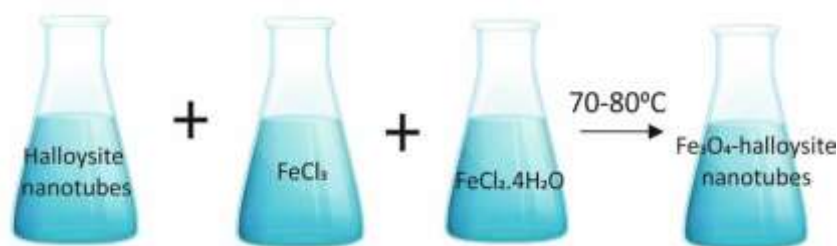


Рисунок 1. Схема и этапы получения магнитно модифицированных нанотрубок галлуазита.

Были получены магнитно модифицированные нанотрубки галлуазита. Они были характеризованы сканирующей электронной микроскопией (рисунок 2). На фотографиях видно, что на поверхности нанотрубок галлуазита образовался слой железа.

Были проведены тесты по адсорбции магнитно модифицированными нанотрубками красителей, нейтрального красного. Показано, что после магнитной стабилизации нанотрубки галлуазита адсорбируют вещества эффективнее, чем не магнитно модифицированные нанотрубки, что было показано на примере нейтрального красного (Рисунок 3). За первые 20 минут произошла адсорбция половины красителя.

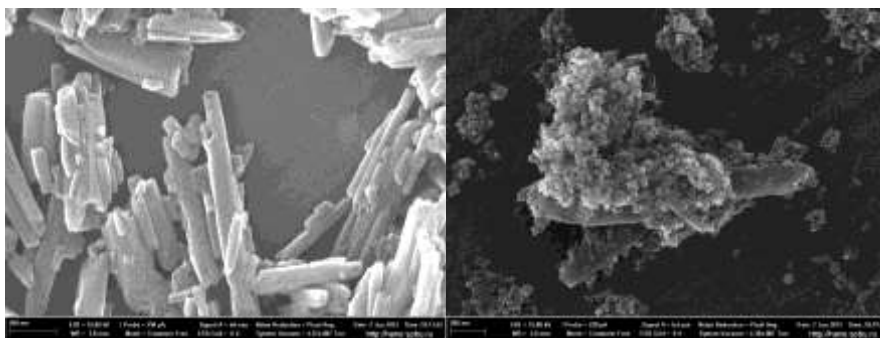


Рисунок 2. Сканирующая электронная микроскопия не модифицированных (А) и магнитно модифицированных (В) нанотрубок галлуазита.

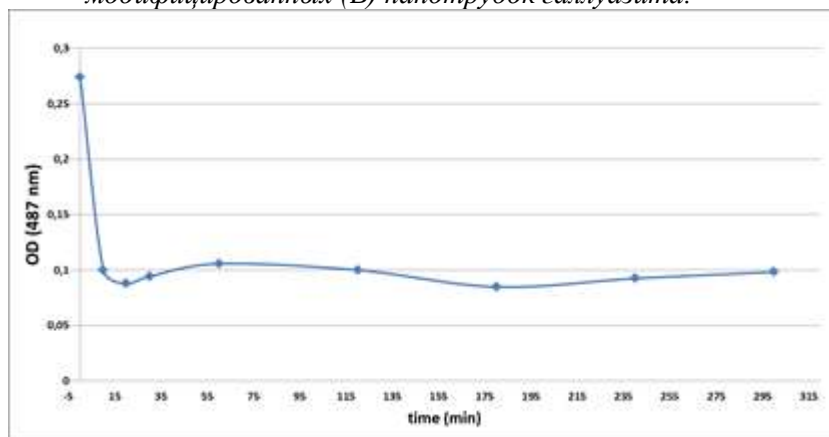


Рисунок 3. График адсорбции красителя нейтрального красного магнитно модифицированными нанотрубками галлуазита.

Проведены также тесты на жизнеспособность клеток дрожжей в присутствии нанотрубок. Окрашивание витальными красителями (ФДА и пропидий иодид) показало, что более 90 % клеток дрожжей сохраняют свою жизнеспособность после кратковременного (15 минутного) взаимодействия с нанотрубками. В дальнейшем планируется проведение исследований на жизнеспособность с использованием клеток млекопитающих, многоклеточных организмов, например, нематоды *C.elegans*, простейших и водорослей.

Придание магнитных свойств нанотрубкам галлуазита довольно перспективное направление исследования. В дальнейшем модифицированные магнитными наночастицами нанотрубки галлуазит могут быть использованы как сорбенты для удаления красителей или ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда №14-14-00924 Новая методология комплексной оценки токсичности наноматериалов.

Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность своему руководителю д.б.н. Фахруллину Р.Ф.

Литература:

- 1.D.C.O. Marney, L.J. Russell, D.Y. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright, M. Greaves, *Polymer Degradation and Stability* **93** (2008) 1971.
- 2.V. Vergaro, E. Abdullayev, Y.M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti, *Biomacromolecules* **11** (2010) 820.

СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ СА/Р.

Крылов А.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия, kai.90@mail.ru

Целью данной работы была разработка технологии керамических композиционных материалов системы фосфаты кальция – диоксид циркония с соотношением Ca/P = 1/1, 1,5-1,67/1 и 2/1.

Синтез материалов осуществили различными методами: 1) совместным соосаждением солей, 2) синтез компонентов по отдельности с последующим механическим смешением в планетарной мельнице. Особенностью синтеза было получение фосфатов кальция с различным соотношением Ca/P. При соотношении Ca/P=1/1 в качестве основной фазы получали пиррофосфат кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$); Ca/P = 1,5/1 – трикальцийфосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$); Ca/P=1,67/1 – гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$); Ca/P=2/1 – тетракальцийфосфат ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$), которые проводили при различном уровне pH (табл.1).

Таблица 1.

Соотношение Ca/P	pH синтеза	Материал
1/1	5,5-6	Пиррофосфат кальция
1,5/1	6,5-7,2	Трикальцийфосфат
1,67/1	9-10	Гидроксиапатит
2/1	>11	Тетракальцийфосфат

pH синтеза поддерживали путём добавления водных растворов уксусной кислоты и аммиака.

Основная проблема получения данных композиционных материалов заключается во взаимодействии ZrO_2 с фосфатами кальция при низких температурах (около 1200 °C) с образованием цирконата кальция. При таких температурах невозможно получить плотные прочные материалы.

Исследование спекания проводилось на материалах с различным содержанием ZrO_2 – 0, 20, 40, 60 и 80 масс.%. Чтобы снизить температуру спекания композиционных материалов, было предложено введение спекающих добавок. Для материалов с преобладанием ZrO_2 были использованы добавки с температурой плавления около 1150°C на основе силиката натрия в количестве до 5 масс.%. Для материалов с преобладанием фосфатов кальция применяли добавки эвтектического состава, содержащие оксиды щелочных металлов.

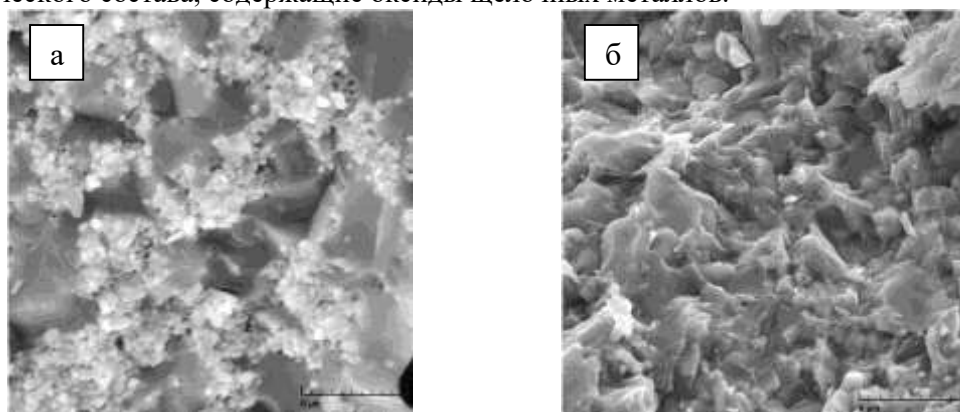


Рис. 1. Микроструктура материалов Ca/P = 1,5/1 (а), Ca/P = 1,67/1 (б), спекание при 1330 °C.

Наиболее высокая прочность была достигнута для материалов, содержащих 60 масс.% ZrO_2 , а именно, 370 МПа при изгибе Ca/P = 1,67/1 и 260 МПа Ca/P = 1,5/1. Это объясняется большим содержанием высокопрочной фазы - t- ZrO_2 , а также плотной, однородной и мелкокристаллической структурой с низкой пористостью – менее 1 % (рис.1).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Грант No. 14-08-00575а.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В., м.н.с., в.н.с., к.х.н. Шворневой Л.И., м.н.с. Антоновой О.С. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

ТВЕРДООКСИДНО-РАСПЛАВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ СВЕРХЧИСТОГО КИСЛОРОДА

Кульбакин И.В.

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

Одной из актуальных задач современной мембранной технологии является получение сверхчистого кислорода, широко применимого в медицине, в фармацевтике, в нанoeлектронике. Для

ее решения обычно используют высокоплотные кислородотранспортные мембраны со смешанной ионно-электронной проводимостью, через которые, за счет градиента электрохимического потенциала, происходит селективное отделение высокочистого кислорода из воздуха. В силу тех или иных причин современные мембранные материалы (манганиты, кобальтиты, кобальто-ферриты бария, стронция, бария-стронция, лантана-стронция) не лишены ряда недостатков, затрудняющих их длительное использование в генераторах и сепараторах кислорода, поэтому предметный исследовательский интерес представляет создание новых материалов высокоселективных мембран, функционирующих при температурах не выше 800 °С. В настоящей работе рассмотрена возможность использования новых композиционных материалов твердооксидно-расплавных мембран на основе $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, состоящих из твердых электропроводящих зерен $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ типа муллита или $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ типа искаженного пироклора, смоченных ионопроводящим расплавом. Изучены транспортные свойства твердооксидно-расплавных композитов (измерены общая электропроводность, число переноса ионов кислорода и удельные потоки кислорода, рассчитаны коэффициенты проницаемости) и оценена селективность процесса. Найдено, что композиционный материал на основе $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ демонстрирует при 750-800 °С коэффициент проницаемости кислорода $2 - 2,5 \cdot 10^{-8}$ моль $\cdot$ см $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$, что на данный момент превосходит другие ранее изученные расплавно-оксидные мембранные материалы, функционирующие в данном интервале температур.

К сдерживающим факторам, затрудняющим практическое использование $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, является наличие в составе большого количества дорогостоящего платинового элемента рутения (на данный момент цена металла составляет около 120 рублей за грамм), поэтому представляет интерес минимизировать его содержание в композите. Поскольку электронная проводимость $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ на два порядка величины превосходит таковую для суперионика Bi_2O_3 , а эвтектика в системе $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ содержит примерно 15 мол.% $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (температура ее плавления составляет 745 °С), рассмотрен вопрос разработки мембранного материала на основе нестабилизированного $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (с чисто ионной проводимостью) и висмут-рутениевого расплава (со смешанной ионно-электронной проводимостью). Изучены транспортные свойства данного материала при 750-800 °С. В результате получен достаточно недорогой (содержит всего 1 мас.% рутения) композит на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 3$ мас.% $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, коэффициент кислородопроницаемости которого при 800 °С на 10 % превышает коэффициент проницаемости рекордсмена в среднетемпературной области - кобальто-феррита бария-стронция, что позволяет рекомендовать наш новый расплавно-оксидный материал для использования в высокоселективных и высокоселективных сепараторах сверхчистого кислорода.

Автор признателен заведующему лабораторией функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.В. Белоусову за полезные дискуссии и ценные советы. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №16-19-10608 «Расплавно-оксидные мембраны: материалы, свойства, применение».

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ AlN И Al_2O_3

Ларионов М.Д.

ИМЕТ РАН, Москва, Россия, larionov1996@mail.ru

Потребность в силикатных стеклах, керамике и других прозрачных материалах все чаще имеет место в различных областях техники, таких как авиастроение и военная промышленность и другие [1-3]. Примером такой керамики служит оксинитрид алюминия $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ (AlON), обладающий такими свойствами как: сравнительно высокая прочность, прозрачность и относительно не большой вес готового изделия [4]. Так же следует добавить, что в России до настоящего момента мало уделялось внимания проблеме получения прозрачной керамики на основе оксинитрида алюминия, вследствие чего отсутствует отработанная технология синтеза порошков и получения керамических изделий

Получение керамики состоит из нескольких этапов. Первый этап - синтез исходных порошков, к которым предъявляются требования по дисперсности частиц и химической чистоте исходного материала. Второй этап - это компактирование порошковых образцов, способами: горячего изостатического прессования, холодного прессования и другими. Следующий этап термическая обработка в интервале температур 1600 – 1900°С [5]. Заключительный этап полировка, шлифовка для окончательного получения прозрачности. Следует отметить, что основной задачей является нахождение оптимальных параметров синтеза, прессования и так далее, а так же оптимального состава нитрида и оксида алюминия и добавок оксидов РЗМ для улучшения прозрачности.

Для проверки литературных данных было произведено образцы с составом исходного порошка 40 мас% AlN и 60 мас% Al₂O₃ соответственно. Данные проведенного количественного фазового анализа порошка, после смешивания в планетарной мельнице, показали, что соотношение компонентов в весовом объеме в смеси составило 48,5% AlN и 51,5% Al₂O₃. Образцы спекали в вакуумной камере 10-12 минут, при температурах 1650 – 1700°C и давлении 200-270 кг/см². Для предотвращения внедрения углерода в компакты, графитовые пресс-формы были покрыты обмазкой из нитрида бора на спиртовой основе. Во время процесса спекания, вакуумную камеру подвергали двум последовательным циклам «продувка азотом» - откачка до остаточного давления 10⁻² ... 10⁻³ мм. рт. ст.

Полученные образцы имеют темно-серый цвет, в результате внедрения углерода из графитовой обмазки, оптических свойств (прозрачность) образцы не проявили. Однако плотность и микротвердость образцов оказалась близкими к литературным источникам: плотность порядка 3,6-4 г/см³, микротвердость порядка 900-1100 HRC.

Были сделаны следующие выводы: В процессе спекания компактов следует исключить попадание углерода на образец, так же требуется поддерживать азотную среду, во время спекания, для получения требуемой структуры. Выдвинуто предположение, что добавление оксидов РЗМ (для проверки литературных источников) позволит уменьшить пористость, и улучшить оптические свойства. Необходимо увеличить время спекания компактов. Требуется продолжение исследований для получения оптимального состава исходных порошков и добавок, а так же для нахождения оптимальных режимов компактирования и спекания.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работ и обсуждении полученных результатов: чл.-корр. РАН Колмакова А.Г., к.т.н. Просвирнина Д.В., к.т.н. Антипова В.И., Пруцкова М.Е..

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-08-00815.

Литература:

1.Kolmakov A.G., Oparina I.B., Sevoctyanov M.A., Arzhakov M.S., Lukovkin G.M. Composite based on polymethylmethacrylate with fractal clusters of ZrO₂ particles // Eurasian Physical Technical Journal, 2015. V.12. №2(24). P.33-36.

2.Arzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A., Lukovkin G.M., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Glass ceramic and polymer impact-resistant materials and protective constructions based on them Russian Metallurgy (Metally), 2015. №10. p.800-804.

3.Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Аржаков С.А., Жирнов А.Е., Парфенов А.А. Прозрачные ударостойкие композиционные материалы с ортогональным распределением элементов и защитные конструкции на их основе // Интеграл, 2015. №1,2 (81-82). С.50-53.

4.Bakas M. P., Lillo T. M., Chu H. S. Method of forming aluminum oxynitride material and bodies formed by such methods : пат. 7833922 США. – 2010.

5.Gilde G. A., Patel P. J., Lasalvia J. C. Method for making dense polycrystalline aluminum oxynitride : пат. 7163656 США. – 2007.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА LA_{1-x}BI_xNB_{1-y}W_yO_{4+Δ}

Левина А. А.

Россия, Уральский федеральный университет, la34370@yandex.ru

В последнее время сложнооксидные соединения, кристаллизующиеся в низшей симметрии и проявляющие ионную или смешанную проводимость, вызывают большой интерес и изучаются как перспективные материалы для использования в качестве электролитов мембран электрохимических сенсоров, газоразрядных мембран и конверторов, компонентов топливных элементов, каталитических материалов и т.д. Одними из таких соединений является группа сложных оксидов, описываемая общей формулой LnMO₄, где Ln – редкоземельный элемент, а М – пятивалентный металл (V, Nb, Ta). Для всей группы характерны протонный и кислородно-ионный типы проводимости. Однако ортониобаты РЗЭ (в особенности LaNbO₄) превосходят остальные составы по таким характеристикам, как плотность спекания образцов, термохимическая устойчивость, электропроводность. Также для ниобата лантана характерен полиморфный переход при преодолении температурного порога около 490 °С – 550 °С (более точная величина зависит от способа получения

соединения): тетрагональная сингония (структура шеелита) существует при высоких температурах, и моноклинная сингония (структура фергусонита) – при низких температурах.

Замещение катионов в сложных оксидах типа $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ осуществляется с целью модифицирования проводящих свойств и может быть реализовано по двум механизмам: замещение в подрешетку А (редкоземельного элемента); замещение в подрешетку В (пятивалентного катиона). Допирование подрешетки La успешно осуществлено для ряда редкоземельных элементов и элементов ПА подгруппы. При этом внедрение акцепторных допантов (Ca, Sr) приводит к увеличению протонной проводимости образцов. Ниобаты лантана, допированные вольфрамом (допирование в подрешетку В), выделяются среди прочих составов благодаря своим высоким проводящим характеристикам и наличию малоизученной несоразмерно модулированной структуры.

Цель работы – получение ряда соединений на основе ниобата лантана $\text{LaNbO}_{4+\delta}$, допированных вольфрамом и висмутом $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4+\delta}$. Все составы синтезированы по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использованы оксиды La_2O_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , WO_3 . Конечная температура синтеза составила 1200 °С. Состав конечных продуктов контролировали методом РФА.

Фазовый состав синтезированных образцов представлен в таблице (рис. 1). Видно, что существуют две области гомогенности: $x=0.0-0.3$, $y=0.0$, $\Delta x=0.1$ (моноклинная сингония, пр. гр. I2/b) и $x=0.0$, $y=0.0-0.2$, $\Delta y=0.1$ (моноклинная сингония, пр. гр. I2/b для $y=0.0-0.1$ и орторомбическая сингония, пр. гр. Ima2 для $y=0.2$). При двойном замещении элементов однофазные образцы получить не удалось во всей концентрационной области ($x=0.1-0.5$, $y=0.1-0.2$, $\Delta x, y=0.1$). Основная фаза в полученных смесях так же имеет моноклинную модификацию (пр. гр. I2/b) и сверхструктурные рефлексы, характерные для вольфрамсодержащих ниобатов лантана.

концентрация допанта	матричная структура, сингония, пр. гр.		
$x=0.1, y=0.1$	$LaNbO_4$, моноклинная, $I2/b$	$LaNbO_4$, моноклинная, $I2/a$	$La_{0.38}NbO_3$, орторомбическая, $Pnmm$
$x=0.1, y=0.2$		$LaNbO_4$, тетрагональная, $I41/a$	
$x=0.2, y=0.1$		$LaNbO_4$, моноклинная, $I2/a$	$La_{0.38}NbO_3$, орторомбическая, $Pnmm$
$x=0.2, y=0.2$			
$x=0.3, y=0.1$		$BiNbO_4$, триклинная, $P-1$	
$x=0.3, y=0.2$			
$x=0.4, y=0.1$		$LaNbO_4$, моноклинная, $I2/a$	
$x=0.4, y=0.2$		$BiNbO_4$, триклинная, $P-1$	
$x=0.5, y=0.1$		$LaNbO_4$, моноклинная, $I2/a$	
$x=0.5, y=0.2$			

Рис. 1. Фазовый состав сложных оксидов с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4+\delta}$

Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов. Оценен размер частиц полученных порошков и КТР спеченных материалов. Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии, по результатам которого построены температурные и концентрационные зависимости общей проводимости. С увеличением концентрации W проводимость возрастает. При содержании Bi от 10 до 20 % проводимость растет, монотонно уменьшаясь после преодоления порога в 20 %. Значения общей электропроводности всех допированных соединений превышают матричные на 1.5-3.0 порядка (рис. 2).

Благодарности. Автор благодарен своим научным руководителям и коллегам: к.ф.-м.н. Петровой С.А., к.х.н. Буяновой Е.С., к.х.н. Морозовой М.В., к.х.н. Каймиевой О.С., студентке 3 курса Богдан Н.О. за помощь в подготовке образцов, проведении исследований и обсуждении результатов.

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

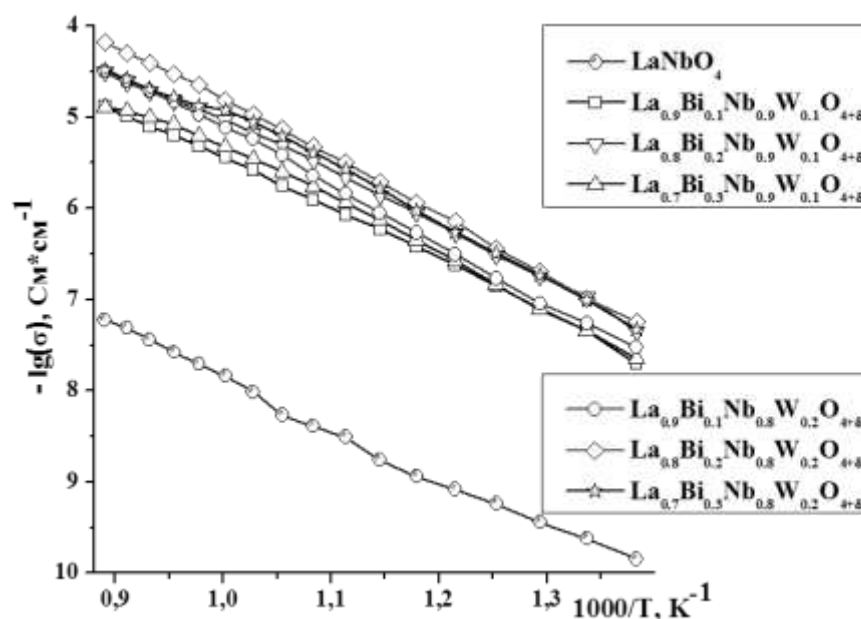


Рис. 2. Общий вид температурных зависимостей электропроводности $La_{1-x}Bi_xNb_{1-y}W_yO_{4+\delta}$ с наибольшими значениями и $LaNbO_4$

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ $Gd(OH)_3$ И Gd_2O_3 ПОСРЕДСТВОМ РЕАКЦИОННО-АНИОНООБМЕННОГО СИНТЕЗА

Линок Е.В.

Россия, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, E-mail: vitaelen@gmail.com

Соединения редкоземельных элементов находят множество применений, в частности, оксид гадолиния Gd_2O_3 , обладающий химической и термической стабильностью, является перспективной матрицей-хозяином для легирования различными ионами, в ядерной энергетике выступает в качестве выгорающего поглотителя нейтронов, позволяющего повысить безопасность реактора, увеличить загрузку топлива в реактор и улучшить характеристики жизни топливных элементов. Интерес к гидроксиду гадолиния $Gd(OH)_3$ обусловлен перспективностью его применения в гипертермических методах терапии, а также в качестве контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии.

Актуальность данной работы обусловлена важными фундаментальными и прикладными аспектами: необходимостью разработки нового метода синтеза и создания функциональных неорганических материалов, удовлетворяющих потребностям современного общества. Основным показателем процессов получения качественного наноматериала является достижение однородности химического и фазового составов, а также морфологического строения синтезированных продуктов. В связи с этим, в работе для получения Gd-содержащих порошковых материалов предлагается использовать анионообменную смолу АВ-17-8(OH) в качестве реагента-осадителя, которая к тому же в результате ионного обмена сорбирует мешающие примесные анионы из реакционного раствора. Конкурентным преимуществом этого метода является обеспечение постоянства реакционных условий и осуществление анионообменного осаждения в стационарном режиме при заданном значении pH, что приводит к однородности продукта по составу и морфологии.

В работе подобраны условия анионообменного осаждения $Gd(OH)_3$ в результате исследования влияния следующих параметров: концентрации и природы аниона исходного раствора, количества анионита, температуры, времени; определены температурно-временные режимы обработки $Gd(OH)_3$ с целью получения оксида Gd_2O_3 . Продукты охарактеризованы комплексом современных физических методов.

Установлено, что анионообменное осаждение с использованием анионита АВ-17-8 обеспечивает практически полный (не менее 98 %) переход ионов Gd^{3+} в осадок. Установлено, что для эффективного осаждения следует выбирать концентрацию исходного раствора в пределах 0,25-0,5 М. Путем составления материального баланса на основании химического анализа реакционных

систем «ионит-раствор-осадок» установлено, что в фазе ионита удерживается не более 2% катионов металла, в контактном растворе после синтеза содержание катионов в пределах ошибки 0,1%.

На основании результатов комплексного термоанализа (ДСК), для обжига $Gd(OH)_3$ были выбраны температуры 600 °С. По данным РФА, кристаллизация Gd_2O_3 происходит при 650 °С. По данным ПЭМ, частицы образцов $Gd(OH)_3$ и Gd_2O_3 имеют средние размеры порядка 50 нм.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Лукьянова О.А.

*Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
sokos100@mail.ru*

Керамические материалы на основе нитрида кремния широко используются в рамках конструкционного назначения. ввиду удачного комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств. Однако благодаря своим функциональным качествам они находят свое применение также и в качестве высокотемпературных диэлектриков. Так, в частности, пленки на основе нитрида кремния широко используются в полупроводниковых приборах. В данном контексте электрофизические свойства являются определяющими для рассматриваемой группы материалов. Эти свойства напрямую зависят от структуры материала, количества примесей, растворенных в решетке или находящихся на границе зерен в виде других фаз, и характера их распределения.

Для производства изделий из данного типа керамики зачастую используются такие методы как горячее изостатическое прессование (ГИП), газовое прессование (ГП) и т.д. В то же время следует особо подчеркнуть, что массовое применение данных методов в производстве сдерживается высокой себестоимостью получаемых материалов и энергозатратностью из-за низкой технологичности и высокой трудоемкости. Необходимость использования дополнительной сложной оснастки приводит к ограничениям в размерах и форме получаемых заготовок. Одним из основных ограничений применения ГИП является высокая температура спекания, что приводит к существенному испарению компонентов, значительной потере массы и высокой пористости. Альтернативой ГИП является метод реакционного спекания, однако полученные с помощью этого метода материалы отличаются высокой пористостью и низкими механическими свойствами. С технологической точки зрения в рамках производства нитрида кремния спеканием в атмосфере азота особенный интерес представляет удешевление метода за счет снижения времени спекания.

На примере изучения нитрида кремния с добавлением оксидов системы $Al_2O_3-Y_2O_3$, полученной свободным спеканием в атмосфере азота при температуре 1650 °С в течение 1 часа.

Измерение сопротивления проводилось по двухпроводной схеме с помощью метода вольтметра-амперметра на постоянном напряжении. Измерения диэлектрических свойств полученного материала производились на эталонной установке, включающей в себя эталон ГЭТ110-2012, измеритель модуля коэффициента передачи и отражения Р2М-18/2, металлодиэлектрический резонатор и термокамеру ТК500. Испытания проводились в воздушной среде при нормальном атмосферном давлении и нормальной влажности воздуха.

Было показано, что полученный материал характеризуется достаточно высоким удельным электросопротивлением ρ_1 (Таблица 1). Рассматриваемая керамика отличалась также низким показателем тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ $1,45 \cdot 10^{-3}$ и достаточно высокой плотностью ρ равной $2,97 \text{ г/см}^3$, как показано в Таблице 1.

Таблица 1– Некоторые свойства материалов на основе нитрида кремния, полученного методом безнапорного спекания в атмосфере азота.

Тип добавки	ρ_1 , Ом·м (Т = 296 К)	$tg\delta$	ρ , г/см ³
$Al_2O_3-Y_2O_3$	275	$1,45 \cdot 10^{-3}$	2,97

В нашей работе было показано, что полученная методом безнапорного спекания в атмосфере азота керамика на основе нитрида кремния с добавками $Al_2O_3-Y_2O_3$ ввиду удовлетворительного удельного электросопротивления и достаточно высокого уровня физических свойств представляется весьма перспективной в различных областях применения.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь своему научному руководителю профессору кафедры материаловедения и нанотехнологий ИИТиЕН НИУ БелГУ проф. Красильникову Владимиру Владимировичу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-32-00430 мол_а).

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОБОГАЩЕННЫХ ПО ЛИТИЮ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

Масленникова Л.С.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, lidia.s.maslennikova@gmail.com

На сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы являются основным источником питания для портативной техники. Одна из главных задач для данного типа аккумуляторов – проблема повышения удельной емкости и циклируемости материала положительного электрода. Сложные литированные оксиды никеля, кобальта, марганца $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) со структурой ядро-оболочка, а также NMC с избытком лития от стехиометрии (так называемые Li-rich оксиды) общей формулы $\text{Li}_{(1+y)}\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$), обладают самой высокой удельной емкостью из известных в настоящее время катодных материалов. Поскольку деградация материала начинается, прежде всего, с поверхности, актуально нанесение защитных оболочек из инертных материалов (оксидов, солей) и углерода для улучшения электропроводности и контакта между частицами, а также электрохимически активных материалов, более химически или термически стойких, чем материал ядра. Концепция создания материалов со структурой ядро-оболочка заключается в использовании вещества «ядра» с высоким значением удельной емкости, а вещества «оболочки» – с высокой термической и структурной стабильностью.

В данной работе для материала ядра выбраны сложные оксиды с повышенным содержанием никеля $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Al}_d\text{O}_2$, обладающие большей удельной емкостью, в качестве материала оболочки – литированные оксиды марганца; в том числе получены композиты ядро-оболочка с повышенным содержанием лития от стехиометрии, как в оболочке, так и в составе ядра.

Сложные оксиды переходных металлов, в том числе с повышенной концентрацией лития, синтезированы методом соосаждения из растворов солей металлов с последующей твердофазной реакцией с гидроксидом лития и высокотемпературным отжигом. Гетероструктуры типа ядро-оболочка с повышенным содержанием марганца на поверхности частиц (обогащенные по никелю в ядре) получены соосаждением исходных реагентов с интервалом по времени, осаждением материала оболочки на готовый прекурсор (смесь гидроксидов (карбонатов) металлов), осаждением материала оболочки на готовый оксид, а также золь-гель методом. Толщину оболочки задавали концентрацией марганца; состав оболочки, а именно образование фаз Li_2MnO_3 и/или LiMn_2O_4 , варьировали количеством добавляемого лития.

Полученные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа с уточнением по методу Ритвельда, сканирующей электронной микроскопии с микроанализом по сечению частиц, просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции, дисперсионного анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Проведены электрохимические испытания полученных материалов в ячейках с литиевым анодом в расширенном диапазоне напряжений (2.5-4.4 В), в качестве электролита использован ТС-Е918 (Tinci). Для образцов с избыточным содержанием лития относительно стехиометрии проводилась также электрохимическая активация образцов до 4.6-4.8 В.

Образование композитов со структурой ядро-оболочка с повышенным содержанием марганца в оболочке подтверждается данными локального микроанализа по сечению частиц (рис.1а – на примере образца, полученного золь-гель методом; рис.1б – на примере образца, полученного методом непрерывного осаждения).

Полученные структуры показали лучшую циклируемость в расширенном диапазоне напряжений до 4.4 В по сравнению с материалом ядра, а также заметно лучшие скоростные характеристики. Результаты электрохимических испытаний для образцов, полученных методом осаждения на готовый катодный материал $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), представлены на рисунке 2.

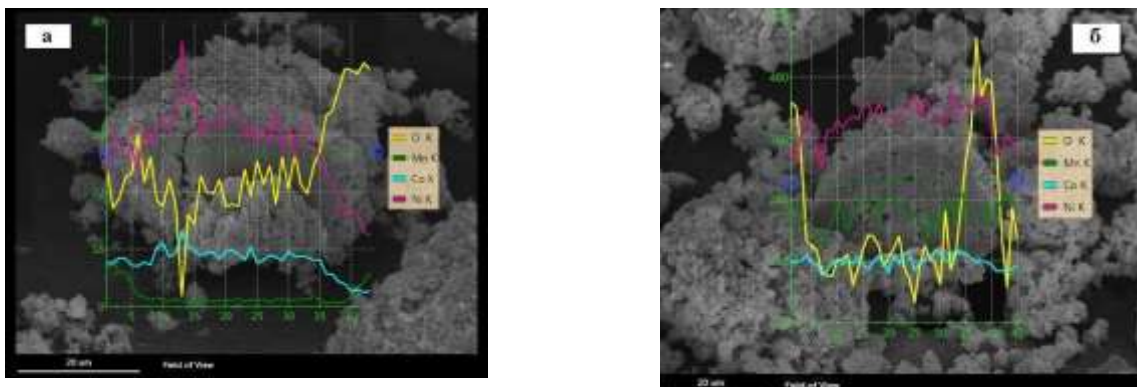


Рис. 1 Данные локального EDX микроанализа по сечению частиц, полученных золь-гель методом (а, $[Mn]=0.13$) и методом соосаждения с интервалом по времени (б, $[Mn]=0.23$).

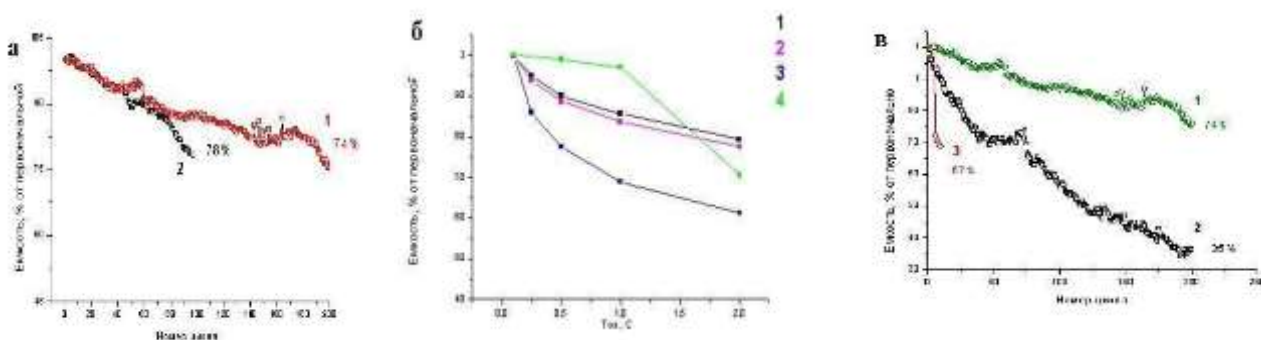


Рис.2 (а) Сравнение циклирования образца 1 ($[Mn]=6\%$, $Li/Mn=1$) с исходным NCA при токе 0.5C; (б) сравнение скоростных характеристик образцов (1,2,3 - с различным содержанием Li, $[Mn]=6\%$) с исходным NCA; (в) сравнение циклирования образцов с различным содержанием Mn, $[Mn]=6\%$ (1), 13% (2), 50% (3) (относительно литиевого анода, 90% активной массы, 2.5-4.4 В).

С точки зрения величин удельной емкости и стабильности циклирования, найден оптимальный диапазон концентраций марганца во внешнем слое по отношению к металлам ядра, который составил 6-15 % мол (рис. 2в).

Для структур с повышенным содержанием лития проводили электрохимическое активирование образцов, которое увеличивало разрядную емкость на 10-60%, в зависимости от соотношения металлов. Рентгенофазовым анализом и методом электронной дифракции было показано присутствие фаз $LiMn_2O_4$ и Li_2MnO_3 .

Проведены эксперименты по определению термической устойчивости полученных структур в заряженном состоянии методом ДТА образцов, полученных методом нанесения оболочки на готовый $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$. Температуры начала экзоэффектов несколько смещены (на 15-20°C) в сторону высоких температур для образца со структурой ядро-оболочка. Очевидно также уменьшение величин тепловых эффектов для этого образца.

Автор выражает благодарность за участие в проведении эксперимента и обсуждении результатов: научного руководителя - с.н.с., к.х.н. Махонину Е.В, вед.н.с., к.ф.-м.н. Волкова В.В, н.с., к.х.н. Медведеву А.Е.(Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН) и н.с., к.х.н. Румянцеву А.М., н.с., к.х.н. Коштыля Ю.М. (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (17-13-01424 «Перспективные катодные материалы на основе сложных оксидов переходных металлов для литий-ионных аккумуляторов с высокой плотностью энергии»)

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZnO И In₂O₃, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ Ag

Набережный Д.О.

Россия, МГУ им. М.В. Ломоносова, danil0594@yandex.com

Модифицирование поверхности полупроводниковых оксидов наночастицами серебра представляет интерес для создания новых материалов, обладающих газовой чувствительностью в температурном интервале 25 – 200 °С. Поверхностный плазмонный резонанс, наблюдаемый для наночастиц серебра, может позволить заменить термический нагрев активацией видимым светом. Кроме того, введение наночастиц серебра в полупроводниковую матрицу может повысить селективность сенсорного элемента за счет протекания специфических химических реакций с газовой фазой.

В качестве матрицы сенсора были выбраны оксид цинка ($E_g = 3,36$ эВ) и оксид индия ($E_g = 2,8$ эВ) – прозрачные полупроводниковые оксиды с n-типом проводимости. Синтез полупроводниковых оксидов проводили золь-гель методом из водного раствора ацетата цинка или нитрата индия при pH = 8. Осадок центрифугировали, отмывали от анионов и отжигали при температуре 300 °С в течение 24 часов. Модификацию проводили путем восстановления серебра на поверхности оксидов из водного раствора AgNO₃, содержащего глицерин, под действием УФ-излучения. Фазовый состав и размеры областей когерентного рассеяния ZnO, In₂O₃ и Ag определены методом рентгеновской дифракции. Содержание серебра в модифицированных образцах определено методом рентгенофлуоресцентного анализа. Удельная поверхность определена методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 1).

Таблица 1 – Состав и параметры микроструктуры образцов

Образец	ОКР оксида	ОКР Ag	$\omega(\text{Ag})_{\text{нано}}$	Удельная площадь поверхности, м ² /г
ZnO	19 нм	–	–	7
ZnO+Ag	19 нм	20 нм	8,55%	–
In ₂ O ₃	10 нм	–	–	88
In ₂ O ₃ +Ag	10 нм	41 нм	2,6%	–

Сенсорные свойства по отношению к угарному газу чистых оксидов и модифицированных серебром исследованы методом измерения электропроводности in situ в температурном интервале 25-250 °С. В присутствии СО величина проводимости материалов возрастает и возвращается к исходному значению в чистом воздухе. Это согласуется с тем, что моноксид углерода реагирует с хемосорбированным кислородом:



где $\beta \cdot \text{CO}_{(\text{gas})}$ - молекула СО в газовой фазе, $\text{O}_{\beta(\text{ads})}^{-\alpha}$ - частица хемосорбированного кислорода, e^{-} - электрон, который инжектируется в зону проводимости в результате реакции, $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ - молекулы продуктов реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу. Полученные зависимости позволили рассчитать величины сенсорного сигнала для всех исследованных материалов как отношение сопротивления в газе к сопротивлению на воздухе. Установлено, что модификация поверхности ZnO и In₂O₃ наночастицами серебра приводит к значительному увеличению сенсорного сигнала по отношению к СО (рис. 1).

Сенсорные свойства чистого In₂O₃ и модифицированного серебром исследовались по отношению к NO₂ при комнатной температуре при периодической (2 мин. «ON», / 2 мин. «OFF») подсветке синим (470 нм), зеленым (530 нм) и красным (630 нм) светом (рис. 2а). Высокое сопротивление не позволяет изучать сенсоры на основе ZnO при комнатной температуре. В присутствии диоксида азота сопротивление материалов возрастает вследствие адсорбции NO₂ на поверхности In₂O₃, сопровождающейся снижением концентрации носителей заряда в полупроводнике:



Результаты измерений сенсорного сигнала, представляющего собой отношение величины сопротивления в газе к величине сопротивления на воздухе, представлены на рис. 26. Модифицирование поверхности In_2O_3 наночастицами серебра не приводит к увеличению сенсорного сигнала по отношению к NO_2 в условиях облучения синим и зеленым светом. Однако, при использовании красного излучения (630 нм), немодифицированный оксид индия не проявляет сенсорной чувствительности к NO_2 при комнатной температуре, в то время как $\text{In}_2\text{O}_3+\text{Ag}$ демонстрирует воспроизводимое изменение сопротивления в зависимости от концентрации NO_2 в воздухе.

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю – профессору кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. Ломоносова, д.х.н. Румянцевой Марине Николаевне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-03026 «Фотосенсибилизированные нанокристаллические оксиды металлов: синтез и реакционная способность во взаимодействии с газовой фазой»).

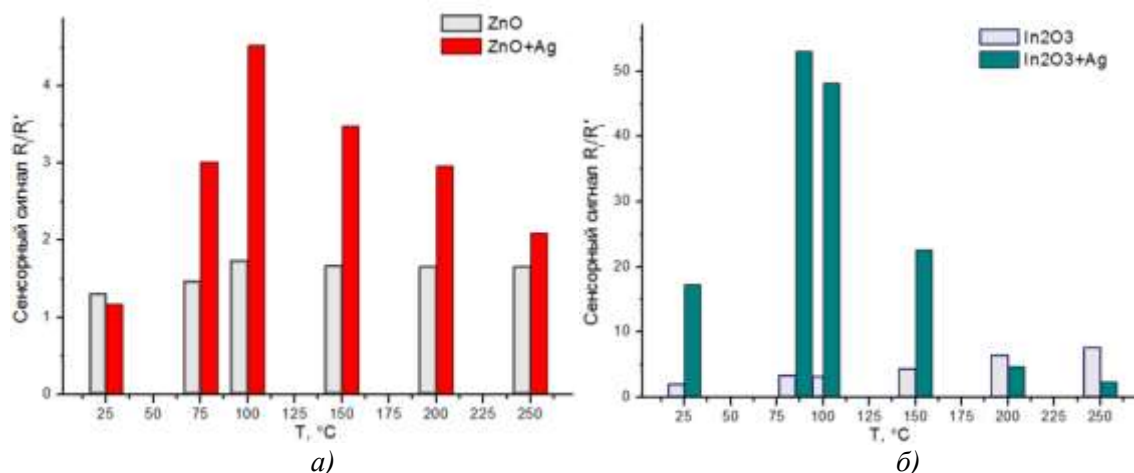


Рисунок 1 – Величина сенсорного сигнала по отношению к 15 ppm CO: а) на чистом и модифицированном ZnO; б) на чистом и модифицированном In_2O_3

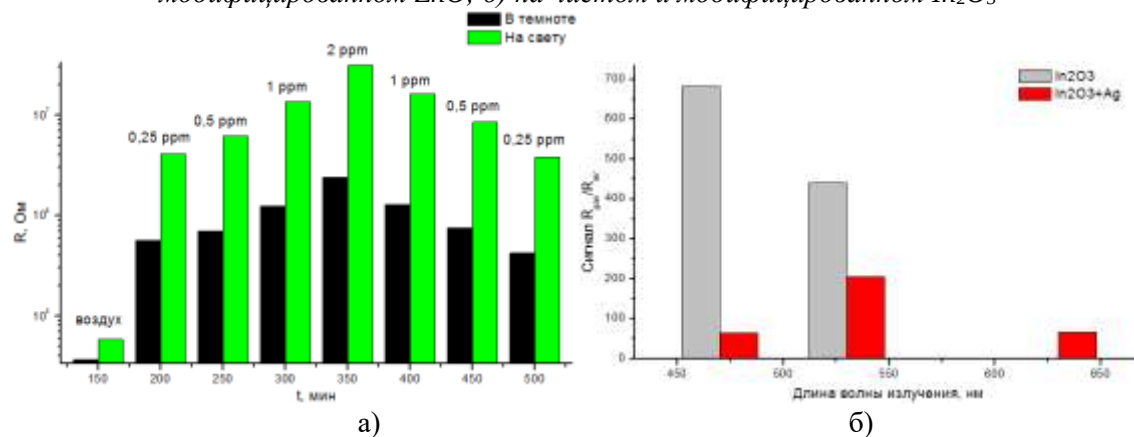


Рисунок 2 – а) изменения электросопротивления $\text{In}_2\text{O}_3+\text{Ag}$ при взаимодействии с NO_2 в темновых условиях и подсветке синим (470 нм) светом; б) величина сенсорного сигнала для модифицированного $\text{In}_2\text{O}_3+\text{Ag}$ по отношению к 2 ppm NO_2 в воздухе

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И ЛЮТЕЦИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ

Новикова А.В.

*Россия, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН,
anastasia93novikova@yandex.ru*

Одной из важнейших проблем современного материаловедения является разработка методик получения новых материалов для использования в лазерах ультракоротких импульсов (УКИ). Решение этой проблемы открывает пути создания лазеров, обладающих предельно высокой интенсивностью излучения. [1].

Для получения коротких импульсов необходимым условием является использование активных сред с достаточно широкой полосой усиления. Перспективными материалами для создания лазеров УКИ является керамика на основе оксидов иттрия, скандия и лютеция, легированных ионами иттербия. Из литературных данных известно, что для смешанных оксидов наблюдается уширение полос люминесценции и, как следствие, снижение минимальной длительности импульсов более чем в полтора раза [2]. Вместе с тем, данных о получении и исследовании люминесцентных свойств оптических сред на основе твёрдых растворов оксидов иттрия и лютеция, легированных ионами иттербия, в литературе найдено не было.

Ключевым этапом получения оптической керамики является синтез исходных порошков. Для спекания оптической керамики необходимо использовать высокодисперсные порошки низкой степени агломерации. На сегодняшний день, для получения оптической керамики используются порошки, синтезированные методами осаждения из растворов, золь-гель, пиролиза аэрозолей и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Последний метод представляется наиболее перспективным из-за простоты оборудования, высокой производительности и возможности получать порошки с требуемой дисперсностью. Развитые в последнее время в ИХВВ РАН подходы к получению порошков на основе оксидов редкоземельных элементов методом СВС дают возможность управления составом матрицы и получения на их основе материалов высокого оптического качества.

В связи с этим целью исследования является разработка методики синтеза СВС-порошков твёрдых растворов оксидов иттрия – лютеция, легированных ионами Yb^{3+} , исследование их морфологических и люминесцентных свойств, а также установление возможности спекания оптической керамики твёрдых растворов оксидов редкоземельных элементов на их основе.

В качестве окислителя для синтеза использовали нитраты соответствующих металлов, в качестве горючего – глицин. Содержание оксида иттербия в получаемых порошках составляло 5 мол.%, доля оксида лютеция изменялась с шагом 25 мол.%. Прекурсоры получали растворением навески глицина (в отношении 1:1 по молям) в предварительно синтезированных растворах нитратов иттрия, лютеция и иттербия. Для инициирования СВС растворы прекурсоров в кварцевой колбе помещали в предварительно нагретую до 500°C печь. Реакция СВС сопровождалась интенсивным газообразованием, за счет чего происходило диспергирование шихты и формирование высокодисперсных порошков.

Согласно результатам рентгенофазового анализа синтезированные порошки имеют кубическую структуру биксбита, так же как и индивидуальные оксиды иттрия и лютеция. Пиков других фаз или следов примесей не наблюдается, что подтверждает полное растворение оксидов в конечном продукте и образование твердого раствора. Морфология порошков разных составов качественно не отличается и характеризуется наличием рыхлых агломератов с пористой структурой.

Исследование люминесцентных свойств синтезированных порошков проводили при накачке диодным лазером на длине волны 975 нм. Положение максимума основной полосы люминесценции Yb^{3+} в индивидуальных оксидах соответствует значениям 1031 и 1033 нм, известным из литературы. Положение максимумов полос люминесценции в смешанных оксидах находится в линейной зависимости от состава. Кроме этого наблюдается увеличение ширины на полувысоте полос люминесценции в твёрдых растворах по сравнению с индивидуальными оксидами с 17 нм для $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ до 24.4 нм для $\text{Yb:}(\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{O}_3$.

Синтезированные порошки подвергались одноосному прессованию при давлении 400 МПа в диски диаметром 15 мм и толщиной около 2 мм. Полученные компакты спекали в вакуумной печи при остаточном давлении 10^{-5} мм рт.ст. и температуре 1780°C в течение 3 часов со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для достижения высокого светопропускания использовали спекающую добавку La_2O_3 в количестве 5 мол. %. В результате получена серия образцов смешанных оксидов, состав

которых можно выразить общей формулой $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$, где $x = 0.25, 0.45$ и 0.65 , соответственно, доля оксида лютетия составляла 25, 45 и 65 мол. %.

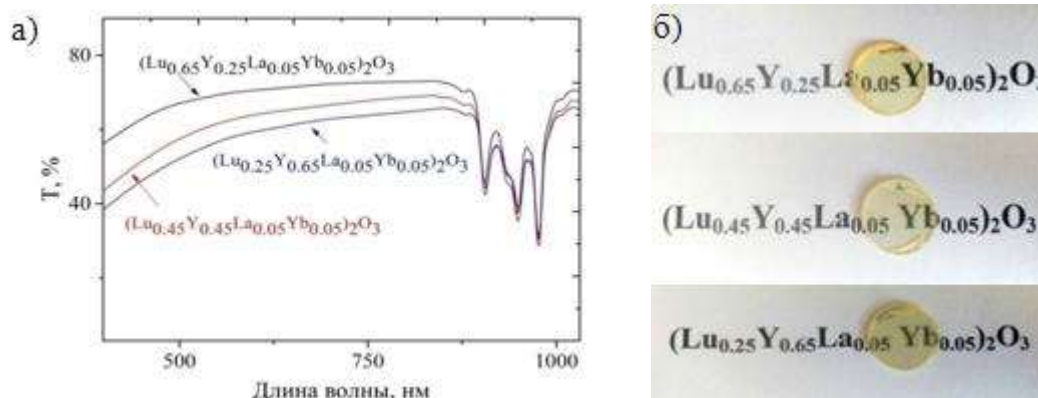


Рис. 1. Спектры пропускания (а) и фотографии (б) полученных керамических образцов

На рис. 1 приведены спектры пропускания керамики и фотографии полученных образцов. Можно видеть некоторое снижение пропускания с уменьшением доли оксида лютетия, что, скорее всего, вызвано недостаточным содержанием оксида лантана. Полосы поглощения в области длин волн 900-1000 нм относятся к поглощению ионов иттербия Yb^{3+} .

Таким образом, разработана методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков твёрдых растворов оксидов иттрия и лютетия широкого диапазона составов, исследованы их морфологические и люминесцентные свойства. Установлено уширение полос люминесценции ионов Yb^{3+} в порошках смешанных оксидов иттрия – лютетия по сравнению с индивидуальными Y_2O_3 и Lu_2O_3 . Показана возможность спекания на их основе оптической керамики $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$, где $x = 0.25, 0.45$ и 0.65 .

Автор выражает благодарность соавторам работы к.х.н., с.н.с. Пермину Д.А., д.х.н., зав. лаб. Гаврищуку Е.М.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60153мол_а_дк

Литература:

1. П.Г. Крюков. Лазеры ультракоротких импульсов // Квантовая электроника, Т. 31 № 2. 2001. С. 95 – 119.
2. K. Beil et al. Yb-doped mixed sesquioxides for ultrashort pulse generation in the thin disk laser setup// Appl. Phys. B, 2013, Vol. 113, Iss. 1, P. 13–18.

СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ОКСИД АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩЕЙ СПЕКАЮЩИЕ ДОБАВКИ

Оболкина Т.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия,
obolkina11@gmail.com

Материалы системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ), нашли широкое применение в качестве особо ответственных элементов конструкций в машиностроении, авиакосмической технике, деталей медицинских инструментов и имплантатов, что объясняется их высокой прочностью, химической стойкостью и износостойкостью.

Снизить рекристаллизацию материала при спекании возможно за счет использования нанодисперсных высокоактивных к спеканию порошков и применения спекающих добавок. В последнее время появились исследования, направленные на комплексное введение добавок - вместе с добавками-стабилизаторами вводят оксидные добавки, понижающие температуру спекания материала и добавки, препятствующие рекристаллизации. Действие добавок, понижающих температуру спекания, основано на внедрении в решетку катионов отличной валентности или катионов с большим или меньшим радиусом по сравнению с катионом Zr^{4+} . В результате введения таких добавок в решетке кристаллического материала образуются многочисленные дефекты, способствующие интенсификации спекания.

Целью работы являлось исследование спекания материалов системы $ZrO_2-Al_2O_3$, содержащего 3 мол. % оксида иттрия (по отношению к диоксиду циркония), 5 масс. % оксида алюминия в зависимости от различного содержания оксидов кобальта, никеля, железа, марганца, цинка, лития и висмута.

Количество добавки рассчитывали из содержания элемента в мол.% – 0%; 0,33%; 1%; 3% по отношению к диоксиду циркония.

Полученные материалы исследовали методом рентгенофазового анализа (прибор Дифрей 401) с использованием $CrK\alpha$ излучения, измеряли прочность при изгибе (разрывная машина Instron 3382). Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии РЭМ (Tescan Vega II). Дилатометрические исследования проводили до 1500 °С (дилатометр NETZSCH DIL 402 C).

Синтез материалов осуществляли методом химического соосаждения солей с последующим прокаливанием и измельчением в планетарной мельнице. Формование образцов проводили в металлической пресс-форме 100 МПа методом одноосного прессования. Затем образцы обжигали в печи в воздушной атмосфере в интервале температур 1400-1580 °С.

Наибольшая прочность – 447 МПа на низкую температуру спекания (1400 °С) была достигнута для материала с большим содержанием железа – 3 мол.%. Это объясняется достижением плотной структуры ($P=4,1\%$) и большим содержанием высокопрочной тетрагональной фазы ($t-ZrO_2$) до 97,0-97,5 масс. %.

Показано, что с увеличением количества железа происходит снижение пористости и рост кристаллов диоксида циркония (рис.1).

Исследования микроструктуры показали, что материалы имели неоднородную структуру – состояли как из мелких кристаллов размером 0,1-0,4 мкм, так и из крупных - размером более 1 мкм. При этом можно отметить тенденцию к увеличению количества крупных кристаллов ZrO_2 в материалах с большим содержанием железа, размер которых достигает при низких температурах (1450 °С) до 2-3 мкм, а при высоких (1550 °С) до 4-5 мкм. Также наблюдается рост кристаллов Al_2O_3 , размер которых увеличивается с ростом температуры (при 1450 °С – 0,2-0,4 мкм, при 1550 °С – до 1-3 мкм). При этом на рентгенограммах отсутствуют рефлексы, принадлежащие Al_2O_3 , что вызвано небольшим содержанием Al_2O_3 (5 масс.%) в материале.

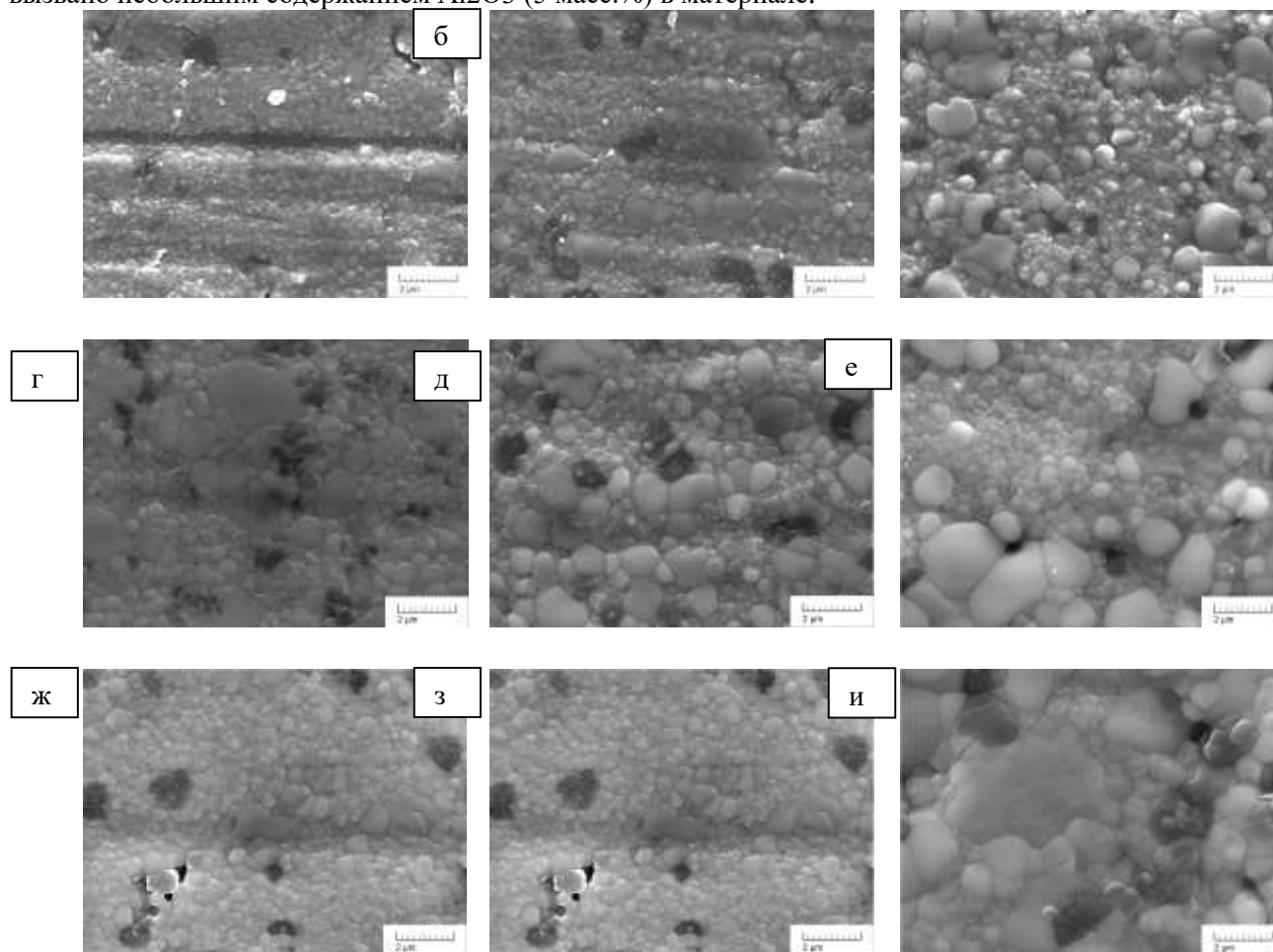


*Рис.1 Влияние температуры спекания на микроструктуру ЧСЦ керамики, где
а (0,33 мол.%Fe), б (1 мол.% Fe), в (3 мол.% Fe) – спекание 1400 °С; г (0,33 мол.% Fe), д (1
мол.% Fe), е (3 мол.% Fe) – 1450 °С, ж (0,33 мол.% Fe), з (1 мол.% Fe), и (3 мол.% Fe) – спекание 1550
°С*

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Грант
№. 16-38-00686 мол_а Синтез и свойства керамических материалов на основе диоксида циркония с
низкой температурой спекания.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю
науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В., м.н.с. Крылову А.И., м.н.с. Смирнову С.В.,
м.н.с. Антоновой О.С. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОРШНЕВОГО СПЛАВА АК12М2МГН СИНТЕЗИРОВАННЫМ НАНОПОЛНИТЕЛЕМ КАРБИД КРЕМНИЯ-КОРУНД

Орда Д.В.

Республика Беларусь, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
dmitry_orда@mail.ru

Введение. В настоящее время широкое распространение получают композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, структура которых представляет собой алюминиевую матрицу армированную керамическими тугоплавкими частицами. В качестве упрочняющей фазы используются микропорошки карбидов, оксидов [1-5]. Широкое применение в качестве дискретных наполнителей получили микропорошки карбида кремния (SiC) и оксида алюминия (Al_2O_3) [3]. В большинстве случаев при получении композиционного материала используются микропорошки с частицами сферической формы, размер которых находится в диапазоне 10-250 мкм. Однако, большой интерес представляют собой композиционные материалы, полученные путем введения в расплав наноразмерных тугоплавких частиц. Введение частиц наноразмерного характера в алюминиевый сплав приводит к резкому изменению структурных характеристик сплава при малой доле армирующей добавки (0,01-3 мас.%) [3]. Однако, введение наночастиц с обеспечением равномерного распределения в расплаве затруднено. Для решения этой задачи, как правило, нанопорошки смешивают с микропорошками и осуществляют совместную механическую обработку в различного рода мельницах, что способствует агломерации наночастиц.

В работе [4, 5] предложен способ синтеза композиционного наноразмерного порошка, получаемый методом газозафазного осаждения в восстановительной атмосфере. В качестве исходного материала использованы микропорошки оксидов и нитридов, которые подвергаются совместной термообработке с реакционно-активными добавками (Al, Ti, C и др.). Использование данного метода позволяет синтезировать наночастицы карбидов, нитридов, корунда с размером частиц в диапазоне 50-100 нм. [5].

Цель работы – синтез наноразмерного композиционного модификатора карбид кремния – корунд, исследование влияния синтезированного нанонаполнителя $\text{SiC} - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на структурно-фазовое состояние поршневого сплава АК12М2МГН.

Методика эксперимента. Синтез нанонаполнителя $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ осуществлялся методом газозафазного осаждения в восстановительной атмосфере при температуре 750–950°C [4,5]. Восстановительная атмосфера формировалась из аммиака и водорода, с введением в реакционную зону летучих форм хлористых соединений. В качестве матричного сплава для получения композиционных материалов применяли эвтектический силумин АК12М2МГН (11-13% Si, 1,5-3,0% Cu, 0,8-1,3% Mg, 0,5-0,8% Mn, 0,4% Fe, 0,2% Zn, 0,02-0,10% Ti, Al – ост.). Композиционный материал получали введением модификатора в брикетированной форме в расплав алюминиевого сплава при температуре 750-820°C. Разливка расплава проводилась в предварительно нагретый до 350-450°C металлический кокиль.

Фазово-структурное состояние полученного модификатора и композиционного материала исследовали с использованием рентгеноструктурного и металлографического анализов. Морфология полученного нанонаполнителя дополнительно исследовалась с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микротвердость определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,98 Н.

Результаты эксперимента и их обсуждение. На рис. 1, а представлена дифрактограмма нанонаполнителя карбид кремния-корунд. Из данных рентгеноструктурного анализа видно, что фазовый состав синтезируемого порошка представлен в основном карбидом кремния и высокотемпературным оксидом алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), характеризующимся наиболее высокими физико-механическими свойствами. Частицы карбида кремния и корунда синтезируются в наноразмерном диапазоне. Эти исследования подтверждаются результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 1, б). Наночастицы модификатора синтезируются в глобулярной и нитевидной форме, при этом они прочно связаны с основой, в качестве которой могут выступать непрореагировавшие частицы оксида кремния, а также более крупные частицы корунда. Синтезируемый модификатор имеет следующий состав: 46 мас.% SiC - 43 мас.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 6 мас.% C – 3мас.% Si – 2мас.% SiO_2 . Полученный модификатор системы $\text{SiC}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является полифункциональным.

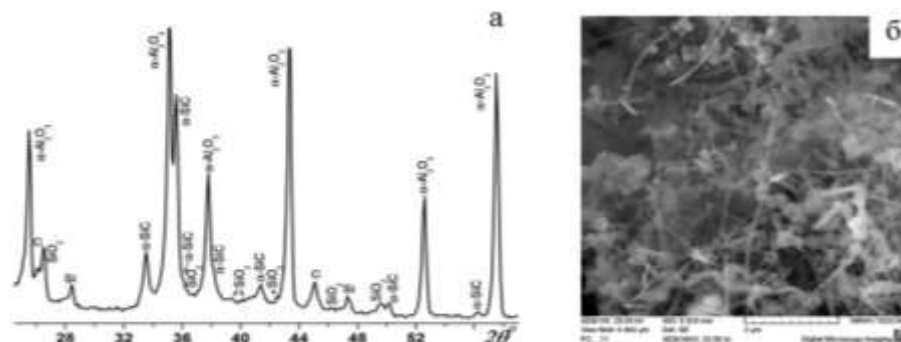


Рис. 1. Дифрактограмма и изображение СЭМ композиционного нанонаполнителя SiC- α -Al₂O₃

Микроструктура сплава АК12М2МгН после литья приведена на рис. 2, а. Матрица сплава представляет собой дендритную структуру, между ветвями которых располагается игольчатая эвтектика. Дендрит состоит из зерен α -фазы размер которых достигает 300-350 мкм. В теле дендрита присутствуют медь- и железо- содержащие интерметаллидные фазы пластинчатой и скелетообразной формы, с размерами частиц 200-250 мкм.



Рис. 2. Структура сплава АК12М2МгН до (а) и после введения 2% (б) и 3% (в) SiC- α -Al₂O₃

Введение нанонаполнителя SiC- α -Al₂O₃ в расплав приводит к диспергированию структуры сплава. Происходит сфероидизация частиц α -фазы, их размер уменьшается до 200-250 мкм, а размер интерметаллидных включений снижается до 10 раз и составляет 20-35 мкм. Происходит формирование пластинчатой эвтектики (рис. 2, б). При введении в расплав 3 мас.% нанонаполнителя наблюдается интенсивное диспергирование структуры сплава, уменьшение геометрических параметров дендритов в 2-3 раза, формирование мелкодисперстной эвтектики. Интерметаллидные включения с размером 10-50 мкм пластинчатой формы располагаются в теле зерен α -фазы, тем самым приводя к его разбиению.

Армирование сплава наночастицами карбида кремния и корунда приводит к повышению микротвердости структурных фаз. Так введение 1 мас.% наполнителя приводит к повышению твердости α -фазы на 60-65 МПа, эвтектики – 20-30 МПа. Увеличение доли армирующей добавки до 3 мас.% приводит к повышению микротвердости α -фазы на 120-130 МПа, эвтектики – 90-100 МПа.

Таким образом синтезированный модификатор SiC- α -Al₂O₃ обеспечивает существенное диспергирование структуры сплава, приводя к повышению прочностных свойств сплава АК12М2МгН, в частности к увеличению микротвердости в 1,1-1,2 раза.

Автор выражает благодарность научному руководителю Комарову Александру Ивановичу, а также Комаровой Валентине Иосифовне за консультацию по теме данного исследования.

Литература:

1. Мальцев, М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов, 2-е изд. / М.В. Мальцев. – Изд. 2-е – М.: Металлургия, 1970. – 364 с.
2. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо – Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
3. Das, D.K. Properties of ceramic-reinforced aluminium matrix composites - a review / Dipti Kanta Das, Purna Chandra Mishra, Saranjit Singh, Ratish Kumar Thakur // International Journal of Mechanical and Materials Engineering. – 2014. – Vol. 08, iss. 9(1). - P. 1-16.
4. Комаров, А.И. Синтез наноструктурированных тугоплавких наполнителей, их влияние на структуру и свойства силуминов / А.И. Комаров // Перспективные материалы и технологии: монография: в 2 т. / под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО "ВГТУ", 2015. – 2 Т. – Гл. 12. – С. 202–223.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА-РЕЛАКСОРА $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР $T = 40\text{--}500\text{ К}$

Павленко А. В.

Россия, Южный научный центр Российской академии наук, tolik_260686@mail.ru

Тонкие пленки сегнетоэлектриков-релаксоров на основе ниобатов бария-стронция обладают набором свойств, представляющих для фундаментальных и прикладных исследований. В данной работе представлены результаты исследования диэлектрических характеристик пленок $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) различной толщины в диапазоне температур 40-500 К методами импедансной спектроскопии.

Объектами исследования выступили пленки $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ толщинами 600 - 2900 нм, выращенные на подложке (111)Pt/(001)Si и которым была свойственна аксиальная текстура. Электроды на поверхность пленки наносили через маску методом термического испарения. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости, ϵ/ϵ_0 , (ϵ_0 – электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь, $\tan \delta$, при $T = 40 - 500\text{ К}$ в диапазоне частот $f = 10^3 - 10^6\text{ Гц}$ получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A.

Исследования вольт-амперных характеристик конденсаторных структур $\text{Al}/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (111)Pt/(001)Si с различными толщинами пленок показали, что в полях $U = \pm 4\text{ В}$ токи утечки в них практически отсутствуют. В случае SBN пленки с $h=2900\text{ нм}$ при увеличении температуры наблюдается рост ϵ/ϵ_0 и формирование при $T = 320 - 350\text{ К}$ максимумов, T_m , сдвигающиеся в область высоких температур по мере увеличения f . При $T = 350 - 500\text{ К}$ - снижение ϵ/ϵ_0 , сопровождающееся, сначала уменьшением, а затем - увеличением дисперсии. Из зависимости $(\epsilon/\epsilon_0)^{-1}(T)$ установлено, что выполнение закона Кюри – Вейсса имеет место лишь при $T \geq T_B$ (T_B – температура Бёрнса, ниже которой появляются полярные нанодомены). При аппроксимации зависимости $T_m(f)$ удовлетворительные результаты были получены в случае использования соотношения Фогеля-Фулчера $f = f_0 \exp(E_{\text{act}}/(k \cdot (T_m - T_f)))$ (f_0 – частота попыток преодоления потенциального барьера E_{act} , k – постоянная Больцмана, T_f – температура Фогеля-Фулчера, интерпретируемая как температура "статического замораживания" электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла), подтверждающее релаксационные свойства материала (рис. 1).

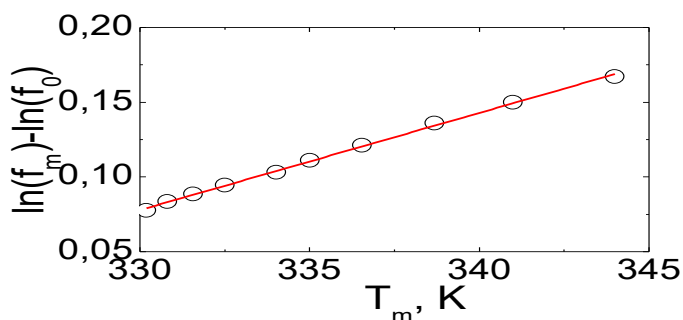


Рис. 1. Зависимости $(\ln(f/f_0))^{-1}(T)$ структуры $\text{Al}/\text{Cr}/\text{SBN}/(111)\text{Pt}/(001)\text{Si}$. Прямая линия – результат расчёта по соотношению Фогеля-Фулчера.

Увеличение толщин SBN пленки до 600 нм при сохранении в них аксиальной текстуры приводило еще большему усилению области размытия СЭ-ПЭ фазового перехода с тенденцией к смещению в область более высоких температур.

Работа выполнена в рамках реализации Государственного задания ЮНЦ РАН, проект № гос.рег.: 01201354247, при поддержке гранта РФФИ №16-32-60095 мол_а_дк.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА

Румянцев Р.Н.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, rnr86@ya.ru

В производствах азотной и адипиновой кислот образуются газовые выбросы, содержащие закись азота. N_2O является третьим по значимости долгоживущим парниковым газом, после диоксида углерода и метана. По эффекту воздействия на окружающую среду N_2O в 298 раз превышает воздействие равного объема выбросов углекислого газа. Наращивание мощностей химических производств и ужесточение экологических требований неизбежно приводит к необходимости разработки новых каталитических систем для очистки газовых выбросов. В настоящее время для каталитического обезвреживания газовых выбросов от оксидов азота применяются два основных метода: высоко- и низкотемпературная (селективная) очистка. В первом случае, в качестве восстановителя используется природный газ, а во втором – аммиак. Энергозатраты и стоимость селективной очистки гораздо ниже высокотемпературной, поэтому ей отдают большее предпочтение. Следует обратить внимание на тот факт, что при восстановлении оксидов азота аммиаком, из-за низкой температуры ведения процесса и возможности протекания побочной реакции образования N_2O , ее содержание в хвостовых газах может достигать до 4000 ppm.

Анализируя литературные данные можно сделать вывод, что перспективными катализаторами для разложения закиси азота являются оксидные катализаторы, в частности ферриты.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию процесса разложения оксида азота (I) на феррите кобальта $CoFe_2O_4$ и никеля $NiFe_2O_4$. Синтез ферритов проводился путем совместной механической активации (МА) и дальнейшей термической обработки полученных продуктов в муфельной печи. МА проводили в роliko-кольевой вибрационной мельнице. В качестве исходного сырья использовались оксид железа и гидроксиды никеля и кобальта. Каталитические свойства исследовались на каталитическом комплексе ПКУ-2. Анализ газовых смесей осуществлялся хроматографическим методом. Состав исходного газа: N_2O - 2%, 98 % - N_2 .

Процесс синтеза ферритов исследован с помощью методов рентгенофазового, рентгеноструктурного и синхронного термического анализа, а также сканирующей электронной микроскопии. Показано, что формирование фазы феррита кобальта происходит при температуре порядка 400°C, а хорошо окристаллизованная фаза $CoFe_2O_4$ образуется при 650°C. Как показывают данные синхронного термического анализа начиная с 600°C происходит убыль массы, которая вызвана удалением кислорода. Установлено, что процесс МА смеси $Ni(OH)_2$ и $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ сопровождается частичным разложением и аморфизацией исходных соединений. Образование фазы $NiFe_2O_4$ на стадии МА не происходит. При исследовании параметров кинетики диспергирования обнаружено, что процесс измельчения включает две стадии: диспергирования и механической активации, сопровождающееся вторичным агрегированием. На первой стадии происходит разрушение кристаллов на микроблоки, на второй – накопление микродеформаций. Показано, что увеличение времени активации выше 120 мин. не целесообразно, так как приводит к значительному агрегированию порошка, так как приведет к увеличению длительности и температуры термообработки. Формирование кристаллической структуры $NiFe_2O_4$ происходит при температуре не менее 500 °C. Исследования каталитических свойств ферритов выявили их высокую каталитическую активность. Установлено, что значительный рост степени разложения N_2O наблюдается в интервале температур 400-550°C, причем при температуре 550°C содержание N_2O в газе минимально. Необходимо отметить, что разложения закиси азота на различных катализаторах протекает по разным механизмам. Для выявления механизма реакции будет проведен ряд дополнительных исследований каталитических свойств с различным составом газов N_2O – Ar, N_2O – O_2 , N_2O – H_2 .

Автор работы выражает благодарность научному коллективу, в частности, зав.каф. ТНВ ИГХТУ, д.т.н., профессору А.П. Ильину и доценту каф. ТНВ ИГХТУ, к.т.н. А.А. Ильину

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики на 2016-2018 г №СП-3477.2016 (тема проекта «Разработка ресурсо- и энергосберегающей технологии получения катализаторов на основе ферритов для очистки газовых выбросов от оксида азота(I)). При выполнении исследования привлекались ресурсы Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Седов М.С.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), distreldb@gmail.com*

Стекла на основе композитов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ давно известны в литературе [1]. Как правило, они находят применение в солнечных элементах, электронных устройствах и сенсорах [2]. В данной работе показано, что композиты $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{--}0,1; 0,15; 0,2$ мас.% B_2O_3 «твердый оксид/расплав» могут быть использованы в качестве электролита для топливных элементов. Как известно, топливные элементы преобразуют химическую энергию непосредственно в электрическую с высокой эффективностью и низким уровнем выбросов загрязняющих веществ. Известно несколько классов топливных элементов, их различают цели и задачи, однако нет единого универсального понимания, когда и где какой из них применять, кроме того, интерес исследователей представляет совершенствование компонентов имеющихся ТЭ для повышения эффективности процесса, поэтому актуален поиск новых материалов ТЭ и оригинальных концептуальных решений в данной области.

В последнее время была предложена концепция расплавно-оксидных топливных элементов (РОТЭ) [3]. РОТЭ представляет собой принципиально новый тип среднетемпературного топливного элемента, который сочетает в себе преимущества как твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) (где в качестве катодного газа используется воздух), так и расплавно-карбонатных топливных элементов (РКТЭ) (высокая проводимость жидкого электролита) [4]. В качестве электролита в РОТЭ был разработан композит «твердый оксид/расплав» $\text{TeO}_2\text{--}16$ мас.% $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [3], состоящий из твердых зерен TeO_2 и жидких каналов с ионной проводимостью по кислороду (расплав $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TeO}_2$) на границах зерен, так называемая жидкоканальная зернограничная структура (ЖЗГС) [5]. Поскольку твердые зерна TeO_2 не проводят ионы кислорода, ионная проводимость электролита ограничена количеством жидкой фазы. Однако, объемная доля этой жидкости не должна превышать 35% из-за требований к сохранению жесткости материала электролита. Решить проблемы увеличения ионной проводимости электролита «твердый оксид/расплав» можно в композите на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, где твердые зерна $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и межзеренные жидкие каналы (расплав $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$) проводят ионы кислорода. Известно, что как твердый $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, так и расплавленный Bi_2O_3 показывают высокую кислород-ионную проводимость ($\sim 2\text{--}4$ См/см) [6, 7] среди известных кислород-ионных материалов. При этом основной проблемой использования твердого Bi_2O_3 в качестве кислород-ионного проводника в различных электрохимических устройствах является его растрескивание из-за большого изменения объема ($\sim 11\%$) при полиморфном превращении из моноклинной фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в кубическую $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при 730°C [8]. Одним из решений может служить стабилизация $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, но это существенно снижает его ионную проводимость [9]. С другой стороны, создание композита на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой «твердый оксид/расплав» позволит решить проблему растрескивания при полиморфном превращении с сохранением высокой ионной проводимости по кислороду, что успешно продемонстрировано в данной работе.

Автор выражает благодарность научному руководителю - в.н.с., к.х.н. С.В. Федорову.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №16-19-10608 «Расплавно-оксидные мембраны: материалы, свойства, применение».

Литература:

- 1.H. Doweidar, J. Non-Cryst. Solids, 2014, 404, 49.
- 2.T. Maeder, Int. Mater. Rev., 2012, 58, 3.
- 3.V. V. Belousov and S. V. Fedorov, Fuel Cells, 2016, 16, 401.
- 4.L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, ChemPhysChem., 2000, 1, 162.
- 5.V. V. Belousov, Ionics, 2016, 22, 451.
- 6.N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Näge and F. Aldinger, J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19, 1801.
- 7.V. R. Yarlagadda and T. V. Nguyen, ECS Trans., 2011, 33, 119.
- 8.V. V. Belousov, V. A. Schelkunov, S. V. Fedorov, I. V. Kul'bakin and A. V. Vorobiev, Electrochem. Commun., 2012, 20, 60.
- 9.N. Jiang and E. D. Wachsman, J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82, 3057.

ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ, ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$

Смирнова М.Н.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
smirnova_macha1989@mail.ru

Одним из перспективных классов неорганических материалов являются сложные оксиды со структурой шпинели. Среди них галлий-замещенный феррит магния состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ обладает интересным сочетанием магнитных и полупроводниковых свойств: величина намагниченности насыщения (MS) $\sim 28 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$, температура Кюри (tK) $\sim 180^\circ\text{C}$, удельная электропроводность - $\sim 10^{-8} \text{ См/м}$ ширина запрещенной зоны $\Delta E \sim 1.9 \text{ эВ}$ [1]. Благодаря данным характеристикам его пленки нанесенные на полупроводниковые подложки кремния могут быть использованы для создания устройств спинтроники. При этом пленочные гетероструктуры должны удовлетворять определенным требованиям: стабильность межфазных границ, отсутствие дефектов в объеме самой пленки, ее высокая адгезия к подложке. Наиболее оптимальным способом получения таких материалов является ионно-лучевое напыление, при использовании которого особое внимание необходимо уделять химической и морфологической гомогенности исходных порошкообразных материалов [2].

В связи с этим в настоящей работе рассматривается способ получения гомогенных порошкообразных материалов $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ с унимодальным распределением частиц по размерам. При этом особое внимание уделяется температуре кристаллизации материала, так как высокотемпературная термическая обработка ($\geq 900^\circ\text{C}$) неизбежно приводит к нарушению стабильности межфазных границ пленка/подложка. Для реализации поставленной цели был выбран метод сжигания геля с использованием в качестве топлива глицина либо смесей на его основе.

Особенности начальных стадий формирования порошкообразных материалов $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ были исследованы с помощью ИК-спектральных исследований исходных реагентов и приготовленных на их основе гелей. Согласно полученным данным образование полимерной структуры гелей происходит главным образом за счет формирования разветвленной системы водородных связей с участием NH_3^+ , COO^- , NO_3^- - групп и молекул воды. При этом глицин во многом способствует этому процессу, выполняя роль бидентатного лиганда. Эти особенности структуры гелеобразных прекурсоров определяют гомогенность конечного продукта [3].

Исходя из результатов ТГ, на примере геля с глицином, показано, что возгоранию образца предшествуют процессы частичного восстановления-окисления катионов железа ($Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$) с участием некоторого количества образующегося аммиака и кислорода. Это предположение подтверждено результатами ТГА-ДСК данного гелеобразного образца в потоке аргона, а также геля, не содержащего катионы Fe^{3+} , который был получен при синтезе порошка $MgAl_2O_4$. Также на основе результатов ДСК была предложена методика расчета температуры горения гелей и термических параметров этого процесса [2].

Данные о формировании структуры гелей, особенностях их термического поведения, а также результаты физико-химического анализа полученных порошков (РФА, РЭМ, элементный C,N,H – анализ, вибрационная магнитометрия, дифракционная нейтронография), позволили разработать способ получения гомогенных, поликристаллических материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ без углеродсодержащих примесей с унимодальным распределением частиц по размерам, обладающих магнитными свойствами. При этом были показаны преимущества использования в качестве топлива смеси глицин:уротропин. Важно отметить, что для кристаллизации исследуемого материала потребовалась термическая обработка, не превышающая 700°C [3-4].

На основе полученного порошкообразного материала, удовлетворяющего заданным характеристикам, был предложен подход к созданию ионно-лучевым методом бездефектных пленочных структур. Данный подход предполагает чередование операций напыления и распыления пленок, что позволяет сохранить в стабильном состоянии межфазную границу пленка/подложка и в то же время ликвидировать избыточные напряжения в гетероструктуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-08-00933 и 16-29-05204) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (конкурс “Умник 15–10”, договор № 8555ГУ/2015).

Автор выражает благодарность д.х.н. Кецко В.А., д.х.н. Береневу Э.Н., к.х.н. Копьевой М.А.

Список литературы:

1. Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. Оксидные магнитные полупроводники: покрытия и пленки // Успехи химии. 2012. № 5. С.458.
2. Глезер А.М. Нанокристаллы, закаленные из расплава – М.: Физматлит. 2011.
3. Береснев Э.Н., Смирнова М.Н., Гоева Л.В. и др. Исследование процесса разложения геля и образования порошка $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ // ЖНХ. 2016. Т. 60. № 8. С. 1078.
4. Смирнова М. Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П. и др. Особенности образования гелей при синтезе $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ глицин-нитратным методом // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 10. С. 1354.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ОКСИДНЫЕ ДОБАВКИ.

Смирнов С.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, serega_smirnov92@mail.ru

Синтез порошков диоксида циркония проводили с использованием нескольких прекурсоров – оксихлорида и оксинитрата циркония химическим методом соосаждения. В качестве осадителя использовали водный 9% раствор аммиака. Осаждение вели добавлением раствора, содержащего цирконий в раствор осадителя. Для стабилизации диоксида циркония (получения высокопрочных фаз диоксида циркония) вводили добавку – оксид иттрия в количестве от 0 до 9 мол.%, которую добавляли на стадии осаждения в раствор в виде растворимой соли – нитрата иттрия. Для увеличения дисперсности порошков и снижения их агрегированности на стадии синтеза вводили водорастворимый полимер.

Исследование температуры прокаливания показали, что при температуре 300-330 °С в порошке присутствовали продукты реакции – NH_4Cl , которые при более высоких температурах возгонялись. Материал начинал кристаллизоваться при температуре выше 400 °С, что выражалось в увеличении интенсивности пиков на рентгенограммах. На 800-900 °С наблюдалось начало образования тетрагональной фазы, что подтверждает РФА – происходит расщепление пика в области 2 тета - 50,3 и 50,7 град. Удельная поверхность порошковых материалов зависела от температуры синтеза и времени выдержки. Наиболее дисперсные материалы были получены при низких температурах 300-400 °С (удельная поверхность – до 140 м²/г).

Исследование влияния механоактивации (МА) проводили на материалах, содержащих 5 мол. Y_2O_3 . МА проводили в планетарной мельнице шарами из диоксида циркония при соотношении 30/1= шары/материал. Частота вращения барабанов 0 (контроль), 175 и 215 об/мин. После МА порошки прессовали и проводили дилатометрические исследования до температуры 1500 °С.

За основу исследований были выбраны добавки на основании силикатов, ниобатов и цирконатов щелочных металлов – лития, натрия и калия. Составы добавок были выбраны на основе проведенного литературного поиска, включающего анализ диаграмм состояния. При отсутствии необходимых диаграмм и научной литературы, проводились исследования плавления получаемых соединений (композиций). В качестве добавок были выбраны составы, образующие расплавы при температурах ниже 1400 °С.

Цирконаты щелочных металлов получали за счет добавления в порошок диоксида циркония карбонатов лития, натрия и калия. Синтез проводили в корундовых тиглях, в которых помещали предварительно подготовленные смеси (композиции) химических веществ. Составы добавок рассчитывали из приведенных реакций: реакция 1 – синтез цирконатов, реакция 2 – синтез ниобатов.



Где, М – Li, Na, K.

Были проведены исследования получения цирконатов щелочных добавок как индивидуальных (например цирконаты лития, натрия, калия), так и их смесей (синтез смеси цирконатов лития и натрия, смеси цирконатов лития, калия и натрия) до температуры 900-1000 °С. При увеличении температуры выше 1100-1200 °С наиболее термически стойкими были цирконаты на основе лития и натрия, а цирконаты калия разлагались с образованием моноклинной модификации $m\text{-ZrO}_2$. Силикаты щелочных металлов получали на основе силиката натрия. В качестве добавки

использовали метасиликат натрия 9-ти водный. При высоких температурах происходило плавление при температуре 1070-1100 °С. Добавление силиката лития и натрия понижало температуру образования расплава до 1020-1050 °С.

Ниобаты щелочных металлов получали в соответствии с реакцией 2. Синтез также проводили в корундовых тиглях до температуры 900-1000 °С. Были получены как индивидуальные ниобаты щелочных металлов, так их смеси. Анализ РФА, показал, что при синтезе добавок смешанного состава образуются соединения с различным соотношением катионов. Особенно это выражено для системы (Li-K)- Nb₂O₅.

Добавки вводили в порошок диоксида циркония посредством смешения в планетарной мельнице. Количество добавок варьировали от 0,5 до 5 масс.%. Смешение проводили в среде этанола, воды или ацетона в течении 15, 30 и 45 минут. Прессование проводили на гидравлическом прессе. Прессовали в виде образцов 40х3х3 мм в стальных пресс-формах. Давление прессования варьировали от 50 до 200 МПа. Для повышения однородности прессуемого образца, также проводили формование образцов на гидростате в латексных формах в среде органического масла. Как показали исследования микроструктуры образцов наиболее однородные материалы были получены при смешении порошка и добавки в течение 30-45 минут, и при формовании при 100 МПа.

Основные результаты:

- синтезированы высокодисперсные порошки ZrO₂ с удельной поверхностью до 140 м²/г, содержащие различное количество содержанием стабилизирующей добавки оксида иттрия от 1 до 9 мол.%). Наиболее активные к спеканию порошки были получены после прокаливания на 330-400 °С и механоактивации.

- разработаны и исследованы спекающие добавки на основе силикатов, цирконатов и ниобатов щелочных металлов. Проведены исследования фазового состава добавок в широком диапазоне температур от 750 до 1400 °С.

- отработаны методики введения добавок в порошок диоксида циркония и оптимизированы параметры формования образцов. Исследование микроструктуры образцов показали, что наиболее однородные материалы были получены при смешении порошка и добавки в течение 30-45 минут в планетарной мельнице, и формовании при 100 МПа (гидравлический пресс) или использовании гидростатического прессования.

4. Разработаны составы керамических материалов с низкой температурой спекания - около 1300 °С. Это было достигнуто в результате применения оригинальной добавки на основе силиката натрия, а также использования высокоактивных к спеканию порошков (полученных с применением механоактивации). Полученная керамика характеризовалась мелкокристаллической структурой с размером кристаллов 100-400 нм и 1-2 мкм, пористость составляла 1-2 %. Проведен фазовый анализ в зависимости от температуры спекания и содержания стабилизирующей добавки.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Грант No. 16-38-00686 Синтез и свойства керамических материалов на основе диоксида циркония с низкой температурой спекания.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В., в.н.с., к.х.н. [Шворневой Л.И.], асп. Баикину А.С., м.н.с. Антоновой О.С, к.х.н. Коновалову А.А. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

РАЗРАБОТКА ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ РАСПЛАВНО-ОКСИДНОЙ МЕМБРАНЫ НА ПОРИСТОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

Соловьева А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН, e-mail: annettesoloofficial@gmail.com)

В последнее время для концентрирования особо чистых технических газов, в частности, кислорода, все чаще прибегают к мембранному способу их получения. Однако, весомым недостатком ионно-транспортных мембран, используемых для этих целей, является их недостаточная термическая и механическая устойчивость при длительной эксплуатации, кроме того, имеющиеся материалы мембран обеспечивают крайне невысокую селективность конечного продукта. Для решения этой

проблемы, в качестве альтернативы существующим керамическим и керметным мембранам были предложены материалы типа «твердый оксид – оксидный расплав», в которых жидкая, смачивающая фаза сосредоточена по границам зерен твердого скелета [1]. Как правило, в таких композитах твердый компонент обладает электронной проводимостью, в то время как расплав – преимущественно кислород-ионной. Так, мембранный материал вышеуказанного типа на основе Co_3O_4 – 36 мас.% Bi_2O_3 при 790-850 °С показал высокий коэффициент проницаемости при рекордной селективности кислорода по отношению к азоту (>100000) [2]. Кроме того, было установлено, что перенос кислорода через данный мембранный материал толщиной 1,5-3,3 мм осуществлялся в диффузионном режиме и удовлетворял модели массопереноса Вагнера (переносимый поток обратно пропорционален толщине). Таким образом, для практического применения данного мембранного материала и увеличения его производительности необходимо минимизировать толщину, что возможно осуществить путем создания тонкопленочной расплавно-оксидной мембраны на пористой керамической подложке. При разработке такой системы «пористая подложка/плотная ионно-транспортная мембрана» важна химическая и термическая совместимость материала мембраны с данной подложкой, ее микроструктура (требуемая архитектура и иерархия пор) и приемлемые механические свойства, а также стабильность в условиях эксплуатации, в связи с этим, разработка материала конкретной пористой подложки должна учитывать эти необходимые аспекты.

В настоящей работе в качестве материала пористой подложки был выбран Co_2SiO_4 со структурой оливина, который химически и термически совместим с расплавно-оксидной мембраной на основе Co_3O_4 – 36 мас.% Bi_2O_3 . Проведен поиск оптимальной методики получения фазы Co_2SiO_4 , а также пористой керамики на ее основе при варьировании скорости нагрева, температуры и времени обжига, доли вводимого порообразователя (графита). Изучены механические свойства (микротвердость по Виккерсу и предел прочности при трехточечном изгибе) полученной керамики, исследована микроструктура, открытая и закрытая пористость образцов. Показано влияние пористости на механико-прочностные свойства, предложены способы улучшения механических характеристик. На основании сделанных выводов изготовлена пористая мембрана с открытой пористостью 45% и изучена ее газопроницаемость. Осуществлено нанесение шликера на основе Co_3O_4 – Bi_2O_3 на поверхность пористой керамической подложки из Co_2SiO_4 при варьировании связующего (вазелиновое масло, глицерин, 5%-й водный поливиниловый спирт, олеиновая кислота), скорости и времени его выгорания. Проведены газохроматографические испытания проницаемости по кислороду при 790-850 °С тонкопленочной расплавно-оксидной мембраны на пористой керамической подложке. Показано, что при толщине мембраны 0,4 мм перенос кислорода осуществляется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме и подчиняется модели Бургтграфа-Боувмистера. Оценена характеристическая толщина мембраны, составившая от 0,47 мм при 790 °С до 0,37 мм при 850 °С, таким образом, с ростом температура кинетика скоростьопределяющих процессов возрастает.

Автор выражает благодарность зав. лаб. функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.В. Белоусову за пристальный интерес к работе, а также благодарит научного руководителя - н.с., к.х.н. И.В. Кульбакина за оказанное содействие и поддержку. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №16-19-10608 «Расплавно-оксидные мембраны: материалы, свойства, применение».

Литература:

1. Belousov V.V. Next-generation electrochemical energy materials for intermediate temperature molten oxide fuel cells and ion transport molten oxide membranes // Acc. Chem. Res., 2017. V. 50. P. 273-280.
2. Belousov V.V., Kulbakin I.V., Fedorov S.V., Klimashin A.A., Novel molten oxide membrane for ultrahigh purity oxygen separation from air // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016. V. 8. P. 22324-22329.

МИКРОСТРУКТУРА γ - GD_2S_3 КЕРАМИКИ: ОСОБЕННОСТИ И ВЛИЯНИЕ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Сотников А.В.

¹ Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, sotnikov@niic.nsc.ru

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке функциональных материалов, эффективных в качестве преобразователей природного и техногенного тепла в

электрическую энергию. Как правило, таким требованиям отвечают полупроводниковые соединения, например, сульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) и твердые растворы на их основе. Известно, что эффективность термоэлектриков описывается выражением добротности материала $ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$, которое связано с тремя параметрами: коэффициентом Зеебека (S), электропроводностью (σ) и теплопроводностью (κ).

В данной работе рассматриваются термостойкие термоэлектрические поликристаллические керамические материалы на основе полупроводников сульфидов гадолиния (γ - GdS_y) различного стехиометрического состава. Исследованы природа дефектов решетки (структурные вакансии, границы кристаллитов и их реальное строение) и её влияние на интенсивность рассеяния фононов. Изучены температурные зависимости теплоемкости C_p (рис. 1а) и коэффициента теплопроводности κ (рис. 1б) поликристаллических образцов в интервале температур от 300 до 773 К. Установлено, что теплопроводность сульфидов гадолиния монотонно снижается с повышением температуры и для состава $y=1.479$ достигает величины 0.74 Вт/(м·К) при $T=773$ К, что на 30% меньше, чем для монокристаллического образца. Соответственно выше приведенному уравнению, это должно повышать термоэлектрическую добротность материала.

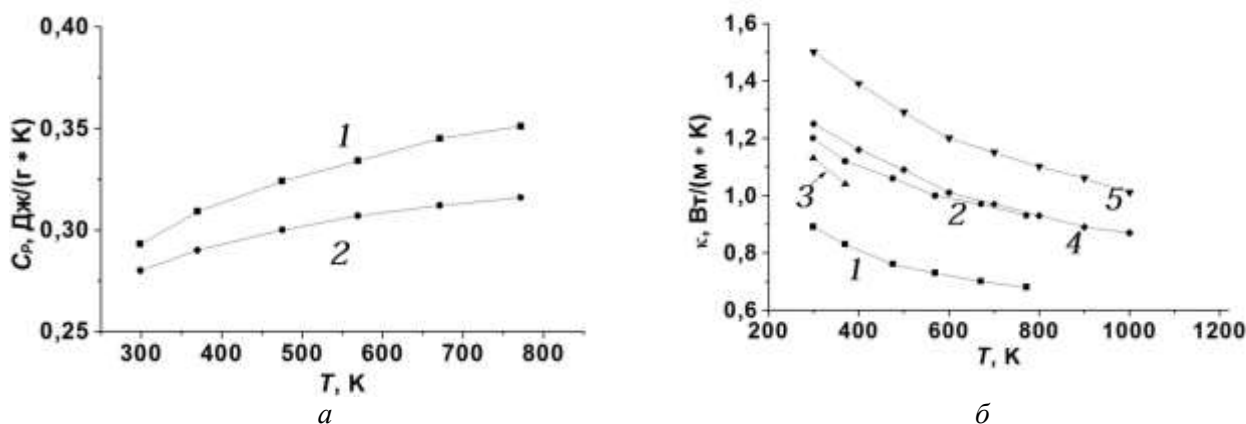


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости – (а) и коэффициента теплопроводности полупроводников сульфидов гадолиния – (б): 1 – образец ($GdS_{1.479}$), 2 – образец ($GdS_{1.498}$), 3–5 – литературные данные для МК: 3 - $GdS_{1.479}$, 4 - $GdS_{1.495}$, 5 - $GdS_{1.487}$.

Снижение коэффициента теплопроводности и повышение теплоемкости связано с достаточно высокой плотностью полуконгерентных границ кристаллитов, дислокаций и деформационных напряжений, что обеспечивает повышенное рассеяние фононов в поликристаллических керамических полупроводниках сульфидов гадолиния.

Автор выражает благодарность соавторам работы г.н.с., д.х.н. Баковцу В.В., н.с. к.х.н. Пищуру Д.П., м.н.с. Агажанову А.Ш., в.н.с д.ф.-м.н. Станкусу С.В.

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО БИОСОВМЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ИЗ ТИТАНА

Сударчикова М.А.

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

В медицине металлы и сплавы играют важную роль в качестве имплантируемых материалов. С появлением никелида титана (TiNi), который обладает высокими физико-механическими свойствами (эффектом памяти формы, соблюдением закона запаздывания и сверхэластичностью, которые максимально приближают к тканям организма) [1-5], появилась возможность разработать имплантаты, практически для всех областей медицины, в т.ч. медицинских изделий типа «стент», которые применяются в области малоинвазивной хирургии [1-6].

Однако недостатком материала является наличие в объеме и на поверхности сплава ионов никеля, токсичного для организма (вызывающего аллергические реакции, оказывает канцерогенное и мутагенное воздействие, повреждение ДНК, РНК, возникновение кислородных радикалов и так

далее), контактирующего с физиологическими тканями и жидкостями; более того, протекание коррозионного процесса в агрессивных (в т.ч. биологических) средах может приводить к нарушению функционирования изделий из никелида титана как в результате разрушения, так и ухудшения физико-механических характеристик из-за изменения химического состава поверхности [7-8].

При этом наноструктурирование материала позволяет улучшить коррозионные, механические и геометрические характеристики материала и производимого из него изделия [9-10]. А наиболее перспективным и действенным вариантом устранения недостатков материала при сохранении его достоинств является формирование на его основе композитов [11-17].

В связи с этим возникает необходимость в создании композиционного материала на основе никелида титана с поверхностным слоем, обладающим высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью, препятствующим контакту никеля с окружающей средой и, желательно, обеспечивающим повышение комплекса физико-механических характеристик. В качестве такого барьера может быть выбран титан, так как он обладает высокой биологической совместимостью, стойкостью к воздействию коррозионных сред, а также гальваническим подобием никелиду титана, схожим коэффициентом теплового расширения.

Целью данной работы являлось создание слоистых биосовместимых композиционных материалов на основе наноструктурированного сплава NiTi с эффектом памяти формы и сверхэластичностью и поверхностным слоем из титана для изделий медицинского назначения типа "стент" со значительно повышенным комплексом эксплуатационных характеристик.

Формирование одномерных композитов «подложка – поверхностный слой» проводилось на высоковакуумной многофункциональной системе напыления с использованием метода магнетронного распыления. Процесс проводился в вакуумированной камере из нержавеющей стали. Сама установка оснащена турбомолекулярным и форвакуумным насосами, ионным источником, который способен очищать, протравливать подложки и выполнять ионное ассистирование при осаждении вещества на подложку.

Согласно микродифракционной картине, энергодисперсному и рентгеноструктурному анализу объем никелида титана представлен основой из B2-фазы TiNi и включениями интерметаллидов Ti₂Ni. Оптимальные технологические условия для формирования биосовместимых композиционных материалов: 30 мин напыления на участок поверхности, дистанция напыления 15 см, мощность распыления 70% от максимально возможной.

Проведенные исследования механических свойств биосовместимого композиционного материала показали, что данный метод позволяет не только получить барьер против контакта никелида титана и физиологической среды, а также способный выдерживать нагрузки при проявлении сплавом сверхэластичности, закона запаздывания и ЭПФ и обеспечивает прочную связь с объемом материала через переходные слои.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову и к.т.н. М.А. Севостьянову.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 14-29-10208 «офи_м».

Литература

1. Гюнтер В.Э. и соавт. Имплантаты с памятью формы в медицине. Northampton, Massachusetts, USA: STT, 2002. – 234 с.
2. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
3. Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A. Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian metallurgy (Metally). 2011. Т. 2011. № 5. С. 437-448.
4. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринев С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37
5. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симачев С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
6. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
7. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава

с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.

8.Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.

9.Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.

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

11.Умнов П.П., Куракова Н.В., Молоканов В.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Влияние технологических факторов на качество поверхности проволоки - композита с аморфным металлическим покрытием // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 12. С. 38-42.

12.Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Куракова Н.В. Особенности деформации и разрушения композиционного материала на основе высокопрочной мартенситно-стареющей стали с быстрозакаленным поверхностным слоем из сплава CO69FE4CR4SI12B11 // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 3. С. 28-35.

13.Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.

14.М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринев К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биodeградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197

15.Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Демин К.Ю., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Использование способа ионно-атомного осаждения для создания одномерных композитов // Материаловедение, 2015, № 1, с. 47-51

16.Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457

17.Насакина Е.О., Ковалева Е.Д., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Микротвердость наноструктурного композиционного материала // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. – № 3, том 81. – С. 23 – 26

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОКСИДА ИНДИЯ (III), ПОЛУЧЕННОГО ОСАЖДЕНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНИТА АВ-17-8

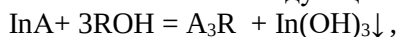
Евсевская Н.П.

Россия, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Yevsevskaya@mail.ru

Оксид индия In_2O_3 широко применяется в современной технике, являясь широкозонным полупроводником, обладает хорошей проводимостью при комнатной температуре. Используется в активных и пассивных компонентах фотоэлектронных приборов, в жидкокристаллических дисплеях, в качестве тепловых зеркал, для производства высокочувствительных газовых сенсоров и в солнечных элементах большой площади. В настоящее время внимание исследователей привлекают материалы на основе нанокристаллического оксида индия, исследование которых является важнейшим этапом в создании материалов нового поколения.

Одним из методов получения оксида индия является метод химического осаждения, основанный на осаждении прекурсора $\text{In}(\text{OH})_3$ с последующей кристаллизацией оксида при термической обработке. В данной работе предложен новый способ получения In_2O_3 , в котором в

качестве реагента осадителя используется сильноосновный анионит АВ-17-8 в ОН-форме. Данный процесс можно описать следующим уравнением:



где А – анион исходной соли индия, ROH, A₃R – анионит в -ОН и анионных – формах.

В этом случае удастся синтезировать гидроксид индия при довольно низком значении pH системы синтеза около 6-7, причем контролировать это значение не требуется. Кроме того, полученный продукт не содержит примесей катионов осадителя, например, натрия, и, следовательно, можно избежать многократных операций промывки и очистки осадка.

По данным многих исследований, осаждение In(OH)₃ традиционными осадителями (щелочью или аммиаком) идет через промежуточную стадию образования основных солей различного состава In₄(OH)₁₀SO₄, In₅(OH)₁₄Cl, In(OH)_{2.5}(SO₄)_{0.25} и т.п. Однако в случае анионообменного осаждения нами получен чистый гидроксид, который не содержит примесей основных солей, что подтверждено ИК-спектроскопией, микрорентгеноспектральным и химическим анализом. Прекурсор имеет соотношение In:OH в любой точке твердой фазы составляющее 1:3, т.е. соответствует стехиометрии фазы гидроксида. Были подобраны оптимальные условия: синтез вели при комнатной температуре из сульфата индия с 1,5 избытком осадителя в течение 40 минут. На основании данных дифференциального термического анализа, выбран температурный режим обжига гидроксида индия 400° С. Рентгенограмма прокаленных образцов имеет дифракционные пики, соответствующие чистой фазе In₂O₃. Частицы оксида имеют размер 50 нм, а также встречаются более крупные 0,5 мкм.

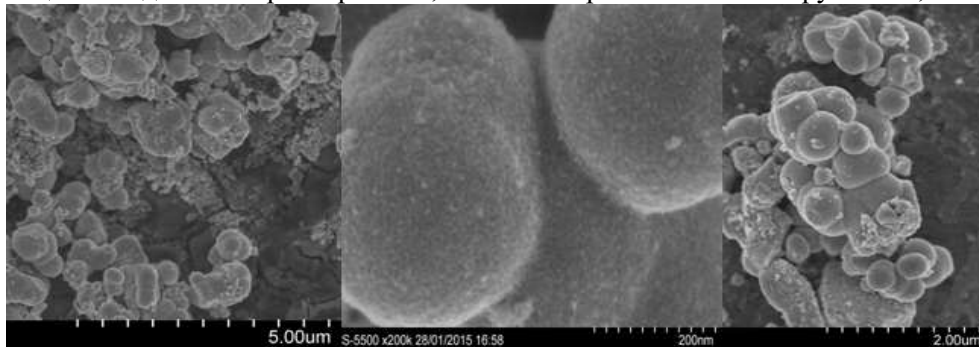


Рисунок 1 - Изображение частиц образца In₂O₃, полученных анионообменным осаждением в растровом электронном микроскопе

В работе обоснован и системно исследован метод получения In₂O₃, а также исследованы полученные продукты методами растровой электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофазового, термического и химического анализов.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ SM-SR-FE-CO-O

Халмирзаева Д.У.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, Khalmirzaeva.d@yandex.ru

Топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными объектами для разработок и исследований во всем мире. Высокая подвижность ионов кислорода, наряду с большими значениями электронной проводимости, устойчивости в окислительных атмосферах, делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах, например, в качестве электродов ТОТЭ, мембран для концентрирования кислорода, газовых сенсоров и др.

Синтез был проведен по глицерин-нитратной технологии на воздухе, с промежуточными перетираниями в течение 120 часов. Заключительный отжиг осуществляли при 1100°С с последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали рентгенографически. Определение параметров элементарной ячейки из дифрактограмм проводили с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА), как функцию температуры на воздухе в интервале температур 25-1100°С. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами йодометрического титрования и полного восстановления образца в токе водорода

Методом полнопрофильного анализа Ритвелда была уточнена кристаллическая структура всех однофазных образцов, определены параметры элементарных ячеек и координаты атомов. Кристаллическая структура оксидов с малыми концентрациями железа, подобно незамещенному кобальтиту самария-стронция $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$, описана в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $I4/mmm$. Рентгенограммы образцов с большей концентрацией железа были проиндексированы в рамках кубической ячейки пространственной группы $Pm\bar{3}m$. Для всех однофазных образцов из рентгеновских данных рассчитаны параметры и объем элементарных ячеек. Установлено, что параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ увеличиваются с ростом концентрации стронция и железа в образцах. Подобные тенденции можно объяснить с точки зрения размерных эффектов ($r_{\text{Sm}^{3+}}=1.38 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sr}^{2+}}=1.58 \text{ \AA}$, к.ч. 12; $r_{\text{Fe}^{3+}}/r_{\text{Fe}^{4+}}=0.785/0.725 \text{ \AA}$; $r_{\text{Co}^{3+}}/r_{\text{Co}^{4+}}=0.75/0.67 \text{ \AA}$).

На рисунках 1 и 2 приведены зависимости размеров элементарных ячеек от содержания самария и железа.

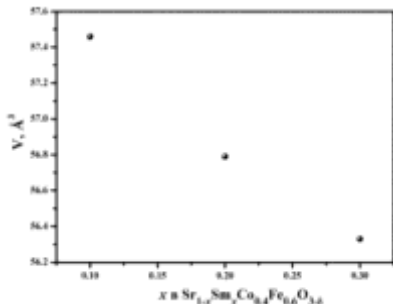


Рисунок 1 - Зависимость объема элементарных ячеек от содержания самария в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$

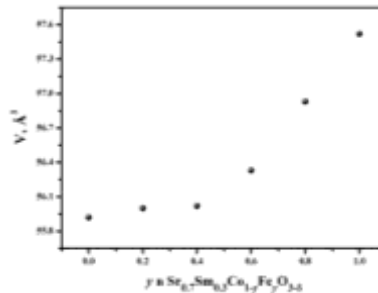


Рисунок 2 - Зависимость объема элементарных ячеек от содержания железа $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Абсолютное значение содержания кислорода для образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ определяли методом йодометрического титрования. увеличение концентрации железа в образцах $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ приводит к уменьшению индекса кислородной нестехиометрии. Это связано с тем, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом ($\Delta O_{\text{Fe}}=1.64$; $\Delta O_{\text{Co}}=1.7$) является полностью или частично донором электронов $\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$ и, следовательно, препятствует образованию дополнительного количества вакансий кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ в структуре оксида. Гетеровалентное замещение Sr^{2+} на Sm^{3+} препятствует образованию вакансий кислорода (для сохранения условия электронейтральности). Поэтому при увеличении содержания самария в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ величина δ уменьшается. В качестве примера, на рисунке 3 приведена зависимость содержания кислорода от концентрации самария в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$.

СТРУКТУРА, ЗЕРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА ВИСМУТА, ЛЕГИРОВАННОГО ТЬ И НО

Хасбулатов С. В.

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов на Дону, said_vahaevich@mail.ru

В работе представлены результаты исследования высокотемпературного мультиферроика, феррита висмута, BiFeO_3 , легированного, редкоземельными элементами (РЗЭ). [1,2]. Цель работы – выявить закономерности формирования структуры, диэлектрических и теплофизических свойств керамических образцов, феррита висмута, замещенного Ть и Но различной концентрации. Объектами выступили керамики состава $\text{Bi}_{1-x}\text{PZЭ}_x\text{FeO}_3$ (РЗЭ- Ть, Но, $x = 0.05-0.20$, $\Delta x = 0.05$). Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом при температурах из интервала $T_{1,2\text{синт}} = (1073-1173) \text{ K}$, $\tau_{1,2\text{синт}} = 4-6 \text{ час.}$ (в зависимости от состава) с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах, $T_{\text{сп}}$, равных 1203 K , $\tau_{\text{сп}} = 1,5 \text{ час.}$

На рис. 1 приведены результаты рентгеноструктурного исследования твёрдых растворов (ТР), $(\text{Bi}_{1-x}, \text{A}_x)\text{FeO}_3$ (А – Ть, Но). Рентгенофазовый анализ показал, что все исследованные ТР содержат примесные фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (1), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (2), обычно сопутствующие образованию BiFeO_3 , и фазы со структурой типа граната $\text{PZЭ}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (3), концентрация которых варьируется в зависимости от вида

РЗЭ и их концентрации. Наименьшее количество примеси имеют ТР $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{FeO}_3$, в которых обнаружен переход из ромбоэдрической (Рэ) фазы в морфотропную область, содержащую смесь двух фаз Рэ и ромбическую (Р). Практически во всех ТР объем (V) ячейки уменьшается с нарастанием количества РЗЭ, что соответствует логике уменьшения среднего радиуса A -катиона, исключение составляют ТР с Но, в котором V практически не изменяется.

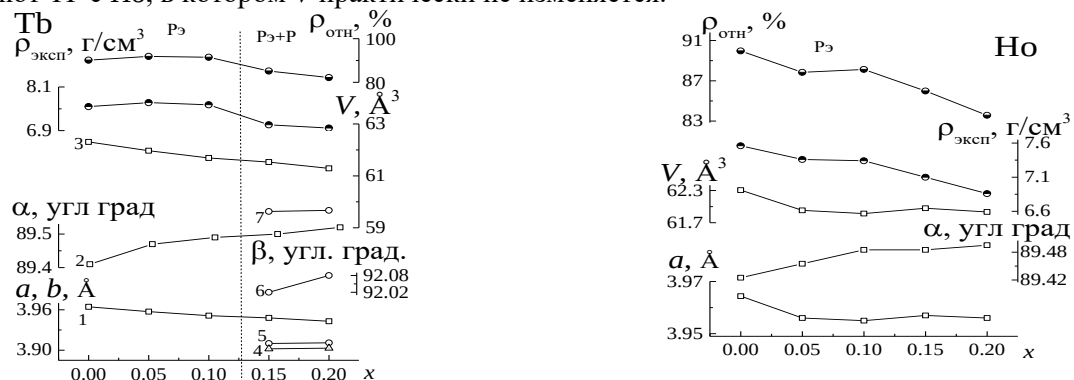


Рис. 1. Зависимости структурных параметров, экспериментальной, $\rho_{\text{эксп}}$ и относительной, $\rho_{\text{отн}}$ плотностей от концентрации: $\text{Tb}(x)$ – 1, 2, 3-параметр a , угол α , объем V ромбоэдрической ячейки, 4, 5, 6, 7- параметры b , a , угол β , V ромбической ячейки; $\text{Ho}(x)$ – параметр a , угол α , объем V ромбоэдрической ячейки.

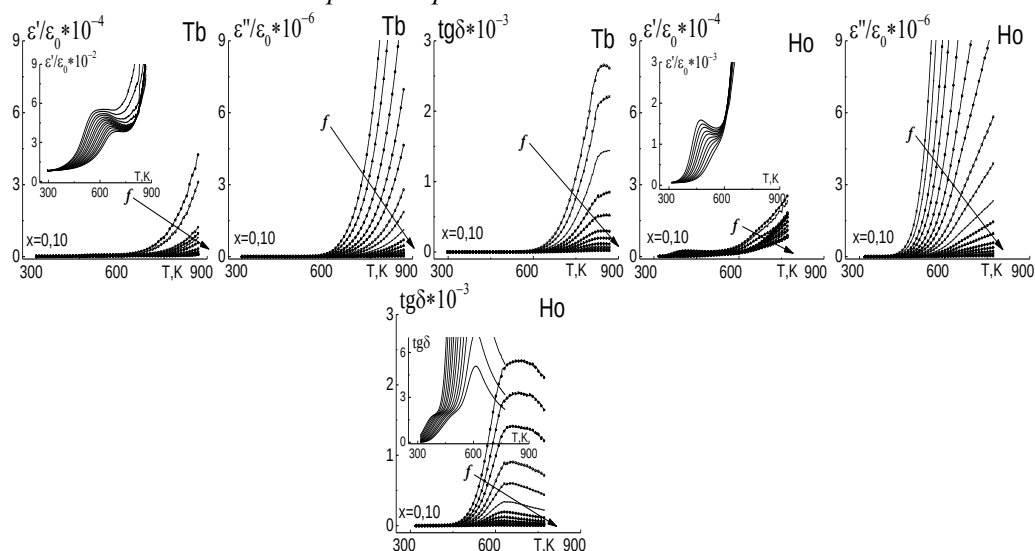
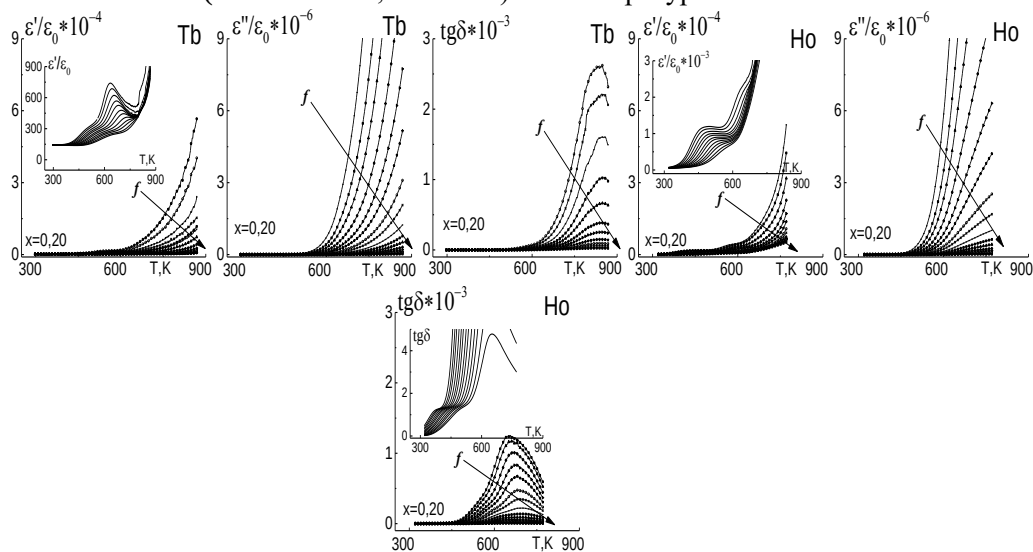


Рис.3 Зависимости ϵ'/ϵ_0 , ϵ''/ϵ_0 , $\text{tg}\delta$ образцов керамик $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.10-0.20$, $\Delta x = 0.05$) от температуры и частоты.



Продолжение рис.3

На рис. 2 показаны фотографии микроструктуры изученных объектов. Было установлено, что наиболее совершенны микроструктуры феррита висмута с более крупными РЗЭ. При уменьшении R_i и возрастании x увеличивается количество примесной фазы («серые» зерна), структура разрыхляется, межкристаллитные пространства заполняются жидкой фазой, утолщаются границы зерен, трансформируется их габитус.

Результаты исследования зависимостей действительных, $\varepsilon'/\varepsilon_0$, мнимых, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, $\tan\delta$, от температуры на разных частотах переменного электрического поля приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, в областях (400÷500) К формируются два сильно дисперсионных максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, особенностью которых является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие при увеличении частоты. Подобные явления, известные под названием Максвелл-Вагнеровской релаксации, наблюдались ранее в [3] и были связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек.

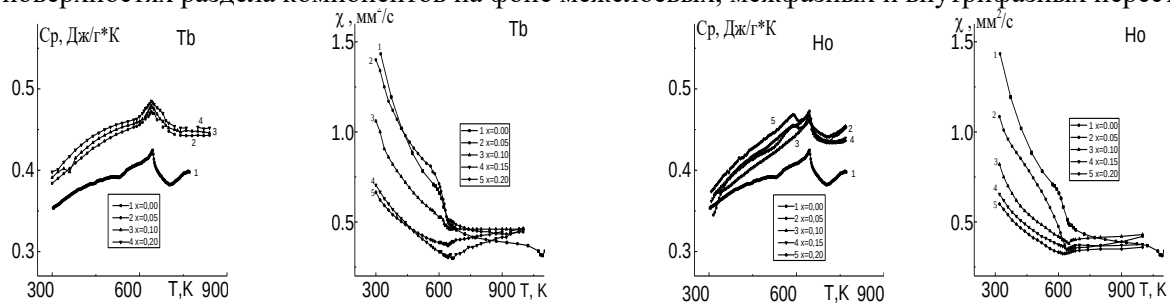


Рис4. Зависимости температуропроводности, χ , теплоемкости, C_p , BiFeO_3 , $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05-0.20$, $\Delta x = 0.05$) от температуры исследованных ТР

Зависимости теплофизических характеристик от концентрации вводимых модификаторов (рис.4). традиционны с минимумами и максимумами[3] вблизи температуры Нееля [4]

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., проф. Резниченко Л.А. и коллегам: н.с. НИИ физики ЮФУ Шилкиной Л.А. за проведение рентгенографического эксперимента, н.с. Алешину В.А. – за исследования микроструктуры, н.с. Омарову З.М., Бакмаеву А.Г. и к.ф.-м.н. Гаджиеву Г.Г. из Института физики им. Х.И. Амирханов ДНЦ РАН – за теплофизические исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36).

Список литературы

1. С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко Исследования высокотемпературного мультиферроика феррита висмута, легированного самарием // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона». 2015. №4.
2. Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А, Резниченко Л.А., Бакмаев А.Г., Омаров З.М., Алешин В.А.. Фазовый состав, микроструктура, теплофизические и диэлектрические свойства мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ // Теплофизика и аэромеханика, 2016. Т. 23. № 3. С. 461-466
3. Каллаев С. Н. А. Г. Бакмаев, Л. А. Резниченко. Термодиффузия и теплопроводность мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ в области высоких температур // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 8. С. 541-543.
4. Звездин К., Пятаков А. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. С. 465-470.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОДНОГО ИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\text{d}}$

Чебышев К.А.

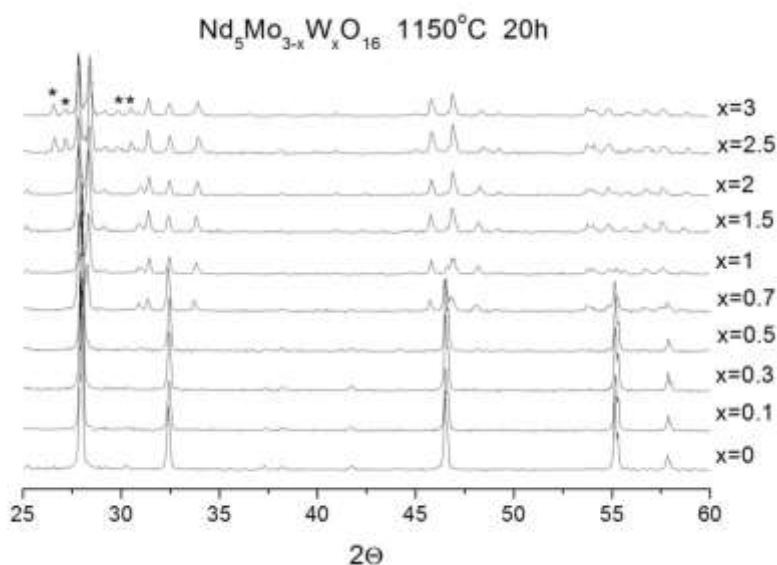
Украина, Донецкий национальный университет (Донецк). *Kostya.chebyshev@ua.fm*

Изоморфные замещения являются эффективным способом регулирования и улучшения функциональных свойств веществ. Регулирование межатомных расстояний, количества дефектов и электронной структуры необходимо для создания материалов с заданными характеристиками. Ионный транспорт в твердых телах является интересным функциональным свойством целой группы веществ с различным составом и структурой – твердых электролитов или супериоников. На сегодняшний день нет общей теории, позволяющей прогнозировать ионную проводимость в твердых телах. Можно выделить лишь общие сходные характеристики кристаллической решетки всех супериоников, такие, как наличие полостей, каналов и вакансий в структуре. Размер и поляризуемость входящих в структуру ионов также имеют большое влияние на транспортные свойства. Изучение этого влияния является актуальным вопросом в исследовании супериоников.

Молибдаты редкоземельных элементов обладают широким спектром функциональных свойств, и могут найти применение как магнитные материалы, люминофоры, ионные проводники, катализаторы. Одними из перспективных соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, являются молибдаты $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\text{d}}$, для которых высокие значения проводимости (сопоставимые с YSZ и материалами семейства LAMOX) достигаются уже при температурах 700-800°C. Однако, для использования данные соединения необходимо модифицировать для улучшения свойств: уменьшения электронной составляющей и повышения общей проводимости. Поскольку наличие электронной проводимости связывается со способностью ионов молибдена легко менять степень окисления, то в данной работе были изучены изоморфные замещения молибдена в молибдате $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\text{d}}$ на ряд элементов с различными степенями окисления.

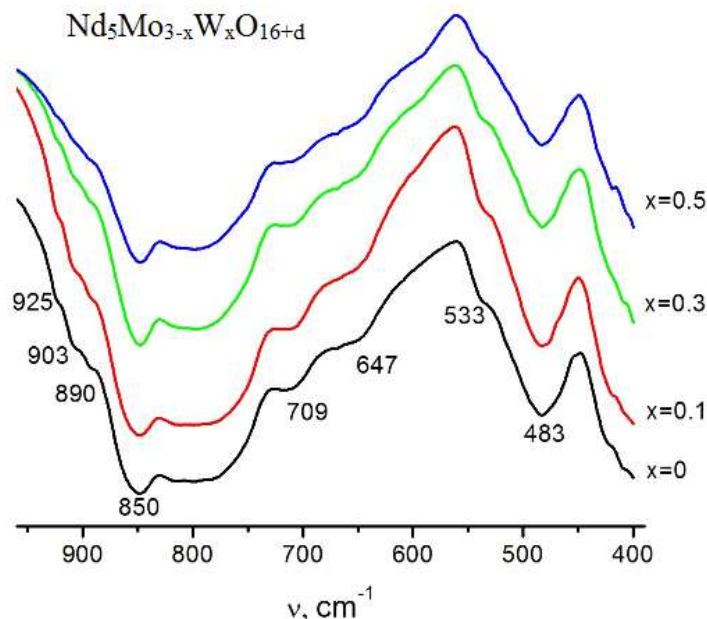
Синтезированные твердофазным методом образцы изучены с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, дериватографии, сканирующей электронной микроскопии. Также измерена электропроводность полученных твердых растворов.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в системе $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-\text{x}}\text{W}_\text{x}\text{O}_{16+\text{d}}$ кубическая флюоритоподобная фаза существует до $x=0.7$, причем однофазные образцы были получены до $x=0.5$. При большем содержании вольфрама сначала появляется фаза со структурой Nd_2WO_6 , которая существует до $x=3$. В образцах с наибольшим содержанием вольфрама ($x=2.5$ и $x=3$) на дифрактограммах появляются рефлексы, относящиеся к фазе со структурой $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (отмечены на рисунке).



В данных условиях синтеза введение 10мол.% вольфрама приводит к уменьшению параметра ячейки с 11.0343(2)Å до 11.0335(2)Å. Уточнением структуры методом Ритвельда показано, что модифицирование вольфрамом увеличивает межатомные расстояния Mo(W) – O с 1.71 до 1.75Å.

По данным FTIR-спектроскопии в рядах твердых растворов $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+d}$ изменения координационного окружения молибдена не наблюдается. При замещении смещения полос поглощения практически не происходит. Валентным колебаниям тетраэдра $\text{Mo(V)}\text{O}_4$ соответствуют линии: ν_1 (903, 850 cm^{-1}), ν_3 (812, 783, 709), ν_4 (483), колебаниям неодим-кислород – 533, 647 cm^{-1} .



Для структуры соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+d}$ характерно искажение флюоритной структуры. Катионы молибдена, вследствие маленького размера и большого заряда смещают ионы кислорода из позиций структуры флюорита и образуют тетраэдры MoO_4 . Ионы РЗЭ занимают два кристаллографически неравноценных положения с искаженным кубическим окружением. Сверхстехиометрический по отношению к флюориту кислород, вероятно, располагается в октаэдрических пустотах плотнейшей кубической упаковки катионов, аналогично описанным твердым растворам $\text{Me}(+2)_{2-x}\text{Me}(+3)_x\text{F}_{2+x/2}$, в которых дополнительные анионы не только располагаются в октаэдрах, но и формируют кластеры с образованием частиц F_2^- . В данных условиях синтеза введение 10 мол.% вольфрама приводит к уменьшению параметра ячейки с 11.0343(2) Å до 11.0335(2) Å. Уточнением структуры методом Ритвельда показано, что модифицирование вольфрамом увеличивает межатомные расстояния $\text{Mo(W)} - \text{O}$ с 1.71 до 1.75 Å. Поскольку содержание кислорода в октаэдрическом окружении не позволяет провести уточнение заселенностей этих позиций, методом валентности связи для них была рассчитана сумма валентных усилий. Согласно расчету, сумма валентных усилий составляет 1,32, 0,27 и 0,68 для позиций 2a, 6b и 24h, соответственно, что свидетельствует о предпочтительном расположении сверхстехиометрического кислорода в положении 2a.

Замещение молибдена на вольфрам в количестве 3 мол.% увеличивает значение общей проводимости примерно в два раза по сравнению с немодифицированным образцом. Введение ниобия, несколько снижает общую проводимость, а хром и ванадий существенно не влияют.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ С ПЕРОВСКитОВОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ АКТИВИРОВАНИИ.

Адришина Е. А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова (ИМЕТ РАН) Москва, Россия

E-mail: elena-adrshina@mail.ru

Материалы со структурой перовскита ABO_3 на основе соединений лантана LaMO_3 (где М – Mn, Co, Ni и Fe), обладают рядом интересных физических свойств, таких как высокая теплопроводность, магнитные свойства, каталитическая активность, электрическая проводимость. В состав перовскита входят А и В, катионы на которые можно влиять, и изменять химический состав фазы в широких

пределах. Такие материалы применяются для изготовления магнитогидродинамических генераторов, терморезисторов и твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

В данной работе порошки сложных составов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ (где М – Mn, Co, Ni, Fe), легированные Sr и Ca в подрешетке лантана (А – позиция), синтезировали золь – гель методом. В качестве исходных веществ использовали оксиды соответствующих металлов, азотную кислоту, а также кристаллогидраты нитратов металлов, которые растворяли в дистиллированной воде с учетом потерь при прокаливании. Полученный раствор нагревали до 80 °С и, перемешивая, добавляли гелеобразователь – поливинилпирролидон (ПВП) 2,5 масс. %. Сушку гелей проводили в СВЧ-установке с получением ксерогеля, который затем обжигали при температуре 850 °С и 900 °С с выдержкой 1 ч при максимальной температуре. Образцы в виде дисков диаметром 10×3 мм и балочек размером 4×4×40 мм прессовали при давлении 250 МПа, а затем обжигали на корундовых подложках в засыпке в печи с хромитлантановыми нагревателями при температуре 1300 °С, 1400 °С, 1500 °С с выдержкой при максимальной температуре 3 ч. Охлаждение образцов проводили по мере остывания печи до комнатной температуры.

Структуру ксерогелей характеризовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК). Синтез порошков изучали методом дифференциальной термогравиметрии, совмещенной с масс спектроскопией (ДТА + МС). Порошки после прокаливания исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), лазерной гранулометрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Были определены керамические (открытая пористость, водопоглощение, средняя плотность), механические, теплофизические свойства материалов и их электропроводность. В работе исследовано влияние ультразвукового активирования порошков на спекание керамики состава $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,2}\text{FeO}_3$ (где А – Sr, Ca) при температурах 1300 °С, 1400 °С и 1500 °С. Синтезированный при 850 °С порошок весом 50 – 100 г помещали в ультразвуковую ванну и измельчали в среде спирта. Время измельчения составляло от 2 до 5 минут. По результатам анализа гранулометрического состава измельчавшихся в ультразвуковой ванне порошков, установлено, что наиболее интенсивно диспергирование происходит в течение первых 5 минут. При дальнейшем увеличении времени разлома повышение дисперсности было незначительным. Сушку измельченных порошков проводили в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 400 °С.

Установлено, что предварительное ультразвуковое активирование порошков позволяет улучшить свойства керамики. Так на примере состава $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ средняя плотность керамики увеличивается на 10,01 %, а открытая пористость уменьшается на 5,38 %.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ Н-БУТИЛАТА ТИТАНА.

Челпанов В.И.

Россия, ИМЕТ РАН, vitaliy.chelpanov@gmail.com

Различные материалы, основанные на диоксиде титана, находят применение в современном мире, например, в катализе и, в частности, в фотокатализе, а также в газовой и жидкостной хроматографии. В случае высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) одной из приемлемых микроструктурных форм являются сферические частицы. Для микросфер (подразумеваются не полые, а заполненные шарообразные частицы, по устоявшейся терминологии, все же называемые именно микросферами) наиболее важными параметрами являются: их узкое распределение по размерам, сферичность микрочастиц, активность поверхности, удельная площадь поверхности, размер пор.

В настоящей работе предложен простой и дешёвый метод синтеза микросфер диоксида титана, основанный на гидролизе н-бутилата титана в среде абсолютизированного этилового спирта, позволяющий за счет изменения условий синтеза получать частицы размером от 0,4 мкм – 1,5 мкм при среднеквадратичном отклонении от размера в пределах 20%. При этом при получении частиц со средним размером около 1 мкм удалось достичь среднеквадратичного отклонения размера в ~ 8% (см. рис.1). По данным термогравиметрического анализа химический состав получаемого продукта гидролиза близок к $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot 0,4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По данным РФА исходные частицы являются

рентгеноаморфными, а по данным низкотемпературной сорбции азота удельная площадь поверхности составляет 250-300 м²/г.

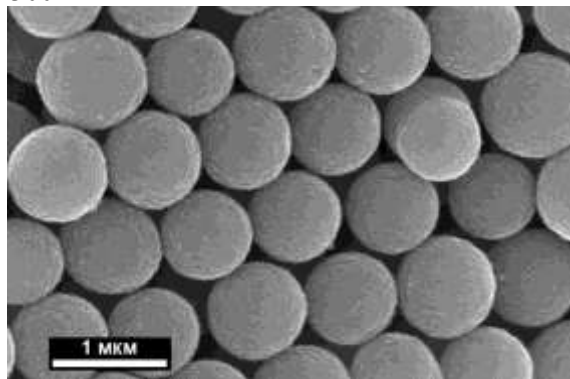


Рис.1. Пример получаемых микросфер. РЭМ.

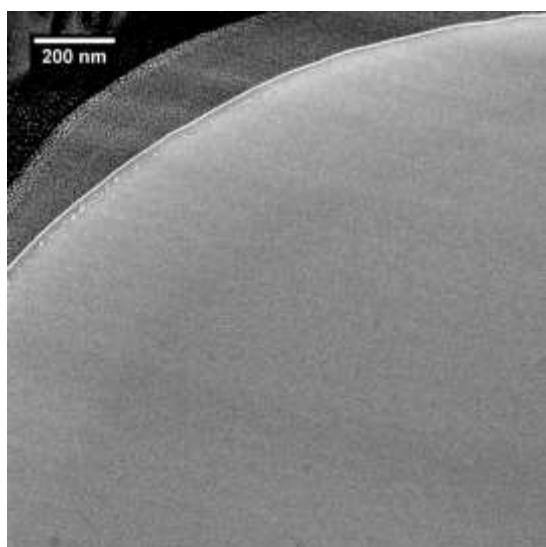
Было проведено исследование влияния на микроструктуру и свойства полученных микросфер различного рода постсинтетического воздействия, таких как термической и гидротермальной обработки. Было выявлено значительное влияние этих воздействий на кристалличность, пористость (удельную поверхность образца, удельный объем пор и их средний размер), химические и механические свойства. Причем простое термическое воздействие приводило к значительному понижению удельной поверхности микросфер (до 53 м²/г в момент начала кристаллизации при 400°С по данным термо-РФА и до менее, чем 3 м²/г при дальнейшем). Гидротермальная же обработка (2 часа, 170°С), позволяет достичь частичной кристаллизованности образца и сохранения удельной площади поверхности на достаточно высоком уровне (около 140м²/г). Примеры фотографий РЭМ и ПЭМ (в светлополевом и коническом темнополовом режимах) полученных микросфер представлены на рис 2.

Также, были измерены некоторые ключевые параметры, важные для сорбентов ВЭЖХ, такие, как сопротивляемость материала механическим нагрузкам и химическая устойчивость материала. Для оценки сопротивляемости материала механическим нагрузкам при помощи АСМ была измерена микротвёрдость микросфер диоксида титана после гидротермальной обработки (170°С, 2 часа). Она оказалась почти в 2 раза выше, чем у диоксида кремния – на сегодняшний день самого популярного наполнителя хроматографических колонок.

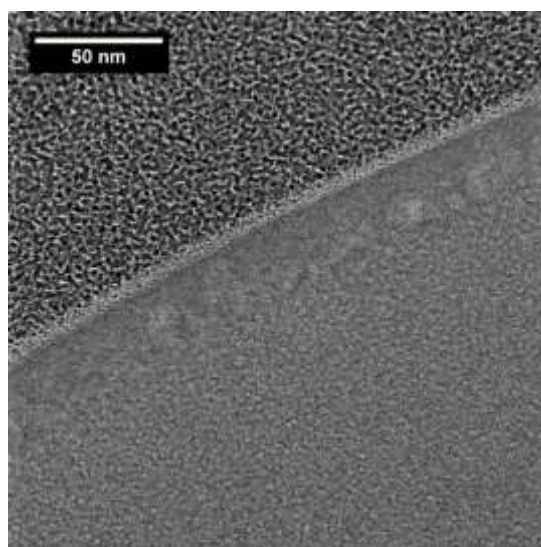
Для оценки химической устойчивости получаемых микросфер фиксированные навески образцов после гидротермальной обработки (170°С, 2 часа) были выдержаны (с временами 0,5 часа, 1,5 часа и 21 час) в водных растворах соляной кислоты и гидроксида натрия в диапазоне pH от 0 до 14. После чего методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой была измерена концентрация ионов титана в растворе. Проведенные измерения показали высокую устойчивость полученных микросфер к сильноокислым и, особенно, к сильнощелочным средам.

Выражение благодарности.

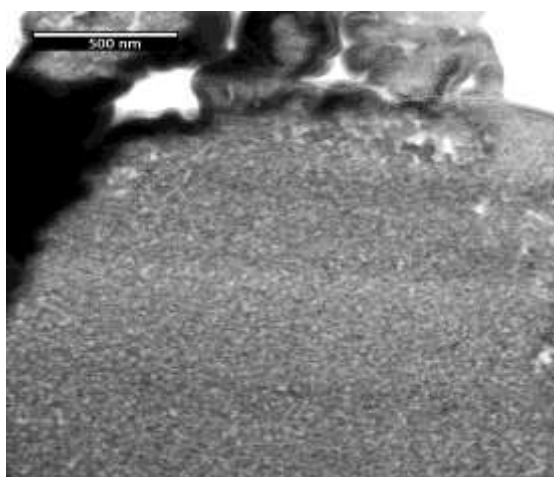
Научному руководителю к.х.н. Гаршеву А.В., а также к.т.н. Кантору М.М., Полубояринову А.С., Лебедеву В.А., Судьину В.В.



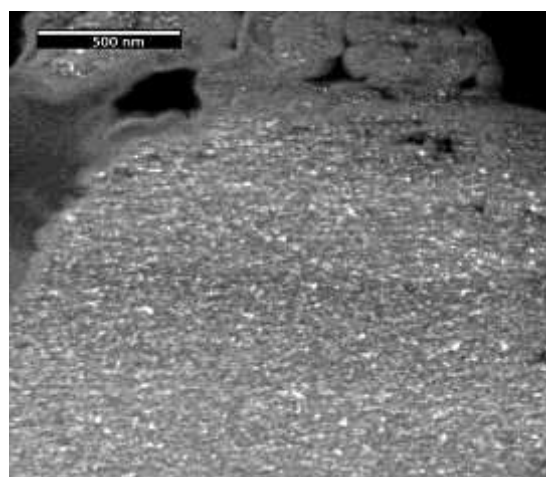
a



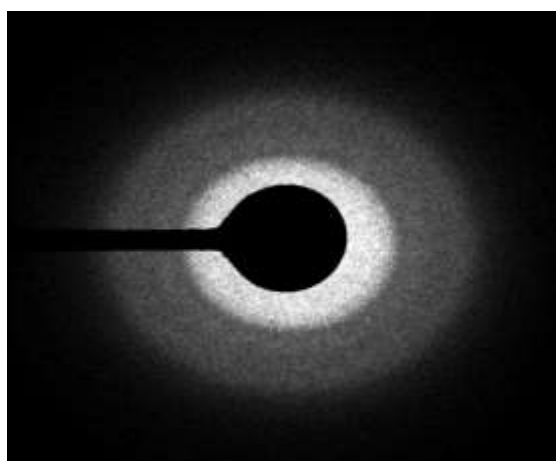
б



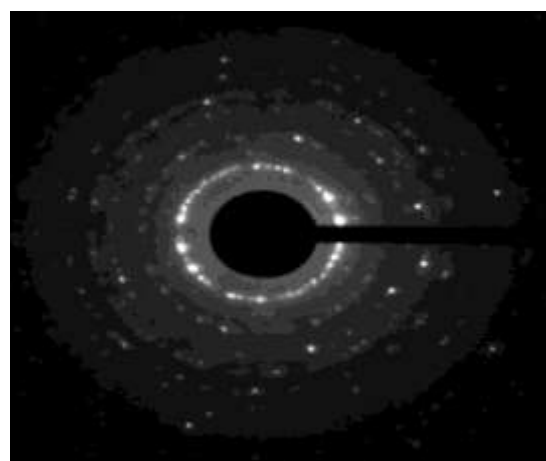
в



г



д



е

Рис. 2. Данные ПЭМ. а, б - микросферы до гидротермальной обработки (светлое поле), в - после гидротермальной обработки (светлое поле), г - после гидротермальной обработки (темное поле).

д и е - дифрактограммы образцов соответственно до и после гидротермальной обработки.

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА

Шевцов С.В.

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

В процессе высокотемпературной нитридации титана возможно получение как слоистых керамических и металлокерамических (дву-, трехфазные), так и однофазных нитридных материалов. При этом, чем выше температура синтеза, тем более близким к стехиометричному будет состав получаемой керамики.

Использование температур синтеза выше 2000 °С для титана сопряжено со значительным увеличением давления насыщенного пара нитрида, что вызывает увеличение массопереноса, идущего как с поверхности, так и из объема образца. На это указывает рост пористости в приповерхностном слое и появление полостей в объеме материала.

Также отмечается появление на поверхности кристаллов нитридной фазы с размером 3-15 мкм, обусловленное либо процессом осаждения на поверхность из газовой фазы, либо хемозпитоксимальным ростом. В редких случаях зафиксировано образование крупных кристаллов с размерами в десятки мкм.

Свободная поверхность образцов характеризуется поликристаллической структурой, размер зерен достигает 80-90 мкм. Ориентация кристаллов закономерно зависит от кристаллической ориентации поверхности, на которой происходит их зарождение и рост. На поверхности одного зерна формируется колония кристаллов с одинаковой ориентацией.

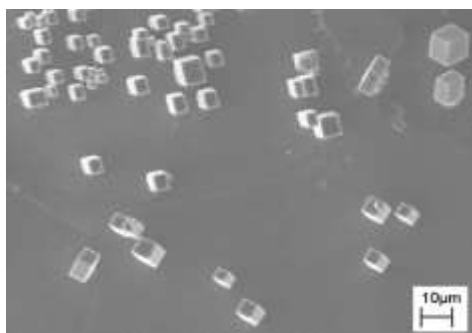


Рисунок 1 – Различная ориентация кристаллов на поликристаллической поверхности нитрида титана.

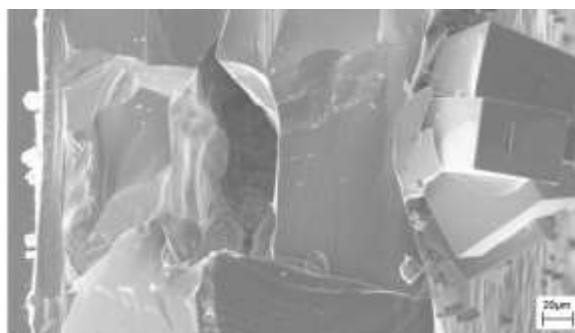


Рисунок 2 – Кубические кристаллы на поверхности нитрида титана, растущие в разных направлениях из одного центра кристаллизации; образование полости в объеме образца.

Автор выражает благодарность руководителю лаборатории №27 академику Солнцеву К.А., сотрудникам лаборатории №27 к.х.н. Кузнецову К.Б., Ковалеву И.А., Огаркову А.И.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

КИНЕТИКА НАСЫЩЕНИЯ ГАФНИЯ АЗОТОМ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДАЦИИ ПРИ 2 400 °С

Ковалев И.А.

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

Нитридам металлов подгруппы титана свойственны термическая стойкость, химическая стойкость в агрессивных средах, высокие значения электропроводности и твердости, поэтому сохраняется интерес к созданию керамических материалов на их основе. Традиционные способы создания керамических изделий базируются на компактировании и спекании соответствующих

порошков. В работах [1] предложен эффективный способ получения керамических изделий посредством полной нитридации металлических заготовок заданной формы.

Цель работы – установление закономерностей изменения массы поглощенного гафнием азота и фазового состава в процессе высокотемпературной нитридации.

Исходные образцы металла в виде ленты длиной 60 мм и сечением 3.0×0.5 мм нагревали в среде азота классификации "особо чистый" при температуре 2400 °С. Возможность проведения процесса прямой нитридации выше температуры плавления гафния показана в работе [1]. Длительность процесса составлял 4, 6, 11, 21, 30, 40, 50 и 60 мин.

Кинетику насыщения гафния азотом экспериментально определяли по приросту массы образца в течение 60 мин. Погрешность измерения массы составляла ± 0.0001 г. В процессе нагрева оценивали изменение электросопротивления образца.

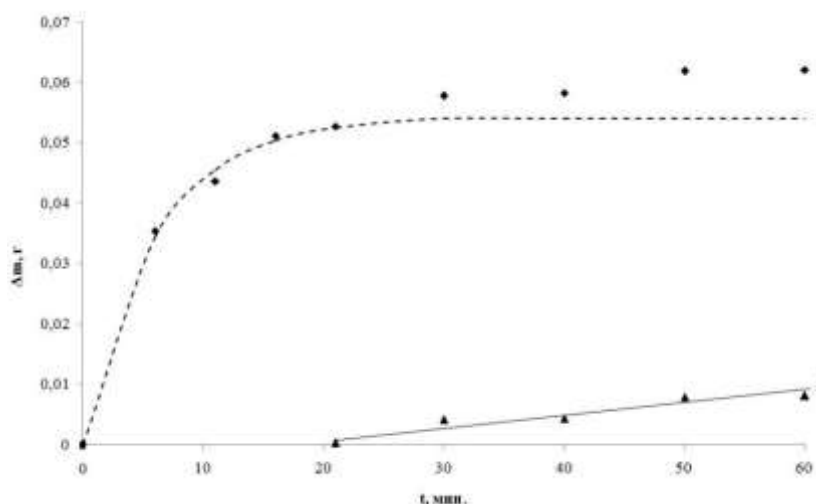


Рисунок 1 – Зависимости прироста массы преформы от времени процесса нитридации гафния при 2400 °С.

Линия - расчет, точки - эксперимент.

Кривая 1 на рисунке 1 характеризует кинетику прироста массы образца в процессе синтеза нитрида при 2400 °С. На первой стадии процесса (до 21 мин.) экспериментальные данные 1 хорошо аппроксимируется экспонентой $\Delta m = m_0[1 - \exp(-kt)]$ (кривая 2), на второй стадии происходит линейное отклонение от экспоненты (3).

Первая стадия соответствует процессу образования нитрида HfN_x , вторая – насыщению его азотом. Исследование структуры образцов показало, что эта зависимость коррелирует с изменением параметра кристаллической решетки, причем он уменьшается с увеличением температуры и продолжительности процесса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

Выражаю благодарность своему научному руководителю академику Солнцеву К.А. и всем сотрудникам лаборатории №27 НТК ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Патент на изобретение RU 2337058. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН). – 2008.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$ МЕТОДОМ SOLUTION COMBUSTION

Туркин Д.И.

Российская Федерация, Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН, turkin@ihim.uran.ru

Сильные магнитные корреляции и своеобразная кристаллическая структура в материалах с общей формулой $CaBaM_4O_7$ приводят к формированию в них сильных магнитоэлектрических эффектов ($M=Co$) [1], а также к образованию дальнего магнитного порядка при температурах,

близких к комнатным с $T_N=270$ К ($M=Fe$) [2]. Зарядовые состояния ионов переходного металла - один из основных факторов, определяющих магнитное состояние сложных оксидных систем. Данное исследование направлено на выявление влияния зарядовых состояний ионов переходного металла на кристаллическую структуру и магнитные свойства оксидов со swedenborgite - структурой на основе $CaBaM_4O_7$.

Объекты исследования – поликристаллы $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$ ($0 < x < 1$). Синтез материалов проводился путем solution-combustion из оксидов и нитратов металлов. Полученные прекурсоры обжигали при 1100°C в течение 40 часов. Полноту протекания реакции синтеза и степень чистоты полученных материалов оценивали методом рентгеновской дифракции (дифрактометр STADI-P, ф. STOE). Для исследования кристаллической структуры полученных материалов спектры рентгеновской дифракции обрабатывали методом полнопрофильного анализа Ритвельда в пакете FullProf2016.

Рентгеновской дифракцией при комнатной температуре установили, что образцы $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$ описываются орторомбической симметрией (пр. гр. $Pbn2_1$), тогда как $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$ – тригональной ($P31c$). Зависимости параметров и объема элементарной ячейки от концентрации допанта приведены на рисунке 1. Замещение $\frac{1}{2}$ ионов кальциевой подрешетки иттрием незначительно модифицирует объем элементарной ячейки. Замещение ионов кобальтовой подрешетки железом, напротив, приводит к значительному расширению элементарной ячейки.

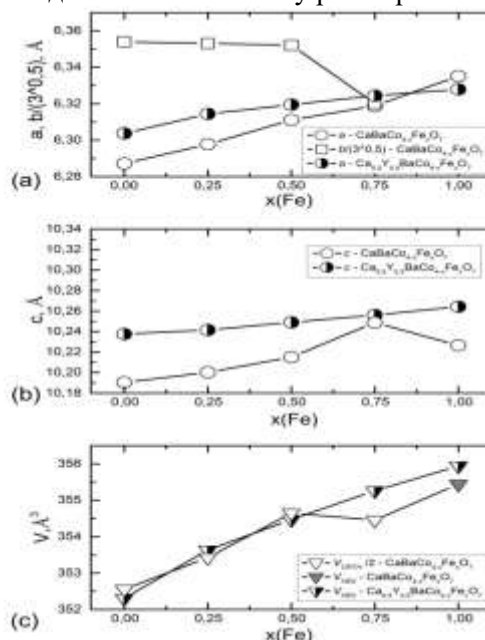


Рис. 1. Параметры решетки и объем элементарной ячейки образцов $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$ в зависимости от концентрации допанта.

Синтез на воздухе предполагает, что ионы железа полностью находятся в состоянии Fe^{3+} , поэтому снижение средней степени окисления переходного металла происходит за счет уменьшения количества Co^{3+} . Химические формулы исследованных образцов можно записать в следующем виде: $CaBaCo_{2-x}^{2+}Co_{2-x}^{3+}Fe_x^{3+}O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{2.5-x}^{2+}Co_{1.5-x}^{3+}Fe_x^{3+}O_7$. Повышение симметричности структуры при замещении $\frac{1}{2}$ ионов кальциевой подрешетки иттрием, по-видимому, вызвано снижением концентрации ионов Co^{3+} с выраженной активностью Яна-Теллера ввиду электронной конфигурации $e_g^3 t_{2g}^3$. Можно ожидать, что повышение симметричности структуры окажет значительное влияние на магнитные свойства твердых растворов $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$.

Автор выражает благодарность научному руководителю Г.В. Базуеву за помощь в проведении работы и обсуждении результатов.

Литература:

1. Caignaert V., Pralong V., Maignan A., Raevau B., Solid State Communications 149, 453 (2009).
2. Hollmann N., Hu Z., Wu H., Valldor M., Qureshi N., Willers T., Chin Y.-Y., Cezar J.C., Tanaka A., Brookes N.B., Tjeng L.H., Phys. Rev. B 83, 180405 (2011).

Секция 4
**«Биомедицинские материалы и
технологии»**

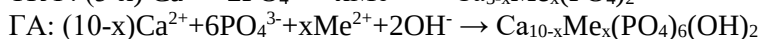
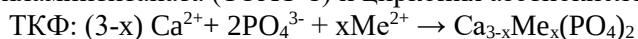
СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ НА ТИТАН И ЦИРКОНИЙ

Антонова О.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,
e-mail: osantonova@yandex.ru

Биологические материалы на основе фосфатов кальция получили широкое распространение для лечения костных заболеваний и повреждений в результате травм. Это связано с близостью состава химического состава и структуры таких синтетических материалов к естественной костной ткани. Однако разработанные материалы не удовлетворяют по многим характеристикам, которыми должен обладать материал для костной пластики в качестве прочного несущего имплантата или резорбируемой матрицы для восстановления костной ткани. Поэтому в настоящее время продолжают проводиться многочисленные научные исследования, направленные на разработку новых материалов, обладающих необходимыми свойствами – биологическими, механическими и физико-химическими. Современное состояние исследований и разработок в области материалов на основе фосфатов кальция обобщено в недавних обзорах [1-4]. Основные применяемые материалы фосфаты кальция – это гидроксиапатит (ГА) и трикальцийфосфат (ТКФ), обладающие близким химическим составом с соотношением Ca/P около 1,5-1,67, но имеющие различную кристаллическую структуру, что определяет их различное применение: ГА – не резорбируемое соединение для получения прочных имплантатов, ТКФ – резорбируемое соединение, используемое для синтеза матриц для регенерации костной ткани. Большое количество исследований, направленных на создание новых материалов, связано с синтезом замещенных форм ГА и ТКФ. Это объясняется возможностью достижения требуемых характеристик, например, получение необходимой прочности имплантата или высокой биорезорбции матрикса, или антимикробных свойств. Известны многочисленные данные по синтезу катион и анион замещенных форм ФК и технологии биосовместимых материалов на их основе. Однако подробный современный анализ показывает отсутствие систематических данных по влиянию природы ионных замещений и концентрационных соотношений на характеристики продуктов синтеза и особенности технологии материалов из них.

Синтез ГА и ТКФ проводили осаждением из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония с использованием аммиака в качестве осадителя при значении pH 9,3-9,7 для ГА и 6,8-7,2 для ТКФ. Титан и цирконий вводили с использованием водных растворов триэтиламтитаната (ТЭАТ-1) и циркония азотнокислого, соответственно, согласно реакциям:



Расчетная степень замещения Ca на Ti или Zr составляла 0,1; 0,5; 1; 5; 10 и 20 мол.% (составы 2 – 7). Расчетные составы приведены в таблице. После проведения синтеза ТКФ осадок фильтровали сразу после синтеза, а для ГА осадок подвергали операции старения в течение 21 суток для увеличения степени закристаллизованности апатитовой фазы и фильтровали [5]. Затем порошки сушили при 60 °C и прокаливали при 900 °C в течение 3 часов. Подъем температуры осуществляли за 4 часа со скоростью 220 °C/час. Полученные материалы исследовали методами: рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shimadzu 6000, излучение Cu K α) с использованием базы данных JCPDS PCPDFWIN. Для расчета параметров элементарной кристаллической ячейки использовался метод Ритвельда с привлечением программы FullProf Suite с применением приложений WinPlotr, WinPlotr-2006, DicVol06. Размер областей когерентного рассеяния рассчитывали по методу Шеррера (по ширине на полувысоте дифракционного максимума) для плоскостей отражения (0 2 10) – для ТКФ и (2 1 1) – для ГА. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) использовали для исследования морфологии и размера частиц (микроскоп Tescan Vega II).

В качестве контрольных образцов были получены по приведенным методикам β -ТКФ и ГА (составы 1 для каждой серии образцов). ТКФ формируется в структуре витлокита (тригональная сингония), ГА – со структурой апатита (гексагональная сингония). Расчетные по данным РФА значения параметров кристаллической решетки были близки к справочным данным (базы данных JCPDS PCPDFWIN, карта №70-2065 для β -ТКФ и № 09-0432 для ГА).

При введении катионов Ti и Zr в трикальцийфосфат основной образующейся фазой является β -трикальцийфосфат. При 10-20 мол. % (Ti) и 20 мол. % (Zr) замещении в гидроксиапатите происходит деструкция апатитовой фазы с образованием трикальцийфосфата. Выявлено уменьшение объема элементарной ячейки для катион-замещенных трикальцийфосфатов с увеличением степени

замещения. В цирконий-содержащих гидроксиапатитах происходит уменьшение объема элементарной ячейки с увеличением концентрации циркония, для титан-содержащих гидроксиапатитов наблюдается обратная тенденция.

Таблица.

Расчетные составы синтезируемых материалов ТКФ и ГА

Состав	Замещение, мол. %	Формула соединения ТКФ	Формула соединения ГА
1	0	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
2	0,1	$\text{Ca}_{2,997}\text{M}_{0,0015}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{9,99}\text{M}_{0,005}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
3	0,5	$\text{Ca}_{2,985}\text{M}_{0,0075}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{9,95}\text{M}_{0,025}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
4	1	$\text{Ca}_{2,97}\text{M}_{0,015}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{9,9}\text{M}_{0,05}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
5	5	$\text{Ca}_{2,85}\text{M}_{0,075}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{9,5}\text{M}_{0,25}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
6	10	$\text{Ca}_{2,7}\text{M}_{0,15}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_9\text{M}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
7	20	$\text{Ca}_{2,4}\text{M}_{0,3}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_8\text{M}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Автор выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН Баринову С.М., к.т.н. Смирнову В.В., к.т.н. Гольдберг М.А., к.х.н. Коновалову А.А., Смирнову С.В., а также всему коллективу лаборатории № 20 ИМЕТ РАН за помощь и поддержку в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-13-00123.

Список литературы

1.Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010, т.79, №1, с.15-32.

2.Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. Второе издание (стереотипное). // Наука, 2014, 255 с.

3.Dorozhkin S.V. Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates. // Acta Biomater. 2012. V.8. N.3. P.963-977.

4.LeGeros R.S. Calcium-phosphate based osteoinductive materials // Chem. Rev. 2008. V.108. N.11. P.4742.

5.Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Антонова О.С., Шворнева Л.И., Коновалов А.А., Кудрявцев Е.А., Смирнов С.В., Баринов С.М. Влияние старения в маточном растворе на характеристики порошков магнийзамещенных фосфатов кальция // Материаловедение. 2016. №8. С. 32-36.

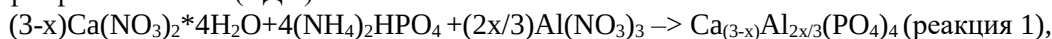
АЛЮМИНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЙ В-ТРЕХКАЛЬЦИЕВЫЙ ФОСФАТ: ФАЗОБРАЗОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЯ ПОРОШКОВ

Гольдберг М.А

ИМЕТ РАН, Россия, *e-mail: naiv.syber@gmail.com

β -трехкальцевый фосфат (β -ТКФ, витлокит) является одним из наиболее привлекательных биоматериалов для восстановления костной ткани благодаря превосходной биологической совместимости и остеоиндуктивности. Вместе с гидроксиапатитом (ГА), они являются наиболее широко применяемыми синтетическими материалами для восстановления костной ткани [1]. В литературе широко освещено влияние 1 и 2-х валентных катионов на свойства ГА и β -ТКФ -керамики [2-3]. В то же время, влияние 3-х валентных катионов, в том числе алюминия, освещено недостаточно. Показано, что при синтезе золь-гель методом алюминий-замещенных ГА (Al -ГА) начиная с минимальной концентрации - 10 ат. % формируются побочные фазы AlPO_4 , $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_{11}$, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_5$ и $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ [4]. В связи с этим, целью данной работы было установление влияния концентрации вводимых ионов алюминия на свойства алюминий - замещенных β -ТКФ в широком интервале концентраций до 20 моль. %.

Синтез порошков проводили по реакции 1 методом осаждения из водных растворов при взаимодействии растворов солей нитрата кальция (ЧДА) и нитрата алюминия (ЧДА) с раствором гидрофосфата аммония (ЧДА).



где $x=0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2$

Были получены материалы с соотношением $(\text{Ca}+\text{Al})/\text{P}=1,5$ и степенью замещения алюминия 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 20 моль. % по отношению к замещаемому иону кальция. Термообработку порошков проводили в муфельной печи при $T=900^\circ\text{C}$ на воздухе. Скорость нагрева составляла $220^\circ\text{C}/\text{час}$.

Соответствие химического состава было подтверждено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Исследования рентгенофазовым анализом (РФА) показали, что все порошки состоят из витлокитовых фаз. В материалах, содержащих менее 1 мол. % алюминия единственная фаза, полученная после термообработки при 900 °С, - это β -ТКФ (витлокит) (JCPDS No: 09-0169) с высокой степенью закристаллизованности, которая незначительно возрастает по мере введения алюминия. Введение 5 мол. % Al приводит к формированию изотипичной витлокитовой алюминий-замещенной фазы – $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ (JCPDS No: 48-1192) при существенном снижении степени закристаллизованности материалов, которая впоследствии снижается по мере роста концентрации замещающего катиона. Введение алюминия в решетку β -ТКФ приводит к снижению параметров a и c для обеих витлокитовых фаз по мере роста содержания Al, что связано с введением в решетку иона с меньшим радиусом- 0,054 нм для Al и 0,104 нм для Ca.

Величину областей когерентного рассеивания (ОКР) определяли по формуле Шеррера. Введение алюминия в β -ТКФ приводит к немономонному снижению величины ОКР в направлениях (1 0 10) и (0 2 10) по мере роста содержания замещающего катиона. Согласно данным растровой электронной микроскопии, материалы, не содержащие алюминий - рыхлые, состоят из отдельных, практически не агломерированных округлых частиц размером 30-70 нм. Введение алюминия приводит к увеличению агломерированности порошка. При низких концентрациях алюминия материалы состояли из агрегатов размером 500-1000 нм, сформированных округлыми частицами размером 30-50 нм, для состава, содержащего 0,1 моль% Al. По мере роста содержания замещающего катиона размер частиц снижался до 20-30 нм.

Согласно данным измерения удельной поверхности, введение алюминия в β -ТКФ приводит к некоторому снижению величины $S_{уд}$ до концентрации 1 моль.%. Начиная с 5 моль. % Al удельная поверхность возрастет, свидетельствуя о снижении размера частиц, и достигает максимального значения 128 м²/г для материала с 20 моль.% замещения. Такие изменения удельной поверхности коррелируют с изменением размера ОКР.

Таким образом, синтез Al - замещенных β -ТКФ методом осаждения из водных растворов позволяет получить материалы с витлокитовой структурой. Показано вхождение алюминия в решетку β -ТКФ и связанное с ним изменение параметров кристаллической ячейки во всем диапазоне концентраций - от 0,1 до 20 мол. % замещения. Введение 5 мол. % Al и более способствует формированию витлокитовой алюминий-замещенной фазы $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$. Исследование влияния концентрации вводимых ионов на параметры кристаллической ячейки ТКФ показало, что общей тенденцией является снижение параметров a и c . Также снижаются величина ОКР и размер кристаллов, а удельная поверхность возрастает по мере роста содержания Al.

Работа выполнена при поддержке гранта РФ № 16-13-00123.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В.В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также н.с. Фоминой А.А., к.х.н., с.н.с. Коновалову А.А., к.т.н. Титову Д.Д.

Список литературы

- 1.Dorozhkin S. V. Bioceramics of calcium orthophosphates //Biomaterials. – 2010. – Т. 31. – №. 7. – С. 1465-1485.
- 2.Shanmugam S., Gopal B. Antimicrobial and cytotoxicity evaluation of aliovalent substituted hydroxyapatite //Applied surface science. – 2014. – Т. 303. – С. 277-281.
- 3.Matsumoto N. et al. Preparation and characterization of β -tricalcium phosphate co-doped with monovalent and divalent antibacterial metal ions //Acta Biomaterialia. – 2009. – Т. 5. – №. 8. – С. 3157-3164.
- 4.Kaygili, O., Tatar, C., Yakuphanoglu, F., & Keser, S. (2013). Nano-crystalline aluminum-containing hydroxyapatite based bioceramics: synthesis and characterization. Journal of sol-gel science and technology, 65(2), 105-111.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ, ВОСПРОИЗВОДЯЩИХ СОСТАВ НАТИВНЫХ ТКАНЕЙ ЗУБОВ ЧЕЛОВЕКА

Гущин М. С.

Россия, Воронежский государственный университет, paul@phys.vsu.ru

Эмаль и дентин зуба человека представляют собой нанокомпозиты, структурные, морфологические и оптические свойства которых зависят от их неорганической (минеральной) и органической составляющих [1,2]. Для успешного решения задач современной терапевтической стоматологии, которые связаны с реставрацией нативных зубных тканей, необходимо использовать синтетические биоматериалы, обладающие функциональными характеристиками эмали и дентина зубов человека [3]. Существующие сегодня методики синтеза подобных биокompозитов дают возможность повторить морфологическую организацию зубного комплекса без воспроизведения его оптических свойств. Полное воспроизведение свойств твердой ткани зубов с использованием искусственных композитов невозможно без включения в их состав органической составляющей. Ее введение в биокompозит позволит максимально полно воспроизвести молекулярные характеристики и эмиссионные свойства нативной ткани – важной характеристики материалов. Поэтому актуальной является задача по синтезу биомиметических композитов с составом, близким к эмали и дентину зуба человека, которые воспроизводят оптические характеристики твердой зубной ткани.

В данной работе нами были синтезированы и исследованы биокompозиты на основе аналога минеральной составляющей твердой ткани зуба – карбонат-замещенного гидроксиапатита (КГАП), полученного из биологического источника кальция, и органической компоненты, состав которой включает в себя гиалуроновую кислоту и группу полярных аминокислот: L-аргинин гидрохлорид, L-гистидин, L-лизин гидрохлорид. Все компоненты были смешаны на основе изотонического раствора. Соотношение органической и неорганической составляющих композита было выбрано в соответствии с составом нативных тканей зубов человека. Для сопоставления характеристик зубных тканей и биомиметических материалов, моделирующих их состав, в нашей работе были также исследованы 10 образцов интактной эмали и 10 образцов интактного дентина. Метод рентгеновской дифрактометрии (РД) использовался для оценки влияния вводимой в состав биокompозита органической компоненты на структуру использованного нами гидроксиапатита кальция. Анализа молекулярного строения и контроля состава всех исследованных образцов производился методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Для сопоставления эмиссионных характеристик биокompозитов с нативной тканью зуба использовался метод фотolumинесцентной (ФЛ) спектроскопии.

Анализ результатов, полученных методом РД, показал, что межплоскостные расстояния и параметры кристаллической решетки, а также соотношения интенсивностей рефлексов от гидроксиапатита на дифрактограммах образцов с различным соотношением минеральной/органической компонент, остаются неизменными. Методом ИК-спектроскопии показано, что основные высокоинтенсивные моды в спектрах всех образцов соответствуют колебаниям, которые характерны для нанокристаллического КГАП. Также наблюдается появление дополнительных мод, связанных с введением в образцы органической составляющей. По данным ФЛ-спектроскопии видно, что вклад в полосу люминесценции биокompозитов вносит как минеральная, так и органическая основа. В зависимости от соотношения закладываемых органической и неорганической компонент появляется перераспределение интенсивностей максимумов полос люминесценции.

Таким образом, с применением комплекса структурно-спектроскопических методов удалось показать, что спектр люминесценции интактной эмали зуба совпадает со спектром синтезированного нами КГАП, использованного в качестве минеральной составляющей биомиметических композитов, и определяется его структурными дефектами. Определено, что для достижения аналогичных оптических спектров биокompозита и интактной эмали зуба достаточно использования органической составляющей на уровне 5%, неорганической – 95%. Оптические эмиссионные характеристики интактного дентина максимально полно воспроизводятся в спектре люминесценции биокompозита с соотношением органической и неорганической составляющих 40%/60%.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (проект № 16-15-00003).

Выражаю благодарность за помощь в выполнении работы научному руководителю д.ф.-м.н. Середину П.В., а также коллегам к.ф.-м.н. Голощапову Д.Л., к.ф.-м.н. Кашкарову В.М., к.ф.-м.н. Лукину А.Н., д.м.н. Ипполитову Ю.А., PhD Prutskij T.

Литература

1. Nanci A. Ten Cate's Oral Histology: Development, Structure, and Function. Elsevier Health Sciences, 2014. 407 p.
2. Robinson C. et al. Dental enamel: formation to destruction. CRC Press, 1995. 300 p.
3. Sowmya S. et al. Role of nanostructured biopolymers and bioceramics in enamel, dentin and periodontal tissue regeneration // Prog. Polym. Sci. 2013. Vol. 38, № 10–11. P. 1748–1772.
4. Goloshchapov D.L. et al. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell // Ceram. Int. 2013. Vol. 39, № 4. P. 4539–4549.

ГИДРОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНЫ – НОВЫЙ КЛАСС АНТИОКСИДАНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Клетиков С.С.

Россия, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, e-mail: kletikov@gmail.com

В настоящее время большое внимание в научных исследованиях уделяется поиску новых биологически активных соединений для снижения и контроля свободных радикалов в организме живых существ.

Пероксидное окисление липидов (ПОЛ) является участником регуляции клеточных функций. Вследствие цепных реакций, происходящих в организме, усиливается накопление продуктов ПОЛ, способных вызывать нарушение структуры различных биологических субстратов, и, тем самым, повреждать белки и липиды биомембран, инактивировать ферменты, изменять строение макромолекул, целостность клетки и внутриклеточных органелл [1]. Основным субстратом перекисного окисления являются ненасыщенные и полиненасыщенные жирные кислоты фосфолипидов, эфиров холестерина и т. д. Это обусловлено наличием в этих соединениях химически неустойчивых двойных связей, легко разрывающихся при взаимодействии со свободными радикалами [2]. Дисбаланс между антиоксидантной и прооксидантной активностью систем в тканях вызывает развитие оксидативного стресса, являющегося одним из ведущих этиологических факторов в развитии патологических процессов. Одним из универсальных «защитников» клетки от избыточного ПОЛ являются антиоксиданты – биологические активные соединения, выполняющие защитную функцию за счет способности «гасить» воздействие свободных радикалов [3].

Физико-химические, и, в частности, электрохимические характеристики порфиринов позволяют рассматривать этот класс соединений как перспективных антиоксидантов, одним из которых может быть 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфин ($H_2T(4-OHPh)P$) [4-6].

Оценку антиоксидантной активности порфирина проводили по реакции взаимодействия данного соединения со свободным радикалом 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом (DPPH). Для изучения реакции взаимодействия порфирина с DPPH использовали метод циклической вольтамперометрии.

Биологические исследования воздействия 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина на антиоксидантную систему защиты живых организмов проводили на крысах. Объектами исследования служили 30 белых крыс линии Вистар. Крыс разбили на три группы по 10 особей (по пять самок и самцов). Контрольную группу поили водой; вторую – водным раствором Твин-80; третью – водным раствором порфирина с Твин-80. Предметом исследования явилась кровь и сыворотка крови, которую собирали в специальные вакуумные пробирки с ЭДТА К2 и активатором свертывания и гелем из хвостовой артерии с соблюдением правил асептики и антисептики.

Из методов исследования применяли подсчет форменных элементов крови, определение гемоглобина, гематокрита, эритроцитарных индексов с помощью полуавтоматического гематологического анализатора BC-2800 VET; содержание малонового диальдегида (МДА) и церулоплазмина (ЦП) проводили на спектрофотометре «Solar 1251». Полученные результаты приведены в табл.1.

В ходе проведения исследований не зафиксировано нарушений физиологического состояния крыс, а так же не установлено существенных изменений массы тела и гибели подопытных животных. Как показывают данные, раствор Твин-80 с порфирином не ухудшают показатели крови.

В ходе проведения исследования установлено, что под действием исследуемого порфирина, по сравнению с контрольной группой, происходит уменьшение концентрации форменных элементов, циркулирующих в периферической крови: эритроцитов – на 12.5 %, лейкоцитов – на 21.2 %; тромбоцитов – на 4% ($p \leq 0,05$). Следовательно, уменьшается гомеостаз, улучшается текучесть крови,

что способствует улучшению снабжения кислородом всех тканей организма. Содержание гемоглобина в крови повысилось на 12%, тем самым увеличивая способность крови переносить большее количество кислорода к органам и тканям. Особых изменений в показателях крови второй и третьей группы не наблюдается. Однако количество тромбоцитов в третьей группе увеличилось на 18% (по сравнению с раствором твина), что ускоряет процесс коагуляции (свертывания) крови.

Таблица 1. Гематологические показатели сыворотки крови крыс и содержание МДА и церулоплазмينا в трех испытываемых группах.

Показатель	Контр. (1 гр.)	Твин-80 (2 гр.)	Сравн. с контр.	Твин-80 +порф. (3 гр.)	Сравн. с контр.	Сравн. со 2 гр.
Лейкоциты WBC, $\times 10^9/\text{л}$	7.03	5.33	↓24.2%	5.54	↓21.2%	↑3.9%
Гемоглобин HGB, г/л	85.2	96.1	↑13%	95.5	↑12%	Без изм.
Эритроциты RBC, $\times 10^{12}/\text{л}$	8.62	7.54	↓12.5%	7.57	↓12.5%	Без изм.
Средний объем эритроцита MCV, мкм	45.32	47.48	↑4.77%	46.49	↑2.58%	↓2.08%
Среднее содержание гемоглобина в отдельном эритроците MCH	9.9	12.05	↑21.7%	12.15	↑22.7%	Без изм.
Средняя концентрация гемоглобина в эритроците MCHC, г/л	218	254	↑16%	260	↑19%	↑2.36%
Гематокрит HCT, %	39.02	36.8	↓5.69%	35.99	↓7.76%	↓2.20%
Тромбоциты PLT, $\times 10^9/\text{л}$	463	407	↓12%	480	↑4%	↑18%
Малоновый диальдегид MDA	10.41	9.55	↓8.26%	8.43	↓19.02%	↓11.7%
Церулоплазмин Мг/дл	0.299	2.29	↑665%	2.77	↑826%	↑21%

В любом живом организме существует защитная антиоксидантная система, направленная на снижение токсического действия радикалов. К таким антиоксидантам относится медьсодержащий белок – церулоплазмин, который является одним из важнейших показателей антиоксидантной системы защиты живых организмов. Было показано, что антиоксидантные свойства ЦП обусловлены его электроноакцепторными свойствами [7]. Содержание ЦП в сыворотке крови в окислительно-восстановительных реакциях увеличилось в 9.3 раза по сравнению с контролем, что позволяет этому белку окислять железо Fe^{2+} в Fe^{3+} и трансферрин без образования токсических продуктов. Однако, в опытных группах этот показатель значительно выше по сравнению с контролем. Применение раствора Твин-80 и раствор Твина с порфирином увеличили содержание ЦП в 7.7 и 9.3 раз соответственно. Такое повышение ЦП вызывает опасения, что крысы страдают инфекционными заболеваниями, в скрытой или хронической форме, также превышение этого белка отмечается при циррозе печени или гепатите. Хронический воспалительный процесс, как правило, сопровождается повышением содержания МДА в сыворотке крови, отражая, таким образом, активацию процессов ПОЛ [8]. Однако, при применении данного порфирина концентрация МДА в сыворотке крови по сравнению с контролем снизилось на 19% (по сравнению с раствором Твин-80 МДА снизился на 11,7%), что подтверждает снижение активности процессов ПОЛ. Вероятно, 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфин усилил белоксинтетическую функцию печени, что привело к увеличению концентрации церулоплазмينا в сыворотке крови.

Литература

1. Марченко С.И. Конспект лекций по курсу технология лекарственных форм и галеновых препаратов для студентов специальности «Технология фармацевтических препаратов». – Одесса: Одесский Национальный Политехнический Университет, Химико-Технологический Факультет, Кафедра Органических и Фармацевтических Технологий, 2002. 72 с.
2. Лебедев В.В. // *Вест. РАМН*. 2004; №2: 34-40.
3. Лапин А.А., Горбунова Е.В., Зеленков В.Н., Герасимов М.К. Определение антиоксидантной активности вин кулонометрическим методом (Научно-методическое пособие) – М.:РАЕН, 2009. 64 с.
4. Тесакова М.В., Семейкин А.С., Парфенюк В.И. // *Электрохимия*. 2015; **51**: 773-779.
5. Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Тесакова М.В., Семейкин А.С., Парфенюк В.И. // *Макрогетероциклы*. 2014; **7**, Вып. 3: 218-224.
6. Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2015; **19**: 1034–1038.
7. Connor J.R., Bencovic A. // *Ann. Neurol*. 1992; **32**: 51–61.
8. Назаренко Г.И., Кишкун А.А. Клиническая оценка результатов лабораторных исследований. – М.: Медицина, 2000. 544 с.

Научный руководитель – д.х.н., проф. В. И. Парфенюк.

Автор выражает благодарность к.т.н. Тесаковой Марии Васильевне (ИХР РАН), д.б.н., проф. Борисовой Елене Анатольевне, заведующей кафедрой общей биологии и физиологии ИвГУ и кафедре акушерства, хирургии и незаразных болезней животных Ивановской ГСХА и организованном при ней лечебно-профилактическом и лабораторно-диагностическом ветеринарном центре «Ветасс».

ПОЛУЧЕНИЕ БИОМАТЕРИАЛА Ti-Nb-Ta ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ТИПА «СТЕНТ»

Конушкин С.В.

Россия, ИМЕТ РАН, venev.55@mail.ru

Сплавы медицинского назначения должны отвечать требованиям биомеханической и биохимической совместимости с организмом человека. Например, материал ножек бедренных компонентов эндопротеза тазобедренного сустава должен обладать модулем Юнга 10-40 ГПа, проявлять эффект сверхупругости более 0,5 %, $\sigma_b \geq 800$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 500$ МПа, $\delta \geq 8\%$, $\sigma_{-1} \geq 400$ МПа, содержать только биосовместимые составляющие, разрешенные к медицинскому применению, и обладать высокими антикоррозийными свойствами в средах организма.

Активно используемым материалом для медицинских имплантов (в том числе типа «стент») является никелид титана (нитинол, Ti-Ni). Он обладает эффектами памяти формы и сверхупругости, что значительно повышает его биомеханическую совместимость, но он содержит канцерогенный никель, ионы которого могут попасть в организм при повреждении защитной оксидной пленки и вызвать аллергическую реакцию. Также важно, что нитинол является химическим соединением; это влечет за собой резкую зависимость его свойств от состава, который, как правило, не может быть гарантирован точнее 0,2 %.

В настоящее время ведутся работы по созданию и использованию в медицине сплавов с памятью формы на основе титана без никеля, проявляющих эффект сверхупругости. Одним из направлений по улучшению биосовместимости медицинских имплантов является создание материалов на основе твердых растворов систем Ti-Nb-Ta. Очень важно, что они состоят только из биосовместимых, разрешенных к медицинскому применению компонентов и в то же время могут проявлять эффект псевдоупругости за счет реализации обратимого мартенситного превращения с ресурсом полностью обратимой деформации около 3%.

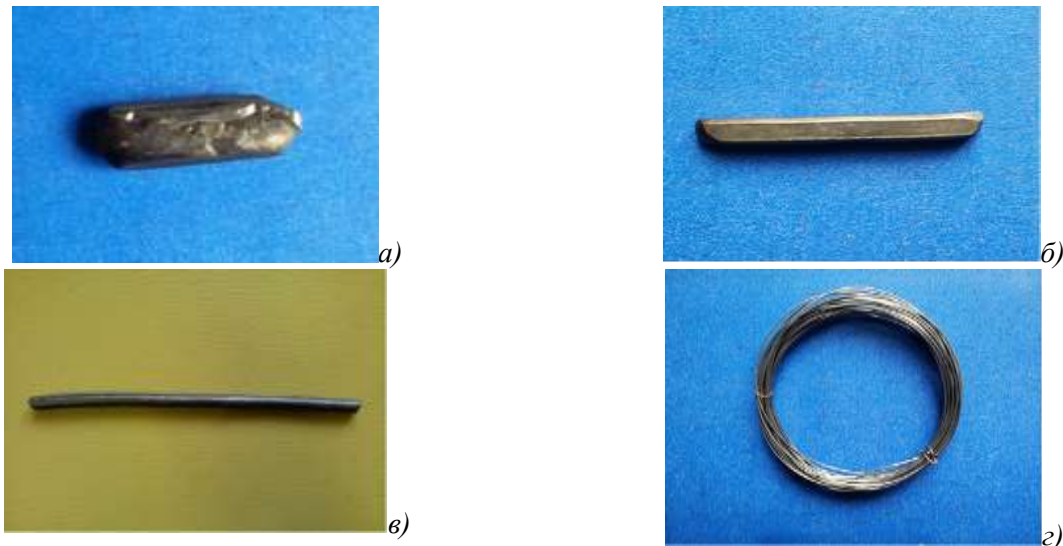


Рис.1. а – слиток после первой прокатки в калибрах; б – заготовка после прокатки в калибрах; в – пруток после ротационной ковки; г – проволока после волочения.

Для отработки технологии получения проволоки для стентов было выбрано несколько составов сплава Ti-Nb-Ta: Ti-22Nb-6Ta, Ti-25Nb-25Ta, Ti-23Nb-13Ta.

Исходными материалами были йодидный титан, тантал и ниобий высокой чистоты.

Методом пятикратного электродугового переплава с нерасходуемым электродом в атмосфере аргона были получены слитки данных сплавов массой 60 грамм. После выплавки слитки были подвергнуты гомогенизационному отжигу в течение 12 часов при температуре 600°C в вакууме 10^{-5} мм. рт. ст.

После гомогенизационного отжига слитки прокатывали в ручьях до размеров 10×10 мм при комнатной температуре. Далее заготовку подвергали ротационной ковке до диаметра 1,8 мм при комнатной температуре. Далее заготовку волочили до диаметра 0,28 мм при температуре 150-200°C.

Фильеры подогревались до 400°C. В качестве смазки использовался аквадаг. При накоплении деформации в 50-70% заготовку подвергали последеформационному отжигу при температуре 600°C в течении 30 минут в вакууме 10^{-5} мм. рт. ст.

На рисунке 1 (а-г) представлена заготовка на различных этапах изготовления.

Таким образом, в результате была отработана технология и получена проволока из сплавов системы Ti-Nb-Ta.

Работа выполнена при поддержке гранта «УМНИК-16-10» по договору №11016ГУ/2016 от 13.02.2017.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н., чл.-корр. РАН А.Г. Колмакову и к.т.н. М.А. Севостьянову.

Список литературы

1. Жукова Ю. С., Филонов М. Р., Прокошкин С. Д. Новые биосовместимые сверхупругие титановые сплавы для изготовления медицинских имплантов // Нанотехнологии и охрана здоровья, Том IV, № 2 (11) – 2012, с. 10-15.

2. Ю.С. Жукова Достоинства и перспективы наноструктурирования сплавов Ti-Nb-Ta медицинского назначения // Сборник научных трудов Всероссийской научной школы для молодежи «Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы» (4-9.10.2010, Москва, НИТУ "МИСиС"), с. 177-178.

3. В.А. Шереметьев, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, В. Браиловский, М.И. Петржик, С.Д. Прокошкин, Ю.А. Пустов, М.Р. Филонов. Исследование механических и электрохимических характеристик термомеханически обработанных сверхупругих сплавов Ti-Nb-(Ta,Zr). Металловедение и термическая обработка металлов, 2013, № 2, с. 43-52.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-Zr-Nb

Кудряшова А.А.

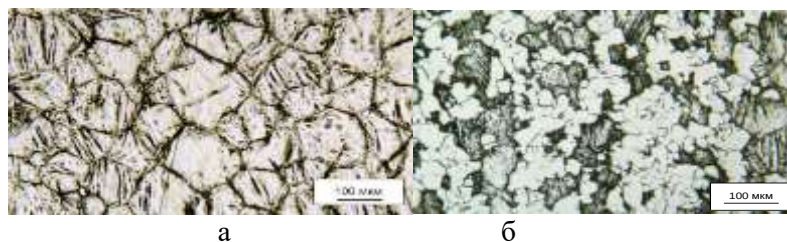
*Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
nastya.cudriaschova@yandex.ru*

Безникелевые титановые сплавы с памятью формы на основе системы Ti-Zr с добавлением Nb и Ta обладают уникальным нелинейным сверхупругим поведением, близким к поведению тканей человеческого тела. Благодаря этому уникальному механическому поведению и низкому значению модуля Юнга, близкому к плотной костной ткани, в этих сплавах достигается высокий уровень биомеханической совместимости, что делает их наиболее перспективными материалами для костных имплантатов, функционирующих под нагрузкой.

Термомеханическая обработка (ТМО) эффективна для управления структурой и функциональными свойствами титановых сплавов с памятью формы. Применение одного из методов ТМО – радиально-сдвиговой прокатки (РСП), делает возможным получение прутковых заготовок круглого сечения, востребованных при изготовлении костных имплантатов. Более того, методом РСП обеспечивается формирование уникального структурного строения металла путем глубокой проработки его структуры в длинномерных объемах.

Сплав Ti-18Zr-14Nb (ат.%) был подвергнут многостадийной ТМО, включающей: РСП ($\epsilon=49\%$) при температуре 900 °С, холодную деформацию прокаткой ($\epsilon=25\%$) и последеформационный отжиг при температурах 450-900 °С. Структуру и фазовый анализ сплава до и после ТМО изучали методами световой микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В результате исследования методом световой микроскопии, было выявлена неоднородность структуры слитка по сечению после РСП. В поверхностном слое слитка наблюдалась смесь мелкозернистой рекристаллизованной и крупнозернистой полигонизованной структуры β -фазы; во внутреннем слое структура крупнозернистая, частично полигонизованная. Для последующей ТМО была выбрана внутренняя часть заготовки.



а) внутренняя часть заготовки; б) внешняя часть заготовки
Рис. 1. Структура заготовки после радиально-сдвиговой прокатки

Образцы после ТМО подвергли серии функциональных усталостных испытаний и испытаниям на генерацию-релаксацию реактивного напряжения. Сплав после РСП проявляет лучшую функциональную усталостную долговечность, большую величину реактивного напряжения и более совершенное сверхупругое поведение. Дополнительная ТМО способствует увеличению комплекса функциональных свойств, при этом снижая усталостную долговечность.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., проф. Прокошкину С.Д., н.с. Шереметьеву В.А. и д.т.н., проф. Филонову М.Р.

УЛУЧШЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ *IN VITRO* МАГНИЕВОГО СПЛАВА WE43 ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Мартыненко Н.С.

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

В настоящее время магниевые сплавы являются перспективными материалами медицинского назначения [1-3]. В качестве биомедицинского материала магниевые сплавы должны обладать хорошими прочностными и коррозионными свойствами, а также хорошей биосовместимостью. Такого сочетания свойств можно добиться предельным измельчением структуры магниевых сплавов, например, в процессе интенсивной пластической деформации (ИПД). Поэтому целью работы было изучение микроструктуры, механических свойств, а также биосовместимости ультрамелкозернистого магниевое сплава WE43 после равноканального углового прессования (РКУП).

В работе было исследовано влияние РКУП на структуру, механические свойства и биосовместимость магниевое сплава WE43, содержащего 4%Y, 3,5%Nd и 0,5%Zr. В качестве исходного состояния сплава предварительно экструдированный пруток был гомогенизирован при температуре 525°C с выдержкой в течение 8 часов. РКУП проводили по маршруту Вс с углом пересечения каналов 120° с по двум режимам. Для режима 1 температура деформации понижалась с 400 до 350°C с шагом 50°C. При каждой температуре сплав был деформирован на 6 проходов. В случае второго режима температура понижалась с 425 до 300 °C с шагом 25°C. В каждой точке осуществлялось 2 прохода деформации. Общее количество проходов было равно 12 для обоих режимов.

Изучение микроструктуры показало, что после гомогенизации в сплаве присутствуют равноосные зерна твердого магниевое раствора размером порядка 70 мкм. В ходе РКУП формируется ультрамелкозернистая структура со средним размером зерна $1,00 \pm 0,14$ мкм для режима 1 и $0,69 \pm 0,13$ мкм для режима 2 (рис.1). Кроме того, в обоих случаях присутствуют частицы равновесной фазы $Mg_{12}Nd$ размером $0,41 \pm 0,18$ и $0,45 \pm 0,18$ мкм (для режима 1 и 2, соответственно), образовавшиеся в процессе распада пересыщенного магниевое твердого раствора. Также стоит отметить, что в случае режима 2 в структуре сплава после деформации присутствовали двойники деформации (рис.1г). Более мелкое зерно и наличие двойников в структуре сплава после деформации по режиму 2, вероятно, обусловлены меньшей температурой конца деформации по сравнению с режимом 1.

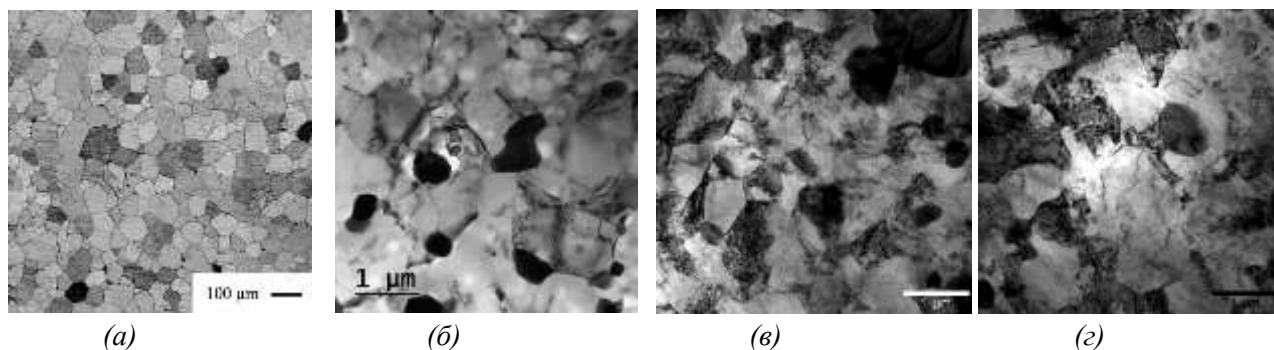


Рисунок 1 – Микроструктура сплава WE43 в гомогенизированном состоянии (а), а также после РКУП по режимам 1 (б) и 2 (в,г)

Измельчение структуры при РКУП приводит к упрочнению сплава WE43. В случае первого режима РКУП предел прочности возрастает до 250 МПа, а условный предел текучести до 180 МПа по сравнению с гомогенизированным состоянием (220 и 150 МПа соответственно) при некотором снижении пластичности с 10,5 до 7%. Однако, для режима 2 наряду с повышением предела прочности и условного предела текучести до 300 и 260 МПа, соответственно, происходит повышение пластичности до 13,2%. Такой высокий уровень прочности в случае режима 2, по-видимому, можно объяснить более дисперсной структурой, а также наличием в структуре двойников деформации.

Анализ биосовместимости проводили путем оценки гемолиза, цитотоксичности, способности клеток к пролиферации, а также скорости биodeградации (рис. 2). При этом образцы гомогенизированного и деформированного сплава инкубировали во взвесь эритроцитов, молекулярных лейкоцитов и в культуру мезенхимальных стромальных клеток.

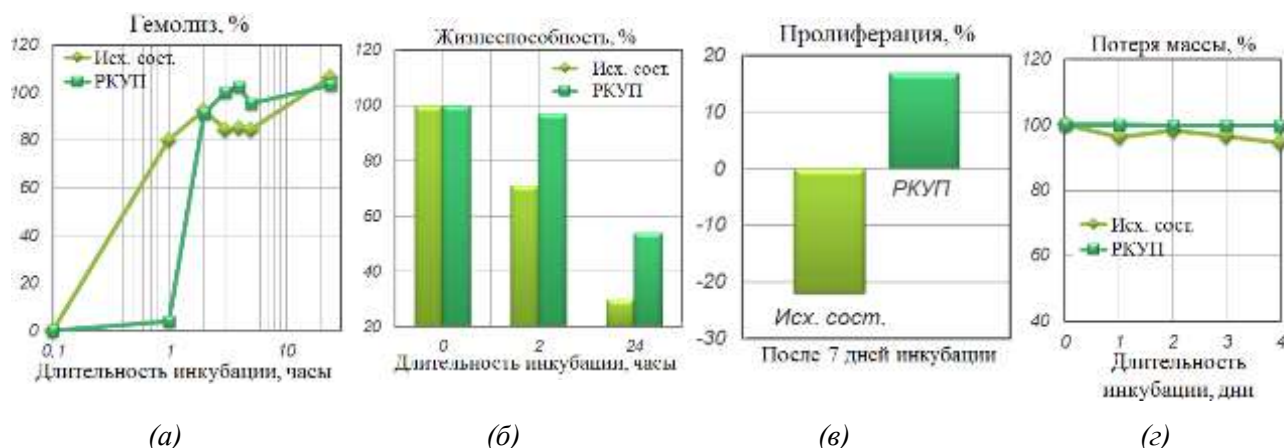


Рисунок 2 – Результаты испытаний биосовместимости сплава WE43 в исходном деформированном состоянии

Анализ гемолиза проводили в суспензии эритроцитов мышей при 37°C. Результаты оценки степени повреждения эритроцитов в присутствии образцов сплава показали, что гемолитическая активность сплава после РКУП была ниже, чем активность недеформированного сплава, который вызывал ~ 80% гемолиза в течение 1 часа. Однако с увеличением времени инкубации деформированный образец демонстрировал быстрое увеличение гемолитической активности (рис. 2а).

Оценка цитотоксичности проводилась в суспензии белых кровяных клеток мышей при 37°C. Было выявлено, что деформация методом РКУП приводит к увеличению уровня жизнеспособности лейкоцитов (рис. 2б).

Анализ клеточной пролиферации проводили в культуре мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток собаки (ММСК) при 37°C (рис. 2в). В ходе изучения способности к пролиферации клеток, было выявлено, что цитопатогенный эффект на ММСК не проявлялся для сплава, обработанного РКУП. Кроме того, при исследовании образцов сплава в микроскопе на поверхности наблюдались игольчатые кристаллы гидроксида магния. Возможно, кристаллы гидроксида магния препятствовали лучшей пролиферации клеток из-за механического повреждения клеток.

Оценка скорости биodeградации сплава в эмбриональной бычьей сыворотке показала, что РКУП замедляет скорость биокоррозии (рис. 2г). После 4 недель инкубации потеря массы для

образца после деформации составила всего 0,2% в сравнении с 5,5% для исходного состояния сплава. В случае гомогенизированного сплава также наблюдалось интенсивное газообразование в течение всего периода инкубации.

Изучение шероховатости поверхности образцов показало, что параметры Ra, Rt, Rz, Rq зависят от обработки так же, как и параметры биосовместимости, такие как гемолиз, цитотоксичность и клеточная пролиферация. Наиболее низкие значения параметров шероховатости соответствовали сплаву после РКУП. Считается, что эти поверхностные особенности связаны с различиями в объемной микроструктуре, вызванными РКУП, особенно с уменьшением размера зерна и увеличением плотности дислокаций.

Автор выражает благодарность к.т.н. Е.А. Лукьяновой, д.б.н. Н.Ю. Анисимовой, проф., д.т.н. Г.И. Раабу, проф., д.м.н. М.В. Киселевскому, проф. Ю.З. Эстрину, а также научному руководителю проф., д.т.н. С.В. Добаткину.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УМНИК Фонда содействия инновациям (Договор №11026ГУ/2016) и Российского научного фонда (Грант №17-13-01488).

Литература:

[1] Y. Chen , Z. Xu, C. Smith, J. Sankar, Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants: Review, Acta Biomaterialia 10 (2014) 4561-4573.

[2] F. Witte, Y.F. Zheng, X.N. Gu, Biodegradable metals, Materials Science and Engineering R77(2014) 1-34

[3] Y. Liu, S. Zheng, N. Li, H. Guo et al., Study on the in vitro degradation behavior of pure Mg and WE43 in human bile for 60 days for future usage in biliary, Materials Letters V179 (2016) 100-103

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА АМОРФНЫЙ СПЛАВ $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$, ПОТЕНЦИАЛЬНО ПРИМЕНИМЫЙ В КАЧЕСТВЕ БИОИМПЛАНТАНТОВ

Шлыкова А.А.

Россия, ТГУ имени Г.П. Державина, alexandra.shlykova@list.ru

Объемные аморфные металлические стекла (АМС) относительно новый класс материалов, получаемых закалкой из жидкой фазы, при низких скоростях охлаждения. Аморфные сплавы обладают рядом преимуществ за счет отсутствия упорядоченной внутренней структуры, такие как высокая прочность, пластичность, низкий модуль упругости и превосходная устойчивость к коррозии [1], благодаря чему могут быть использованы как конструкционные материалы и материалы для биоимплантов [2]. Однако их применение в производстве осложняется их непредсказуемостью при воздействии различных технологических процессов, которые коренным образом могут влиять на их свойства, приводить к кристаллизации [3], структурной релаксации и разделению фаз. Понимание физики этих процессов, с целью уменьшения их отрицательного воздействия или получение нового класса материалов является актуальной задачей.

Работа посвящена исследованию структурного состояния в зоне воздействия (кратер) лазерного излучения ИК - диапазона ($\lambda=1064$ нм) миллисекундной длительности в объемном аморфном сплаве $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$. Использовали образцы с размерами $6 \times 5 \times 3$ мм. Поверхность образцов готовили как металлографический шлиф. Аморфное состояние сплавов подтверждено методами рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) при скорости нагрева 20 К/мин. Для облучения сплавов использовали одиночные импульсы твердотельного лазера (Nd:YAG), с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 3 мс и максимальной энергией 3 Дж.

Микрофотографии поверхности, распределение элементов по поверхности и идентификацию фаз образцов в зоне воздействия лазерного излучения получали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Дифрактограммы поверхностей сплавов получали на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku UltimaIV ($CuK\alpha$, $K\beta$ фильтр – Ni). Дифрактограммы в зоне воздействия лазерного излучения получали на настольном рентгеновском дифрактометре Дифрей 401. Компьютерное моделирование распределения температур было выполнено в пакете COMSOL Multiphysics 5.2.

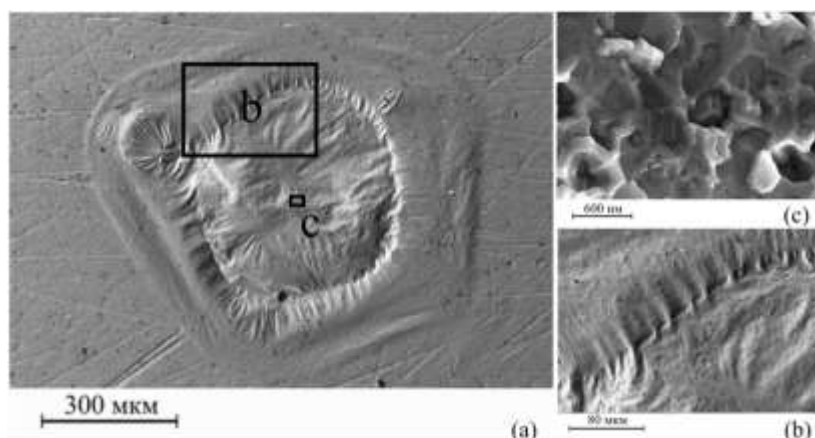


Рис. 1. SEM микрофотография поверхности образца в зоне воздействия лазерного излучения: (а) кратера, (b) область пластических сдвигов, (с) нанокристаллы.

В работе обнаружено, что в результате лазерного воздействия на поверхности исследуемого аморфного стекла формируется характерная розетка – кратер. Из качественных наблюдений SEM микрофотографии (рис. 1 (а)), можно сказать, что объем вновь затвердевшего расплава весьма существен. Поверхность кратера можно условно разбить на две области. Область I, в которой произошло расплавление и область II: область пластических сдвигов (рис. 1 (b)). Геометрические размеры зоны проплавления составляют в диаметре ≈ 500 мкм. Компьютерное моделирование даёт хорошую корреляцию с экспериментом. Также численный расчет показал, что температура в центре кратера достигала 2500 К, а глубина расплавленного поверхностного слоя равна $h \approx 60$ мкм. Зона термического влияния, то есть участок, в котором температура находилась в промежутке от температуры стеклования до плавления составила ≈ 70 мкм.

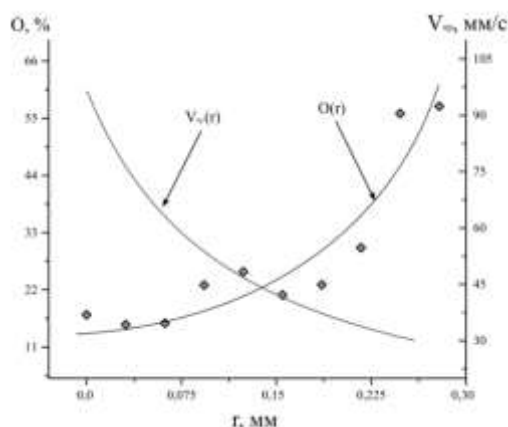


Рис. 2. Температура в точке на оси лазерного пучка на границе зоны проплавления ($h = 60$ мкм) от текущего момента времени $T(t)$; скорость охлаждения $R(t)$ в той же точке.

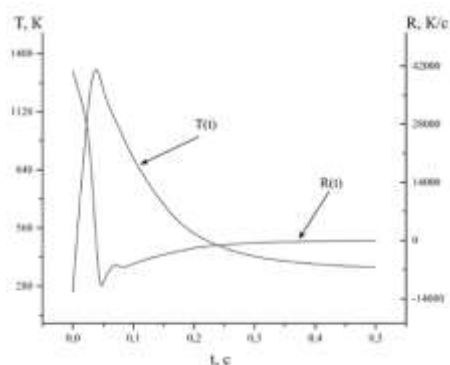


Рис. 3. Скорость кристаллизации $V(r)$ и содержание кислорода $O(r)$ вдоль радиуса кратера.

В первой области с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа были обнаружены нанокристаллы (рис. 1 (с)), встроенные в аморфную матрицу. В свою очередь по данным рентгеноструктурного анализа удалось установить, что кристаллиты представляют из себя кристаллические структуры следующего состава: $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, AgCu_4Zr .

Моделирование показало, что скорость охлаждения на поверхности образца достигает $\sim 10^4$ К/с и падает до нуля за сравнительно небольшой промежуток времени равный 40 мс. При наблюдаемой в эксперименте скорости охлаждения, скорость роста является не достаточной, чтобы кристаллиты заполнили весь объем кратера, а получившиеся структура является композитом (аморфная фаза + нанокристаллы). Также, столь высокие скорости охлаждения не должны приводить к кристаллизации, а расплав после охлаждения должен иметь аморфную структуру [4]. Причиной такого поведения может быть атомарный кислород [5], абсорбируемый из воздуха в результате реакций окисления. Это подтверждается данными элементного анализа поверхности кратера. Концентрация кислорода в поверхностном слое вдоль его радиуса до границы зоны проплавления изменяется от 17%-ти до 57%-и (рис. 3). Кроме того, моделирование показало, что зависимость скорости кристаллизации вдоль радиуса кратера хорошо коррелирует с распределение кислорода

вдоль той же линии, то есть более медленный фронт кристаллизации успевает абсорбировать значительно больше кислорода из воздуха. Так же стоит отметить, что различие в концентрации кислорода практически не отражается на размере и форме кристаллитов.

Таким образом, в работе исследовано влияние миллисекундного лазерного импульса на поверхность $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$, выполнено компьютерное моделирование, процессов лазерного нагрева, объяснена топология кратера, возникающая в результате лазерного воздействия. Показана особая роль атомарного кислорода и скорости охлаждения зоны расплава в формировании нанокристаллов. Абсорбция кислорода из воздуха приводит к возникновению центров кристаллизации и после затвердевания, полученная структура является композитом. Следовательно, создание технологии управления процессами сорбции кислорода, может дать возможность получения заранее "запрограммированных" структур на поверхности АМС

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному руководителю Федорову Виктору Александровичу

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-42-03-206 «Аналитические и экспериментальные исследования свойств и топологии поверхности, формирующихся при лазерном воздействии на неравновесные структуры (на примере аморфных и нанокристаллических сплавов)»)

Литература

1. Guan B., Shi X., Dan Z., Xie G., Niinomi M., Qin F. // *Intermetallics*. 2016. № 72. P. 69-75.
2. Imai K. et al. // *J. of Mater. Sci. and Chem. Eng.* 2015. 4. P. 46-51.
3. Wang H. S., Su Y.Z., Jang J.S.C., Chen H.G.A. // *Mater. Chem. and Phys.* 2013. № 139. P. 215-219.
4. Zhang Q., Zhang W., Inoue A. // *Mater. Trans.* V. 48. № 3. P. 629-631.
5. Стеценко В.Ю. // *Литье и Металлургия*. 2010. Т. 3. № 56. С. 91-96.

РАСПАД ПОЛИДЕАКСОНОНОВОЙ НИТИ В КОЖЕ.

Мартынов Г. А.

*Россия, Сибирский государственный медицинский университет
martynovga@bk.ru*

Мезонити - это специальные волокна на основе синтетических соединений, которые вводятся под кожу для того чтоб поддерживать форму лица и упругость кожи. Косметолог использует тончайшие шприцы для того чтоб максимально безболезненно и точно ввести мезонити под кожу.

Нити состоят из материала «полидиоксанон» (PDO), который рассасывается в тканях в течение 6-8 месяцев после введения. Нить крепится к верхнему концу акупунктурной иглы, после введения которой – нить остается под кожей, а иглу вынимают.

Разрушение мезонитей состоит из 2 этапов. В первый этап происходит разрушение внешней оболочки нити. Во втором этапе происходит ее фрагментация, что ведет к увеличению количества мелких фрагментов.

Мезонити вводятся параллельно поверхности кожи по специальным схемам и создают своеобразную сетку – каркас, вокруг которого организм будет вырабатывать новый коллаген. Врач надавливает в конечной точке на кожу (это позволяет фиксировать в этом месте край мезонити), и вынимает иглу. Мезонити при этом отделяются от иглы и остаются внутри кожи. Таким образом, кожа подтягивается и фиксируется в нужном месте.

После процедуры введения мезонитей подтягивающий лифтинговый эффект наступает немедленно. По окончании операции пациент может увидеть 20-30% от ее конечного результата. Через несколько дней после процедуры, когда уменьшится отек в области операции – пациент начинает чувствовать упругость кожи. Со слов разработчиков мезонитей: полный эффект достигается через 2-3 месяца и может длиться 2-3 года.

По данным производителей после введения нитей из PDO, в коже происходит процесс образования нового коллагена (процесс неололлагеногенеза), что и является главным эффектом данной методики. Однако пластические хирурги отмечают, что после внедрения нитей из PDO, отмечается увеличение плотности кожных покровов, в следствии чего появляются технические проблемы во время проведения пластических операций, в месте внедрения нитей. Это связывают с тем, что происходит клеточный ответ на внедрение нитей, которые являются чужеродными для организма, в результате чего образуется большое количество коллагена, количество которого постепенно превышает норму, и тогда происходит вытеснение обычных клеток.

В связи с этим целью данной работы является выявление клеточного ответа в коже после внедрения мезонитей на основе PDO.

Для исследования были взяты: 6 белых мышей, одинаковой возрастной группы (5 мес.),

Мыши были введены в состояние наркоза с помощью эфира, после чего на дорсальной поверхности (на спине) на расстоянии 1 см от хвоста, были введены нити (2 нити), на расстоянии около 4 мм друг от друга. После проведения процедуры выведены из состояния наркоза. Спустя 14 дней мыши были забиты и взяты лоскуты кожи, размером 1x1 см. Данные лоскуты были помещены в 6% формалин и отданы на гистологическое исследование.

Было получено 5 предметных стекол и описание гистологического исследования: В препаратах отсутствует воспалительный инфильтрат, морфологических изменений не обнаружено, отсутствуют участки фиброза. Отмечаются полнокровные сосуды. Инородных образований в пределах исследованного материала не обнаружено.

По результатам данного исследования, было установлено, что после внедрения данных нитей, не происходит избыточного образования коллагена, в следствии и фиброза кожи.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю, кандидату мед. наук Беляловой И.Г. за неоценимую помощь в работе, замечания и ценные советы.

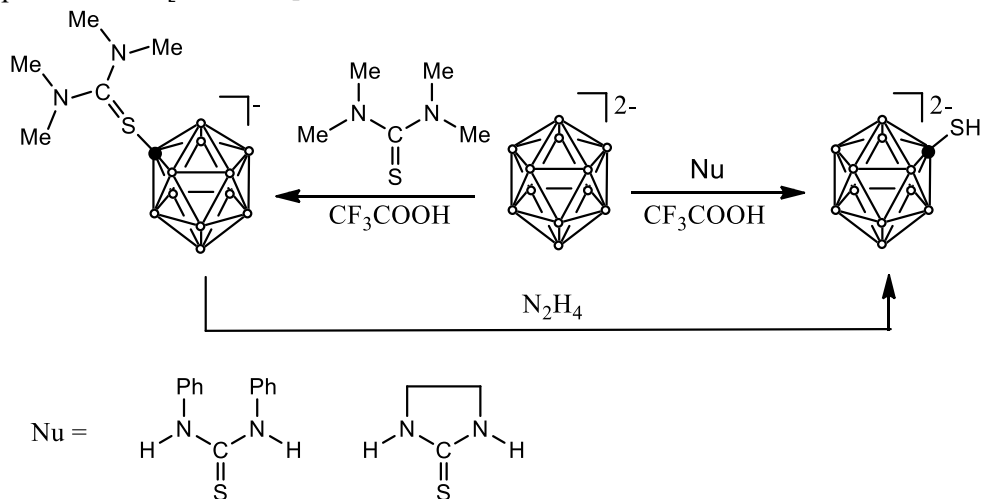
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ МЕРКАПТОУНДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТА НАТРИЯ $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]\text{SH}$ (BSH)

Матвеев Е.Ю.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия
cat1983@yandex.ru

Соединения клозо-декаборатного и клозо-додекаборатного анионов, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, представляют большой интерес во многих областях науки и техники, а наиболее актуальным на данным момент является их использование в синтезе производных для ^{10}B -нейтронозахватной терапии (^{10}B -NCT) злокачественных опухолей.[1] В настоящее время для этих целей применяется производное $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$, однако методы его получения имеют ряд недостатков и ограничений. [2] Поэтому в настоящее время весьма актуальным является разработка новых подходов к синтезу декагидро-клозо-додекабората натрия.

В ходе исследования было установлено, что в реакциях аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с N,N'-дифенилтиомочевинной и N,N'-этиленттиомочевинной образуется сульфанилпроизводное клозо-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$. Взаимодействие осуществляется в присутствии сильной протонной кислоты (CF_3COOH), которая выступает в роли электрофильного индуктора процесса замещения. Продукты взаимодействия с N,N'-дифенилтиомочевинной и N,N'-этиленттиомочевинной, по-видимому, являются в значительной степени ацидофобными, разрыв связи S-C в них приводит к образованию производного $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$.



Нами также было исследовано взаимодействие аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с тетраметилтиомочевинной в присутствии трифторуксусной кислоты. Полученное производное, в отличие от ранее упомянутых,

устойчиво в кислотной среде, но легко восстанавливается до сульфанильного производного *клозо*-додекаборатного аниона гидразином при кипячении.

Состав и строение полученных соединений подтверждены с помощью различных методов физико-химического анализа (ИК-, полядерная ЯМР-спектроскопия, ESI масс-спектрометрия).

Таким образом, результатом нашего исследования стала разработка нового метода синтеза сульфанилпроизводного *клозо*-додекаборатного аниона, соединения которого помимо непосредственного применения в ^{10}B -НЗТ могут выступать в качестве синтонов для получения новых борсодержащих производных с потенциальной фармакологической активностью. Разработанный метод отличается высокими выходами (75-90%) и легкостью исполнения.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-7075.2016.3.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. Жижину К.Ю., ак. Кузнецову Н.Т.

Литература

1. Rolf F. Barth, M. Graca, H. Vicente, Otto K. Harling, W. S. Kiger III, Kent J. Riley, Peter J. Binns, Franz M. Wagner, Minoru Suzuki, Teruhito Aihara, Itsuro Kato and Shinji Kawabata. Radiation Oncology. 2012. 7. 146-167

2. Igor B. Sivaev, Vladimir I. Bregadze and Stefan Sjöberg. Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. 67. 679-727

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГАНТЕЛЕВИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТ-ЗОЛОТО ДЛЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ

Наленч Ю.А.

Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
nalench_yulia@mail.ru

В настоящее время наночастицы (НЧ) магнетита, благодаря своим магнитным свойствам, представляют большой интерес для биомедицинского применения и могут быть использованы для магнитной гипертермии, адресной доставки лекарств и как контрастное вещество для магнитной резонансной томографии (МРТ) [1, 2]. В литературе имеются данные об исследовании различных гибридных НЧ на основе магнетита и благородных металлов с различной структурой: ядро-оболочка, гантелевидные частицы и др [3]. Гантелевидные НЧ представляют собой попарно соединенные на границе раздела фаз наночастицы магнетита и золота. Особенностью гибридных НЧ гантелевидной структуры является наличие двух различных видов поверхности, что позволяет проводить двойную функционализацию, например, покрыть их биосовместимой полимерной оболочкой и внедрить векторные молекулы. Это выгодно выделяет гантелевидные НЧ магнетит-золото среди других видов гибридных наночастиц и обуславливает возможность создания на их основе опухоль-селективных контрастных веществ для МРТ-диагностики опухолей. В то же время, механизмы влияния структуры и магнитных свойств НЧ магнетит-золото на параметры МРТ-релаксивности изучены слабо, что обусловило выбор темы данной работы.

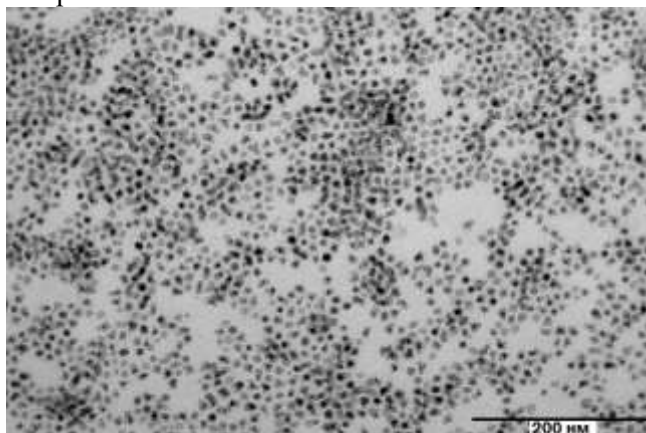


Рисунок 1 – Гантелевидные наночастицы магнетит-золото, полученные в дифениловом эфире.

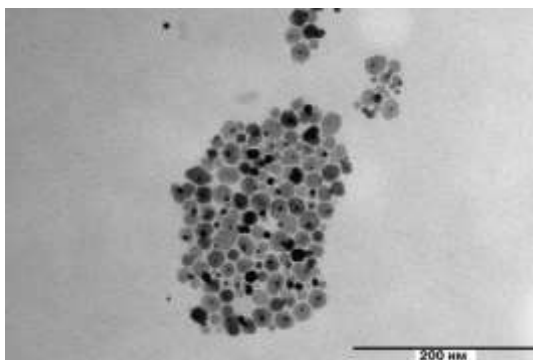


Рисунок 2 – Гантелевидные наночастицы магнетит-золото, полученные в бензиловом эфире.

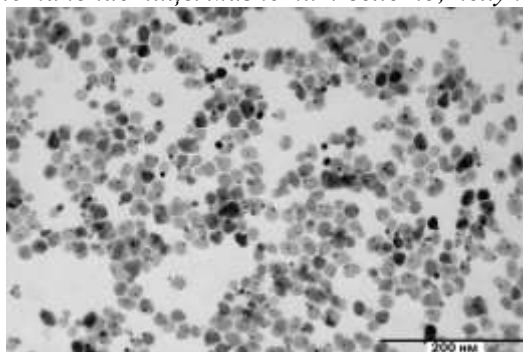


Рисунок 3 – Гантелевидные наночастицы магнетит-золото, полученные в 1-октадецене.

В данной работе было проведено исследование структуры и свойств гантелевидных НЧ магнетит-золото для МРТ-диагностики. Были получены три образца гантелевидных НЧ методом термического разложения пентакарбонила железа в различных высококипящих растворителях: 1) в дифениловом эфире; 2) в бензиловом эфире; 3) в 1-октадецене. Размер НЧ магнетита, по данным просвечивающей электронной микроскопии, составил от 10 до 30 нм. Для всех образцов были также проведены исследования методами рентгеноструктурного анализа, термогравиметрического анализа и измерены гистерезисные магнитные характеристики.

Для измерения параметра МРТ-релаксивности образцы были покрыты биосовместимой полимерной оболочкой (производной фосфолипидов и полиэтиленгликоля) для их перевода в водную фазу. Измеренные значения параметра R2-релаксивности составили от 200 до 400 ммоль⁻¹·с⁻¹, что превосходит значения коммерческих контрастных агентов (Feridex, Resovist).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.х.н. Мажуге А.Г., а также Ефремовой М.В., Щетинину И.В., Абакумову М.А. и Савченко А.Г.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта № 14.578.21.0201 в рамках Федеральной Целевой Программы.

Список литературы:

1. Revia R.A., Zhang M. Magnetite nanoparticles for cancer diagnosis, treatment, and treatment monitoring: recent advances // *Materials Today*. 2016, V. 19(3). P. 157–168.
2. Li L., Jiang W., Luo K., et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles as MRI contrast agents for non-invasive stem cell labeling and tracking // *Theranostics*. 2013, V. 3(8). P. 595–615.
3. K.C.-F. Leung, S. Xuan, X. Zhu, et al. Gold and iron oxide hybrid nanocomposite materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012, V. 41. P. 1911–1928.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКА ТЕТРАКАЛЬЦИЙФОСФАТА В ФОРМЕ МИШЕНЕЙ ДЛЯ ВЧ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Просолов К.А.

Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, konstprosolov@gmail.com

Основной задачей в области дентальной и ортопедической травматологии является создание имплантата способного установить долгосрочный, прочный физико-химический контакт с окружающей костной тканью пациента. В клинической практике наиболее часто встречаются

имплантаты на основе титана (Ti) и его сплавов. Несмотря на превосходные механические свойства, биосовместимость и возможность остеоинтеграции, данный материал не способен встроиться в костную ткань и не обеспечивает химическую адгезию. Для того чтобы обеспечить надежную связь имплантата с костью широкое применение нашли покрытия на основе кальцийфосфатов. Существуют различные формы и фазы кальцийфосфатов отличающиеся друг от друга в зависимости от кислотности, температуры и наличия примесей: гидрок시아патит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ГА), β -трикальцийфосфат, α -трикальцийфосфат, монокальцийфосфат моногидрат и тетракальцийфосфат ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, ТТКФ) и др. Моноклинный ТТКФ является единственным фосфатом кальция с отношением Ca/P больше, чем у ГА и равным 2.0 [1]. ТТКФ формируется в системе ($\text{CaO-P}_2\text{O}_5$) при температуре более 1300°C и, благодаря его структурному и химическому родству с ГА, интерес к ТТКФ, как перспективному биоматериалу для имплантатов, не исчезает. Известно, что при растворении ТТКФ в биологических жидкостях выделяется большое количество ионов кальция Ca^{2+} и фосфора PO_4^{3-} . Фазовая трансформация ТТКФ в стандартном буферном растворе с нейтральной средой обеспечивает ранний остеогенез и быстрое заживление границы раздела между костью и имплантатом [2]. Биосовместимость и адгезия к костной ткани ТТКФ сравнима с ГА. Тем не менее, в связи с метастабильностью соединения, сложностью синтеза фазово-чистого ТТКФ, обусловленной ограниченностью методов синтеза использованием твердофазных реакций при высоких температурах с обеспечением быстрой закалки и отсутствия влаги [3]. К тому же, высокая гигроскопичность ТТКФ накладывает определенные ограничения на возможность создания покрытий из этого материала. Перспективным методом нанесения покрытий в этом отношении является метод ВЧ магнетронного распыления, где процесс формирования покрытий происходит в инертной газовой среде Аг. Для нанесения покрытий с помощью ВЧ магнетронного распыления необходима распыляемая мишень, которая будет служить источником материала покрытия.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное определение оптимального режима спекания порошка ТТКФ, для получения твердого образца ТТКФ в виде диска без видимых дефектов, для использования в качестве мишени при ВЧ магнетронном распылении.

Как уже было упомянуто ранее, формирование мишеней на основе ТТКФ осложнено эффектом метастабильности материала и невозможностью использования связующего вещества на водной основе для формирования плотной керамики. Результаты экспериментов показали, что при синтезе твердой мишени диаметром 110 мм и толщиной до 5 мм, при температуре синтеза до 1400°C по классической керамической технологии, без использования связующего вещества, не удастся создать плотную мишень без растрескивания и дефектов. Более того, при остывании после отжига образцов, ТТКФ разлагается на ГА и оксид кальция по реакции:



В большинстве случаев образцы после отжига охлаждают быстрой закалкой от температуры 1400 - 1500°C до комнатной [1, 4]. Таким образом, для того чтобы удовлетворить всем параметрам, при которых должно происходить спекание порошка ТТКФ, был предложен метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС).

В настоящее время метод ЭИПС получает все большее внимание, среди научных коллективов занимающихся спеканием порошков керамики и других наноматериалов. Главной особенностью ЭИПС является спекание порошка в проводящей пресс-форме, с одновременным приложением механического давления и импульсов постоянного тока, за счет чего процессы уплотнения и спекания осуществляются одновременно. Более того, спекание возможно в инертной среде благородных газов или же в вакууме, что является важным при работе с гигроскопичными материалами. Наряду с этим, метод ЭИПС привлекателен возможностью осуществления быстрого спекания (до 2000°C /мин) и охлаждения до комнатной температуры, что важно при работе с порошком ТТКФ. Более того, благодаря этому методу, образцы после спекания имеют плотность, близкую к теоретической и обладают повышенными механическими свойствами [5]. Таким образом, метод ЭИПС является перспективным методом для спекания порошка ТТКФ с целью получения высококачественных мишеней заданной формы для получения биоактивных покрытий методом ВЧ магнетронного распыления.

В работе представлены результаты спекания порошка ТТКФ, полученного методом механохимического синтеза, при температурах от 900°C до 1400°C . Установлено, что при температуре спекания, равной 1400°C , происходит формирование плотного образца (94% от теоретической плотности) без видимых пор и трещин. В работе обсуждена перспектива использования данного метода, как метода по созданию мишеней для ВЧ магнетронного распыления.

Автор выражает благодарность научному руководителю д. ф.-м. н., профессору Ю.П. Шаркееву, гл. специалисту лаб. ФНБ О.А. Белявской, д.т.н., профессору О.Л. Хасанову, к.т.н А.О. Хасанову, д.х.н., профессору М.В. Чайкиной, к.т.н. С.В. Федорову.

Список литературы:

Moseke C. et al. Tetracalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. Review //Acta Biomaterialia 6 (2010) 3815–3823

Fathi A. M. et al. Preparation and Characterization of Nano-Tetracalcium Phosphate Coating on Titanium Substrate //INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE. – 2016. – Т. 11. – №. 4. – С. 3164-3178.

Белявская О. А. и др. Перспективы синтеза тетракальцийфосфата и применения для биопокрытий //Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы IV Международной научно-практической конференции, 13-15 октября 2016 г.—Томск, 2016. – 2016. – С. 11-17.

Klein C. et al. Long term in vivo study of plasma-sprayed coatings on titanium alloys of tetracalcium phosphate, hydroxyapatite and α -tricalcium phosphate // Biomaterials. - 1994. - 15:146–50

Токкита М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) //Российские нанотехнологии. – 2015. – №. 3-4. – С. 80-85.

ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СШИТЫЕ ХЛОРИДАМИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (+II) И ЖЕЛЕЗА(+III)

Рогаткина Е.В.

Россия, ИМЕТ РАН, marsella09@mail.ru

Материалы на основе биополимеров находят широкое применение в ортопедии, стоматологии и ряде других областей медицины.

Наряду с достоинствами, каждый из биополимеров обладает своими недостатками. Так, химический состав, структура биополимеров природного происхождения, природное происхождение и, как следствие, присутствие в таком материале патогенных факторов, способных передаваться от животных человеку – например, возбудителей опасных заболеваний, высокая стоимость, неоднородность состава, обусловленная тем, что физико-химические и биологические свойства зависят от источника получения полимера и условий, в которых происходило его формирование. Поэтому более перспективными являются синтетические полимеры, однако и они не лишены недостатков, например, продукты биodeградации таких полимеров могут быть токсичными для окружающих тканей, вызывая их воспаления и инкапсулирование имплантата. Одним из наиболее интересных и перспективных полимеров для получения композиционных материалов медицинского назначения, использующихся в настоящее время в медицине, является метилцеллюлоза (МЦ). МЦ используют в качестве наполнителя в кремах, зубных пастах, при заполнении обширных дефектов, возникающих в процессе оперативных вмешательств.

Плёнки из МЦ быстро набухают и теряют прочность в воде и водных растворах. Поэтому для увеличения устойчивости в водной среде проводили частичное сшивание плёнок с использованием блендов на основе МЦ с альгинатом натрия, который частично сшивали введением хлоридов двухвалентного и трёхвалентного железа. Экспериментально установлено, что скорость сшивания зависит как от природы иона, так и от его заряда – сшивание трёхвалентным ионом железа происходит мгновенно, в связи с чем возникают проблемы формирования плёнок.

Плёнки из МЦ получали растворением 2,5 г МЦ в 97,5 мл воды с последующим формированием плёнки на подложке. Для уменьшения растворимости плёнки в раствор МЦ вводили 0,625 г альгината натрия (массовое соотношение альгинат:МЦ = 1:4). После полного растворения альгината формировалась и высушивалась плёнка из блендов на основе МЦ с альгинатом натрия. Далее высушенные плёнки погружали на 5-10 мин в 5%-ный водный раствор хлорида железа (+2), и хлорида железа (+3).

Сушили плёнки на воздухе при комнатной температуре и влажности порядка 70% до полного высыхания.

Микроструктура полученных сшитых плёнок была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. Микрофотографии тонких срезов образца представлена на рис.1.

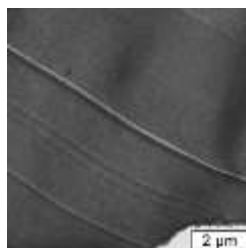


Рис.1. Плёнка из МЦ и альгината натрия, сшитой хлоридом железа (II)

Плёнка из МЦ с альгинатом натрия, сшитая хлоридом железа, достаточно однородная, без включений и пор.

Для выяснения вопроса относительно степени окисления железа и окружения ионов железа был применён метод Мёссбауэровской спектроскопии. На рис.2. представлен спектр железосодержащего бленда. При комнатной температуре спектр образца представляет собой асимметричный дублет сложной формы, который может быть формально описан суперпозицией трех симметричных дублетов-фойгтианов. Форма спектра вызвана присутствием различных форм железа, а также возможным проявлением эффекта текстуры. Положение центра тяжести спектра $0,36 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ позволяет утверждать, что все железо находится в трехвалентном состоянии, причем основная его часть координирована октаэдрически, даже при использовании в качестве исходного сшивающего агента хлорида железа (II). Двухвалентное железо в системе не обнаруживается.

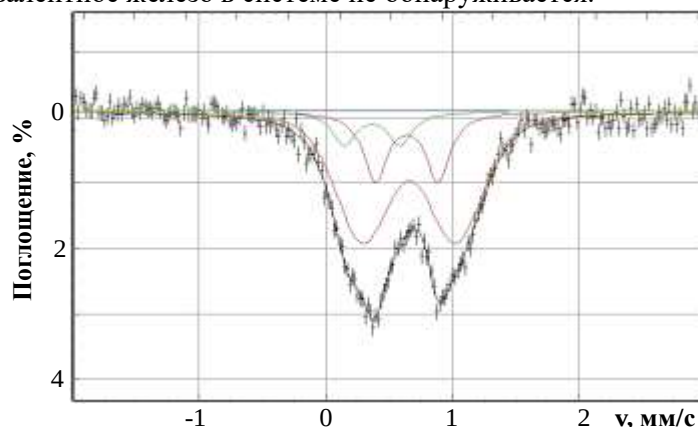


Рис.2. Мёссбауэровский спектр плёнки из МЦ с альгинатом натрия, сшитой хлоридом железа (3+)

Разработанные материалы перспективны для использования в медицине, а именно в качестве мембран в остеопластической хирургии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00820.

КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ С ЗАДАННЫМ ВРЕМЕНЕМ СХВАТЫВАНИЯ ДЛЯ ОРТОПЕДИИ

Рыжов А.П.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, R_alex94@mail.ru

Одной из актуальных задач медицинского материаловедения является разработка новых и эффективных материалов для лечения костной ткани. Современная медицина постепенно переходит на регенеративный подход, суть которого заключается в том, что организм может самостоятельно восстанавливать костные структуры, если для этого созданы определенные условия. В рамках такого подхода могут быть использованы материалы на основе фосфатов кальция, в том числе кальцийфосфатные цементы (КФЦ).

α -трикальцийфосфат (ТКФ) получали обжигом шихты из эквимольно взятых пирофосфата кальция и карбоната кальция при температуре 1400°C в течение 2-х часов. Полученную керамику измельчали с помощью шаровой планетарной мельницы в среде изопропилового спирта. После высушивания порошок просеивали через капроновые сита для отделения фракции 200-400 мкм.

Полифосфат натрия получали дегидратацией однозамещенного фосфата натрия в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 2 ч. Условия получения ПФН соответствовали соли Курроля с большим процентом длинноцепочечных полифосфатов.

Карбонатгидроксиапатит (КГА) получали методом осаждения из растворов в соответствии с работой [1]. Введение гранул КГА повысило прочность цемента и достичь околонейтральных значений кислотности, что важно для практического применения.

В работе [2] было предложено использовать полифосфат натрия в качестве компонента, замедляющего реакцию схватывания. Зависимость времени схватывания от содержания ПФН хорошо описывается линейной функцией в области до 10 масс. %, что позволяет управлять временем схватывания цемента (рис. 1). Для дальнейших исследований было выбрано количество ПФН, необходимое для замедления реакции схватывания до 10 мин, что является оптимальным для применения в хирургии.

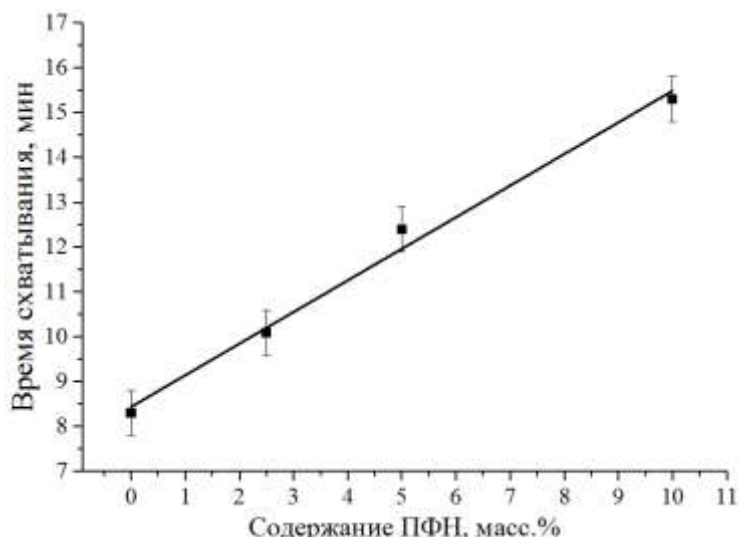


Рисунок 1 – время схватывания цемента в зависимости от содержания ПФН.

Цемент получали смешением цементного порошка (ЦП), затворяющей жидкости и глицерина. Глицерин вводили для улучшения формуемости. В качестве затворяющей жидкости использовали 22.6% водный раствор $Mg(H_2PO_4)_2$ с добавлением H_3PO_4 до $pH=1,7$. В состав цементного порошка входят α -ТКФ, цитрат натрия для повышения механической прочности, гранулы КГА - для изменения кислотности до нейтральных значений. Разработанный цемент на основе α -ТКФ содержит в составе ЦП 82% α -ТКФ, 8% гранул КГА, 8% цитрата натрия, 2% ПФН.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 15-29-04871-офи м.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаб. №20 ИМЕТ РАН и научному руководителю к.х.н., в.н.с Фадеевой И.В.

Список литературы:

1. Влияние содержания карбонат-групп в карбонатгидроксиапатитовой керамике на ее поведение *in vivo* / В. С. Комлев, И. В. Фадеева, А. Н. Гурин и др. // Неорганические материалы. — 2009. — Т. 45, № 3. — С. 373–378.
2. Филиппов, Я.Ю. Реакционно-связанные композиты на основе фосфатов кальция для регенерации костных тканей. текст: дис. канд. хим. наук: 02.00.21 / Филиппов Ярослав Юрьевич. – Москва, 2013. – 183 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА TI-20NB-10TA-5ZR

Сергиенко К.В.

Россия, ИМЕТ РАН, shulf@yandex.ru

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.[1-5].

В данной работе проведены исследования механических свойств сплава Ti-Nb-Ta-Zr.

Материалы и методики. Объектом исследования была проволока диаметром 280 мкм. Исследуемые образцы с длиной рабочей части 28 мм испытывали на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 1 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов.

Результаты. После проведения полировки проводились различные термические обработки (таблице 1).

Табл. 1. Механические характеристики сплава от типа отжига.

	Отн. удл.	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Диаметр (mm)	Примечание
	0,617	452	588	0,277	Ti-20Nb-10Ta-5Zr (600 °С, 15мин, охлаждение в воде)
	0,055	699	775	0,2775	Ti-20Nb-10Ta-5Zr (800 °С, 15мин, охлаждение в воде)
	0,74	450	619	0,279	Ti-20Nb-10Ta-5Zr (600 °С, 15мин, воздух)
	0,09	618	704	0,28	Ti-20Nb-10Ta-5Zr (800 °С, 15мин, воздух)
	1,06	682	901	0,277	Ti-20Nb-10Ta-5Zr (800 °С, 15мин, вакуум)

Выводы:

1. Проведение термической обработки при 800 °С приводит к увеличению прочностных характеристик.
2. Термическая обработка проведенная при температуре в 800 °С образцов 2 и 4 делает материал хрупким.
3. Максимальное улучшение свойств проявляется при термической обработке в вакууме при температуре 800 °С.

Список литературы:

1. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады Академии наук, 2015, том 461, № 1, с. 49–52
2. Колмаков А.Г., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Леонова Ю.О., Сергиенко К.В., Заболотный В.Т. Материалы для медицинских изделий, обеспечивающих восстановление работы органов // Проблемы создания в России биосенсорных систем, используемых для лечения и непрерывной диагностики социально-значимых заболеваний / Агафонова Л.Е. [и др.]; под ред. Балякина А.А. – М., Два капитана. 2014. – 123 стр. с илл. – С. 31-35
3. E. O. Nasakina, A. S. Baikin, M. A. Sevost'yanov, A. G. Kolmakov, V. T. Zabolotnyi, K. A. Solntsev. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - Volume 48, Issue 4. – P. 477-486
4. Физико_химические подходы к выбору легирующих элементов в тройных сплавах с эффектами памяти формы на основе никелида титана: легирующий элемент – металлы групп IVA–VA. В.Д. Клопотов, А.А. Клопотов, А.И. Потекаев, В.Э. Гюнтер, Ю.Ф. Ясенчук, Ш.А. Джалолов, Е.С. Марченко, Э.В. Козлов. Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 2.
5. Интравазальная дилатация артерий с применением эластичных стентов из нитинола. В.В. Франц, О.А. Ивченко, И.А. Вишняков. Сибирский медицинский журнал, 2011, Том 26, № 1, Выпуск 1.

Проект выполнен при поддержке: РФФИ 16-08-01132 А Фундаментальные основы создания нового материала Ti-Nb-Ta-Zr с поверхностным полимерным биodeградируемым слоем

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНОВОГО ОБРАЗЦА С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Смирнов М. А.

ИМЕТ РАН, texfexpex@gmail.com

Аддитивные технологии (AF – Additive Manufacturing), или технологии послойного синтеза, сегодня одно из наиболее динамично развивающихся направлений «цифрового» производства. Они позволяют на порядок ускорить решение задач подготовки производства, а в ряде случаев уже активно применяются и для производства готовой продукции. 3D-печать может осуществляться разными способами и с использованием различных материалов, но в основе любого из них лежит принцип послойного создания (выращивания) твёрдого объекта [1]. Основным методом получения титановых изделий является метод селективного лазерного плавления (СЛП) – это один из основных методов аддитивного производства, который позволяют производить нестандартные детали сложной геометрической формы. Технология СЛП может быть использована на всех этапах разработки продукта. Данный метод обладает такими важными преимуществами как получение функциональных частей и инструментов со сложной (уникальной) геометрической формой из металлических или керамических порошков без промежуточных этапов, а также возможность изготавливать беспористые детали (до 100% плотности), которые не могут быть получены традиционными методами [2,3]. Метод имеет ряд особенностей, среди которых необходимость подбора оптимальных технологических параметров и высокие требования к исходному материалу (чистый и сферичный порошок с размером в зависимости от толщины слоя). При этом в процессе создания предмета возможна вариативность его конечного состояния (полное расплавление, частичное плавление или жидкофазное спекание), возможность регулировать пористость и высокая шероховатость поверхности [4], что актуально в случае биомедицинских покрытий, так как процесс остеоинтеграции медицинских имплантатов напрямую связан со степенью развитости поверхности.

Целью данной работы являлся подбор технологических параметров для получения титановых образцов методом селективного лазерного плавления для последующего изучения их механических свойств и нанесения на них биосовместимых покрытий.

Варьируемыми технологическими параметрами процесса являлись стратегия и скорость сканирования, мощность лазера и дистанция между треками. По результатам проведенных исследований были выбраны оптимальные технологические параметры процесса СЛП, обеспечивающие удовлетворительный уровень механических свойств полученных образцов.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, чл.-корр. РАН Колмакову А.Г., а также к.т.н. Севостьянову М.А.

Литература

1. 3D printing. Wikipedia, The Free Encyclopedia.
URL: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=3D_printing&oldid=698780406 (Дата обращения 28.05.2017)

2. E. Yasa и J. Kruth, «Application of laser re-melting on selective laser melting parts,» *Advances in Production Engineering & Management*, т. 4, № 6, pp. 259-270, 2011.

3. T. Kurzynowski, E. Chlebusa и etc., «Parameters in Selective Laser Melting for processing metallic powders,» San Francisco, California, USA, January 21, 2012.

4. C. Y. Yap, C. K. Chua и Z. L. Dong, «Review of selective laser melting: Materials and applications,» *Applied physics reviews*, № 2, 2015

РАСТВОРНЫЙ СИНТЕЗ СМЕСЕЙ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА И ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Солоненко А.П.

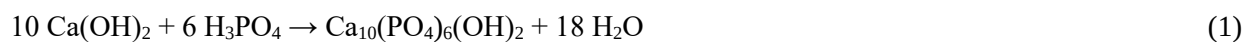
Россия, ФГБОУ ВО ОмГМУ Минздрава России,
ОмГТУ, annsolonenko@gmail.com

Известно, что свойством биосовместимости помимо фосфатов кальция (ФК) обладает ряд соединений, в числе которых силикаты кальция (СК) [1]. Они способны постепенно растворяться в условиях *in vivo*, выступая в качестве источника ионов Ca^{2+} для построения биопатита. Также, силикат-ионы из их состава, в виде протонированных группировок Si-OH, инициируют образование

зародышей ФК, активизируя тем самым процессы репаративного восстановления костной системы. В этой связи с позиции использования в качестве биоматериалов исследуются как отдельные СК, так и их композиты с ФК. Однако, основное внимание уделяется кристаллическим стехиометрическим формам солей. Так, в работах [2-4] описаны способы получения материалов, содержащих гидроксиапатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) или β -трикальция фосфат (β -ТКФ, $\beta\text{-Ca}_2(\text{PO}_4)\text{O}_3$) и β -волластонит (ВТ, $\beta\text{-CaSiO}_3$). Сообщения о методах синтеза смесей на основе плохоокристаллизованного ГА и гидросиликатов кальция (ГСК, $\text{rCaO} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) не обнаружены в ходе обзора отечественной и зарубежной научно-технической литературы.

В настоящей работе изучена возможность получения композитов на основе плохоокристаллизованного ГА и аморфных ГСК с варьируемым содержанием компонентов в ходе растворного синтеза.

Синтез композитов проводили методом осаждения из щелочных водных растворов (при $\text{pH} = 12$) по гипотетическим реакциям (1) и (2):



Концентрации реагирующих веществ рассчитывали для получения смесей, содержащих $0 \div 100$ мас.% ГА. Осажденные твердые фазы оставляли под маточным раствором на $22 \div 24$ ч, после чего отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали в воздушной атмосфере при 90°C до постоянной массы и перемалывали в порошок в фарфоровой ступке.

Образцы исследовали с применением методов РФА (дифрактометр «XRD-7000», Shimadzu), ИК-Фурье-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр «ФТ-801», Simex), СЭМ (электронный микроскоп «JCM-5700», JEOL), лазерной дифракции (лазерный дифракционный анализатор размеров частиц «SALD-2300», Shimadzu), БЭТ (приборе «ASAP 2020 MP», Micromeritics Instrument Corporation).

При исследовании свежесоздаваемых образцов методом РФА в их составе зафиксированы плохоокристаллизованный ГА и карбонат кальция (КК) в форме кальцита. Размеры кристаллитов данных солей не превышают 10 нм. Силикатная фаза в образцах обнаружена методом ИК-Фурье-спектроскопии. Так, в ИК-спектрах порошков проявляются моды колебаний связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (670 см^{-1}) и $\text{Si}-\text{O}$ (970 и 1060 см^{-1}), входящих в структуру ГСК [5], причем их интенсивность снижается одновременно с уменьшением расчетного содержания СК в материале. Присутствие в ИК-спектрах композитов рефлексов при $\nu = 875, 1430$ и 1470 см^{-1} указывает то, что ионы CO_3^{2-} , появляющиеся в реакционных средах в результате поглощения ими CO_2 воздуха, на частично замещают позиции фосфатов в апатите с образованием карбонатгидроксиапатита (КГА). Взаимодействие ГСК с карбонат-ионами приводит к частичной конверсии $\text{rCaO} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ в КК.

Данные химического анализа указывают на то, что в условиях эксперимента осаждаются КГА с $\text{Ca/P} = 1.67$ и ГСК, для которого молярное соотношение Ca/Si близко к 1.

Результаты исследования свежесоздаваемых образцов методом СЭМ, анализ их дисперсионного состава и удельной поверхности показали, что наноразмерные кристаллиты КГА, КК и ГСК в процессе кристаллизации объединяются в агрегаты, формируя объемные структуры микрометровых размеров с развитой поверхностью ($S_{\text{уд}} > 75 \text{ м}^2/\text{г}$).

Полученные материалы на основе плохоокристаллизованного ГА и ГСК могут быть использованы при изготовлении керамик, матриц, имплантантов и покрытий на них, предназначенных для восполнения дефектов костей и зубов в стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, травматологии, ортопедии.

Исследование выполнено в рамках НИР №.17045В ОмГТУ.

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении физико-химических исследований к.т.н., директора НОИЦ Нанотехнологий ОмГТУ А.И. Блесмана и к.п.н. Д.А. Полонянкина.

Список литературы.

1. Wu C., Chang J. A review of bioactive silicate ceramics // Biomed. Mater. - 2013. - V. 8. - P. 1-12.
2. Lin K., Chang J., Shen R. The effect of powder properties on sintering, microstructure, mechanical strength and degradability of β -tricalcium phosphate/calcium silicate composite bioceramics // Biomed. Mater. - 2009. - V. 4. - P. 1-8.
3. Yu H., Ning C., Lin K., Chen L. Preparation and Characterization of PLLA/CaSiO₃/Apatite Composite Films // Int. J. Appl. Ceram. Technol. - 2012. - V. 9. - P. 133-142.

4. Encinas-Romero M.A., Aguayo-Salinas S., Castillo S.J., Castillon-Barraza F.F., Castano V.M. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Wollastonite Composite Powders by Sol-Gel Processing // Int. J. Appl. Ceram. Technol. - 2008. - V. 5. - P. 401-411.

5. Yu P., Kirkpatrick R.J., Poe B. et. al. Structure of calcium silicate hydrate (C-H-S): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy // J. Am. Ceram. Soc. - 1999. - V. 82. - № 3. - P. 742-748.

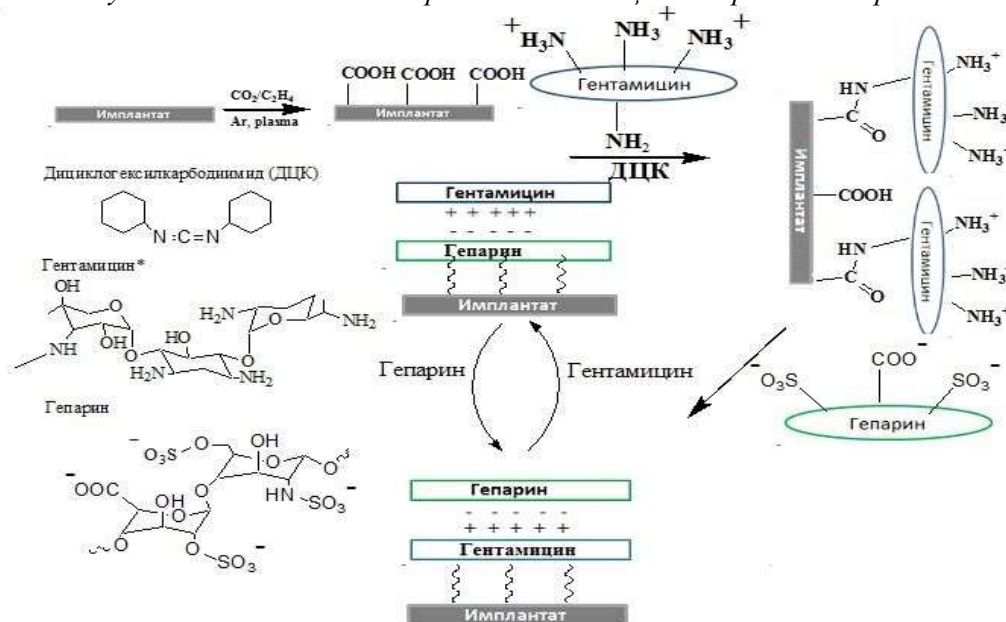
МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ И АНТИАДГЕЗИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ИМПЛАНТАТОВ

Пермякова Е.С.

Россия, НИЛ «Неорганические наноматериалы» НИТУ МИСЦ, e-mail: permyakova.elizaveta@gmail.com

Бактериальные инфекции, возникающие при установке имплантатов, являются наиболее распространенной причиной послеоперационных осложнений. Решением этой проблемы является модифицирование поверхности имплантатов путем осаждения биосовместимых покрытий, обладающих антимикробными свойствами.

Схема 1. Получение многослойных покрытий гентамицин/гепарин на поверхности имплантата



* - фармацевтический препарат Гентамицин содержит смесь гентамицинов, отличающихся заместителями. Представлен гентамицин с наибольшим процентным содержанием в смеси (40%)

Данная работа посвящена созданию и исследованию многослойных покрытий, содержащих антибиотик гентамицин и антиадгезивный препарат гепарин, для модифицирования поверхностей металлических имплантатов, противодействующих грибкам и бактериям, а также препятствующих адсорбции бактерий. Для получения покрытий, поверхность имплантата предварительно модифицировалась смесью газов $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ в плазме при низком давлении с целью получения карбоксильных групп на поверхности. В дальнейшем полученные карбоксильные группы ковалентно связывались с амино-группами гентамицина, образуя положительно заряженный слой (протонированные непрореагировавшие NH_2 -группы гентамицина). Поскольку в структуре гепарина присутствуют карбоксильные группы, придающие отрицательный заряд поверхности, все последующие модификации слоями гепарин/гентамицин осуществлялись за счет электростатических взаимодействий. Предполагается, что чередование разных типов присоединения лекарственных препаратов обеспечит не только высвобождение больших доз антибиотика после внедрения имплантата, но и пролонгированное антибактериальное действие. Каждый слой анализировался методами ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данные ИК-спектроскопии показали наличие линий характерных химических групп, входящих в состав гентамицина и гепарина. По спектрам РФЭС наблюдали образование амидных связей, что соответствует ковалентному присоединению гентамицина к поверхности. Было показано, что покрытия обладают антибактериальными свойствами в отношении штамма E.coli. Преимуществом

данного подхода является возможность формирования покрытия с пролонгированным антибактериальным действием. Данное покрытие перспективно использовать для модифицирования поверхности металлических имплантатов.

Выражение благодарности: зав. НИЛ «Неорганические наноматериалы», д.ф.-м.н. Штанскому Д.В. и консультанту PhD Манахову А.М.

ВЛИЯНИЕ PH СРЕДЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА С ХИМОТРИПСИНОМ

Титова А.В.

¹Россия, Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений РАН,

²Россия, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, кафедра медицинской физики, E-mail: anutta999@mail.ru

Для стабилизации наночастиц металлов в среду синтеза вводят низко- или высокомолекулярные стабилизаторы. Чаще всего в роли стабилизатора выступает органическое соединение, содержащее функциональную группу. Именно природа этой функциональной группы определяет поверхностные свойства наночастицы, такие как гидрофильность, гидрофобность и т.п.

Цель данного исследования – изучение спектральных и размерных характеристик наночастиц серебра (Ag), стабилизированных протеолитическим ферментом химотрипсином (ХТ), в зависимости от pH среды.

Синтез наноконплексов Ag с ХТ осуществлялся в ходе реакции восстановления нитрата серебра (AgNO_3) борогидридом натрия (NaBH_4) в водной среде в присутствии ХТ при атмосферном давлении и температуре $T=40^\circ\text{C}$.

В качестве восстановителя был выбран NaBH_4 , так как его использование за счет большой разницы редокс-потенциалов NaBH_4 (-1.24 В, в щелочной среде) и Ag (0.8 В) должно приводить при значительном избытке NaBH_4 к получению гомогенных по составу и небольших частиц (30-70 нм). Стабилизированные наночастицы Ag именно в таком диапазоне размеров не токсичны и обладают высокой бактерицидной активностью. Агрегативно стабильные наноконплексы были синтезированы при избытке NaBH_4 , $C_{\text{Ag}} = 0.005$ масс.% и $C_{\text{ХТ}} = 0.1$ масс.%. Они были агрегативно стабильны в течение 3 месяцев. Синтез наноконплексов протекал при pH 7.8–8.0, в изоэлектрической точке ХТ (число положительно заряженных групп равно числу отрицательно заряженных). Выбор условий синтеза был обусловлен специфическими требованиями, связанными с сохранением ферментативной активности ХТ, выступающего в качестве стабилизатора наночастиц Ag. В частности, температура синтеза не должна превышать 40°C для предотвращения денатурации фермента. Кроме того, реакция должна обеспечивать выход Ag более 90%, а размер образующегося наноконплекса должен составлять ~ 100 – 200 нм.

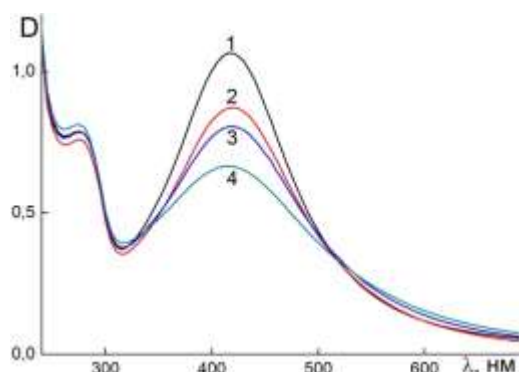


Рис. 1а. Спектры поглощения наноконплекса Ag-ХТ ($C_{\text{Ag}} = 0.005$ масс.%, $C_{\text{ХТ}} = 0.1$ масс.%) во времени: 1 – 2 день; 2 – 4 день; 3 – 7 день; 4 – 27 день

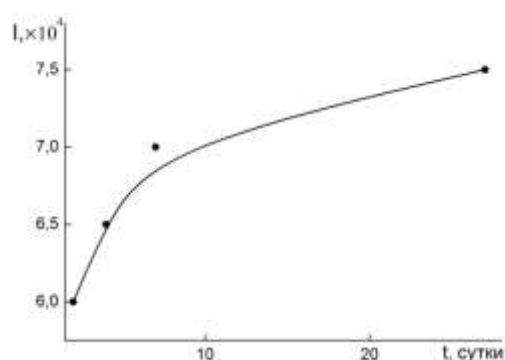


Рис. 1б. Интенсивность динамического светорассеяния наноконплекса Ag-ХТ ($C_{\text{Ag}} = 0.005$ масс.%, $C_{\text{ХТ}} = 0.1$ масс.%) во времени.

Полученные в описанных условиях наноконплексы были исследованы методами УФ- и видимой спектроскопии и динамического светорассеяния в течение 27 дней. На рис. 1 (а, б)

приведены спектры поглощения и интенсивность светорассеяния синтезированной системы во времени. С течением времени величина оптической плотности уменьшалась (гипохромный эффект), а интенсивность светорассеяния росла, что может свидетельствовать о формировании в системе все большего числа рассеивающих центров.

В таблице 1 прослеживается тенденция уменьшения гидродинамических радиусов наноконплекса во времени от 100 до 40 нм, что указывает на продолжительное время формирования устойчивых по размерам структур и увеличение количества рассеивающих центров.

Таблица 1. Значения гидродинамических радиусов наноконплекса Ag-ХТ во времени.

Время	2 день	4 день	7 день	27 день
R _h , нм	100 ±10	30 ±4	26 ±2	40 ±3

Спектры поглощения наноконплекса Ag-ХТ характеризовались двумя пиками поглощения: первый (при 275 нм), видимо, соответствует максимуму поглощения ХТ (характеристический пик поглощения нативного ХТ – 280 нм), а второй (при 420 нм) соответствует поверхностно-плазмонному резонансу (ППР) наночастицы Ag.

Таким образом, при образовании наноконплекса Ag-ХТ наблюдался гипохромный сдвиг пика поглощения ХТ с 280 до 275 нм и батохромный сдвиг полосы ППР наночастиц Ag с 390 нм до 420 нм. Сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра (гипохромный сдвиг) означал повышение энергии возбуждения электронов на атомах боковых групп ХТ. Соответственно, батохромный сдвиг может быть связан как с изменением размера самой наночастицы Ag, так и с изменением ее формы, типа стабилизации и свойств окружающей жидкой среды. Это свидетельствует о взаимодействии ХТ с наночастицами Ag. Все растворы образующихся комплексов Ag-ХТ были агрегативно устойчивы продолжительное время. Следовательно, введение ХТ в реакцию синтеза наночастиц Ag приводило к улучшению агрегативной стабильности наночастиц.

Образцы синтезированного наноконплекса были помещены в буферные растворы с различными значениями рН и ионной силы. Был проведен анализ данных спектрофотометрии и динамического светорассеяния для наноконплексов во всем исследуемом диапазоне рН от 3 до 12 в течение 22 дней. Интенсивность светорассеяния менялась незначительно, следовательно, количество рассеивающих центров оставалось практически постоянным. Однако спектры поглощения и значения гидродинамического радиуса заметно изменялись со временем. Можно предположить, что это связано с изменением химического состояния поверхности и/или перераспределением электронной плотности поверхностных атомов.

Максимум, соответствующий поглощению ХТ, оставался неизменным во всем исследуемом диапазоне рН, а максимум, соответствующий ППР наночастиц Ag, сдвигался в длинноволновую область. Этот батохромный сдвиг составил 5-10 нм и со временем либо сохранялся (при рН 3, 5, 6, 8) либо незначительно возрастал (при рН 4). Можно предположить, что в связи с тем, что стабилизатором являлся ХТ, имеющий заряженные функциональные группы, то его зарядка/перезарядка с изменением рН играет большую роль. Происходящая при изменении рН среды перезарядка функциональных групп ХТ оказывает влияние на двойной электрический слой (ДЭС), сформировавшийся вокруг наночастицы Ag. Можно полагать, что подвижные заряженные ионы буфера, Н⁺ и ОН⁻ конкурируют с молекулами ХТ, в связи с чем вокруг наночастицы Ag создается многослойная «шуба». Эта защитная «шуба» придает частице агрегативную стабильность, однако, она очень подвижна и изменчива. При исследовании на динамическом светорассеянии это отражается на величине интенсивности светорассеяния, а спектроскопия показывает сдвиг пика поглощения, который указывает на изменение электронной плотности слоя, окружающего наночастицу. Показано, что спектральные и размерные характеристики наноконплекса наиболее устойчивы во времени при значениях рН, близких к изоэлектрической точке ХТ. Таким образом, изменение рН и ионной силы среды, в которой находится наноконплекс, приводит к перезарядке молекулы ХТ и изменению ДЭС вокруг частицы. Это повышает агрегативную стабильность наночастиц Ag, однако приводит к увеличению его размеров.

Благодарность:

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.х.н., проф. Писареву О.А. за советы при планировании исследования и рекомендации по представлению работы.

ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕДИЦИНСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ДЛЯ МАЛОИНВАЗИВНОЙ ХИРУРГИИ

Федюк И. М.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
a-re-a@ya.ru*

Никелид титана является одним из самых известных материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) [1-3]. Его особенностями являются высокая прочность (предел прочности при растяжении 900 МПа), хорошие характеристики формозапоминания и сверхэластичности. Сплав TiNi широко используется как биосовместимый материал, так как обладает физико-механическими свойствами, близкими к тканям организма [4]. Никелид титана подчиняется закону запаздывания, как и живые ткани, то есть имеет заданный гистерезис на диаграмме нагрузка-разгрузка.

Из-за наличия титана сплав легко присоединяет азот и кислород, что может вызвать окисление при производстве. Для предотвращения этого используют вакуумирование. Никелид титана трудно обрабатывается при изготовлении деталей из-за своей высокой прочности, особенно при обработке резанием. Также существует вероятность токсического и аллергического воздействия никелида титана на организм из-за возможности выделения никеля из материала в результате коррозии [5-8]. В связи с этим важно увеличить коррозионную стойкость материала и улучшить его биосовместимость. Исследования показывают, что качество поверхности, обусловленное характеристиками производства, никелида титана определяет его коррозионную стойкость. Во внешнем оксидном слое должно быть минимальное количество повреждений и загрязнений.

Для изменения эксплуатационных свойств никелида титана применяют различные методы [6,9-14]. Например, легирование Fe, Mn, Ni, Al, Cr, V, Co, Zr, Ta, Nb, однако использование в качестве легирующих первых четырех элементов из списка незначительно снижает коррозионную стойкость. Пористость не изменяет коррозионную стойкость. Исследования подтверждают, что термическая обработка (необходимая для стабилизации структуры и формы изделия) непосредственно влияет на все свойства никелида титана. Из основных термообработок применяют отжиг, закалку, старение после закалки и термоциклирование. Чаще всего выделяют гомогенизирующую закалку от 800°C в воде (выдержка в течение 0,5 и 1 часа) и стабилизирующий отжиг при 500°C (выдержка 1...3 часа, охлаждение с печью). Однако термообработка при температуре от 300 до 1000°C оказывает отрицательное воздействие на коррозионную стойкость, так как она приводит к образованию толстого неоднородного слоя, состоящего из смеси оксидов Ni и Ti. Тонкие оксидные слои предпочтительнее, так как они имеют большую гибкость и могут подстраиваться под нагрузки. При этом оксид титана является коррозионно-стойкой и биосовместимой фазой. Таким образом, после термообработки стоит удалять толстый оксидный слой и пассивировать поверхность. Также для придания сплаву высокой коррозионной стойкости и биосовместимости возможно создание специальных покрытий и поверхностных слоев. Например, для модификации поверхностного слоя никелида титана применяется азотирование. В зависимости от назначения (упрочнение поверхности, защита от коррозии, повышение усталостной прочности) технологические процессы азотирования могут существенно отличаться.

Целью данной работы являлось исследование процессов формирования оксидных и нитридных поверхностных слоев на никелиде титана и их влияния на механические свойства сплава.

Термическая обработка для всех режимов проводилась в муфельной печи серии LOIP LF, модель 7/13-G2 со встроенным программным обеспечением для выполнения нагрева, закалки, отжига различных материалов в воздушной среде при температурах от +100°C до +1300°C. Перед проведением термической обработки печь нагревалась до заданной температуры отжига. Затем в неё помещались образцы и выдерживались при постоянной температуре выбранное время. При этом в печи поддерживалась постоянная температура $T_{\text{отжига}}$. После этого проводилась нормализация. Отжигу подвергались проволоки с исходном состоянии (после волочения) или после механической обработки поверхности, когда проволоки в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и конечной обработке пастой Гои до зеркальной поверхности.

Азотирование никелида титана проводилось в графитовой печи горячего прессования HP20-3560-20. Модель позволяет работать как в вакууме, так и в инертной атмосфере. При температуре $T=1150^\circ\text{C}$ и скорости подъема температуры 10 град/мин проводилась химико-термическая обработка двух образцов никелида титана в среде азота. Первый образец нагревался вместе с печью до

температуры 1150°C, после охлаждался вместе с печью. Второй образец дополнительно выдерживался при той же температуре 5 минут и также охлаждался вместе с печью.

Была показана возможность получения оксидных и нитридных поверхностных слоев различной протяженности на никелиде титана методами отжига и азотирования на воздухе.

Литература

1. Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A. Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian metallurgy (Metally). 2011. Т. 2011. № 5. С. 437-448.
2. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37
3. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
4. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
5. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.
7. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.
8. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.
9. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.
10. М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биodeградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197
11. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Демин К.Ю., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Использование способа ионно-атомного осаждения для создания одномерных композитов // Материаловедение, 2015, № 1, с. 47-51
12. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457
13. Насакина Е.О., Ковалева Е.Д., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Микротвердость наноструктурного композиционного материала // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. – № 3, том 81. – С. 23 – 26
14. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады Академии наук, 2015, том 461, № 1, с. 49–52

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЦЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ – СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ.

Хайрутдинова Д.Р.

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

Гипс - сульфат кальция (СК) полуводный применяется в качестве материала для пластики костной ткани различных участков скелета более ста лет [1]. СК является биосовместимым, биорезорбируемым, остеокондуктивным материалом для пластики костной ткани [2]. Его применяют в стоматологии, ортопедии и травматологии [3], для адресной доставки лекарственных средств [4]. Благодаря высокой скорости биорезорбции СК, происходит быстрая и эффективная регенерация потерянного участка кости, имеющего небольшие размеры. Однако для восстановления участков костной ткани с размером более 1 см (критический дефект) необходимы материалы с меньшей биорезорбцией. Это можно достичь за счет введения дополнительного компонента, например, фосфатов кальция (ФК): дикальцийфосфата дигидрата (ДКФД) или трикальцийфосфата (ТКФ).

Целью данной работы является исследование на растворимость материалов на основе СК и ФК.

В ходе работы проводили испытания на растворение в физиологическом растворе (изотонический раствор 0,9% хлорида натрия) материалов ТКФ - СК и ДКФД – СК (табл.1). Образцы были изготовлены в тефлоновых формах в виде цилиндров 8x10 мм с различными соотношения компонентов (табл. 1) и помещены в физиологический раствор с последующей выдержкой 0, 7, 14, 28, 56 суток для исследования на растворимость. Растворимость исследовали по изменению: массы образцов, микроструктуры (метод растровой электронной микроскопии (РЭМ)), элементного состава (метод энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС)). РЭМ и ЭДС проводили на специально подготовленных шлифах в 3-х точках: в центре, полурадиусе, и на периферийной части образца.

Таблица.1

Составы материалов для исследования растворения.

Номер образцов	Состав	Добавка
1	80ТКФ/20СК	1
2	80ТКФ/20СК	2
3	20ТКФ/80СК	1
4	20ТКФ/80СК	2
5	50ДКФД/СК	1
6	50ДКФД/СК	2

В таблице 2 приведены данные об относительной потере массы образцов в результате их выдержки в растворе.

Таблица 2

Потери массы образцов после выдержки в физиологическом растворе.

Время выдержки (сутки)	№ образцов, массовые потери (%)					
	1	2	3	4	5	6
7	19,0	17,0	26,1	31,3	22,2	67,2
14	20,4	22,8	26,3	35,2	55,7	71,0
28	21,6	26,8	31,1	39,7	54,7	74,7
56	47,8	49,4	39,6	44,5	57,6	-

Показано, что для всех материалов процессы растворения наиболее активно проявлялись на первые сутки. Стабилизация фазового состава по всему объему цементов происходила к 28-56 суткам.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-03-01729 А «Создание новых костных цементов на основе фосфатов и сульфатов кальция с селективной резорбируемостью для инженерии костной ткани: влияние физиологически важных катионных замещений на формирование микроструктуры и свойств».

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В.В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы:

Maeda, S. T., Bramane, C. M., Taga, R., Garcia, R. B., Moraes, I. G. D., & Bernadineli, N. Evaluation of surgical cavities filled with three types of calcium sulfate. // Journal of Applied Oral Science, 2007. V.15. №5. P. 416-419.

Pietrzak W. S., Ronk R. Calcium sulfate bone void filler: a review and a look ahead //Journal of Craniofacial Surgery. 2000. V. 11. №. 4. P. 327-333.

Borrelli, J., Prickett, W. D., Ricci, W. M. Treatment of nonunions and osseous defects with bone graft and calcium sulfate //Clinical orthopaedics and related research. 2003. V. 411. P. 245-254.

Привольнев В. В., Родин А. В., Каракулина Е. В. Местное применение антибиотиков в лечении инфекций костной ткани //Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. 2012. Т. 14. №. 2. С. 118-32.

КТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА

Чуфаров А.Ю.

Россия, Институт химии твердого тела УрО РАН, e-mail: circulchufa@gmail.com

Большие перспективы в области биологического материаловедения и особенно таких разделов медицины, как хирургия, травматология и ортопедия, ожидаются от внедрения разработок, связанных с биокомпозитами на основе высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) с биоактивным заполнением пор основы. Высокопористая основа должна обладать хорошей биосовместимостью и прочностью, наличием сквозных, взаимосвязанных пор для размещения биоактивного наполнителя и прохождения физиологических жидкостей, необходимых для процесса остеоинтеграции. В качестве наполнителя ВПЯМ целесообразно использовать материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) соединения кальция ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), входящего в состав костной ткани [1].

Синтез высокопористого каркаса – скаффолда с высокими значениями прочности и жесткости является одним из основных критериев при изготовлении костных имплантатов. При этом, решающим фактором оказывающим наибольшее влияние на механические характеристики биоматериала является его пористость. Методики определения среднего размера ячеек пространственной структуры ВПЯМ, рекомендованные в России, согласно работе [2] имеют существенные недостатки.

В предложенной работе проведены исследования пористости биоматериала ВПЯМ-ГАП (запатентован в ИХТТ УрО РАН [3]) методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением фрактального формализма. Характеристикой, определяющей пористость, является фрактальная размерность, которая вычисляется относительно простым способом – методом покрытия картины квадратами [4]. Для определения фрактальной размерности пористости биокомпозита ВПЯМ-ГАП использовали компьютерную программу Grider, разработанную в ООО «ГИ-СКАН» г. Екатеринбург. Микроструктура биокомпозита и интерфейс программы Grider, представлены на рис. 1 и 2.

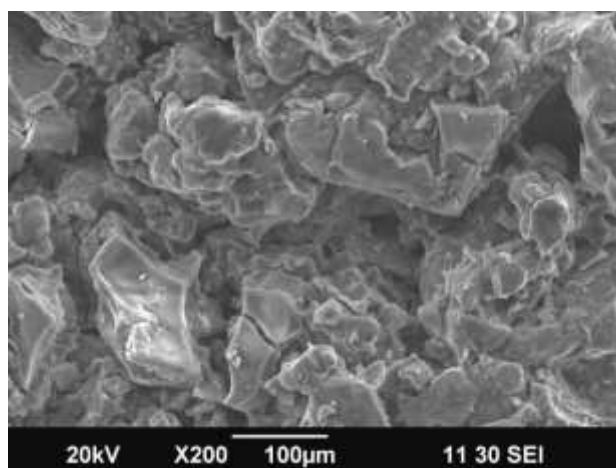


Рис. 1. Микроструктура биокомпозита ВПЯМ-ГАП. JSM 6390LA.

Костные имплантаты на основе ВПЯМ имеют развитую трехмерную структуру, поэтому для исследования их микроструктуры необходимо использовать методы реконструкции 3D-поверхности по данным, полученным с помощью 2D-изображений их поверхности. Как показывает практика, разработка методик исследования трехмерных микрообъектов является одной из основных задач в современной биомедицине. В ИХТТ УрО РАН предложен новый способ исследования микроструктуры костных имплантатов методами сканирующей микроскопии [5, 6], Методика

реконструкции 3D-изображения поверхности позволяет визуализировать и определять плоскостные и пространственные морфометрические характеристики любой части исследуемого объекта, а также создавать его виртуальные пространственные модели. Количественный анализ позволяет получить данные по следующим параметрам микроструктуры биокompозита: толщина слоя покрытия, наличие пор различного калибра, наличие в слое покрытия сообщающихся внутренних каналов.

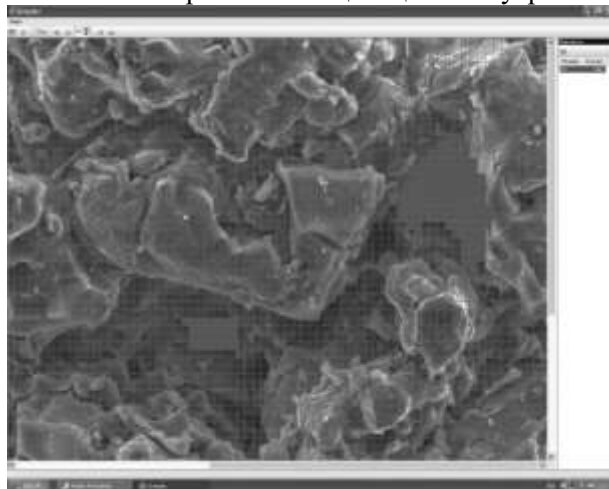


Рис. 2. Интерфейс программы Grider.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ Проекта № 15-29-04868. Автор работы выражает благодарность научному руководителю Проекта Григорову Игорю Георгиевичу.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2005. 202 с.
2. Храмцов В.Д. Метод определения диаметров ячеек и их неоднородности в высокопористых материалах // ЗЛДМ № 4. 2003. Том 69. С. 33-35.
3. Способ получения биомедицинского материала. Патент РФ № 2599039.
4. Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Фрактальный анализ разрушения металлокерамического твердого сплава // Материаловедение № 6. 2016. С. 16-22.
5. И.Г. Григоров Е.А. Богданова, В.М. Скачков, А.Г. Широкова, А.Ю. Чуфаров, Н.А. Сабирзянов. Новые способы исследования микроструктуры костных имплантатов методами сканирующей микроскопии // XXVI Российская конференция по электронной микроскопии и 4-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» 30 мая – 3 июня 2016 г., г. Москва, Зеленоград. РКЭМ – 2016, с. 682-683.
6. И.Г. Григоров Е.А. Богданова, В.М. Скачков, А.Г. Широкова, А.Ю. Чуфаров, Н.А. Сабирзянов. Применение 3D-микроскопии в микрохирургии // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 26-30 сентября 2016 г. Екатеринбург. Т. 4, с. 483.

СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ-НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ

Шабалина А.В.

Российская Федерация, Томский государственный университет, shabalinaav@gmail.com

Магнитные наночастицы, в том числе – железо и никель, нашли применение в биомедицине в качестве агентов для целевой транспортировки лекарственных препаратов, разделения компонентов биологических смесей, магнитной гипертермии и других видов терапии, использующих особые магнитные свойства вещества в наноразмерном состоянии. Однако токсичность магнитных материалов, в частности – железа, никеля и их соединений, а также их слабое сродство к органическим и биологическим молекулам (лекарственные препараты, белки, пептиды, ДНК, ферменты, и т.д.) ограничивают их применение в биомедицинских целях. Для снижения токсичности магнитные наночастицы покрывают различными полимерными составами, стабилизаторами, ПАВ. Для привязки биологических молекул наночастицы железа и никеля покрывают различными органическими соединениями, например, имеющими концевые аминогруппы или дисульфидные

мостики, а также неорганическими соединениями или металлами, в частности – золотом. Покрытие золотом или золотыми наночастицами является одним из наиболее привлекательных вариантов модифицирования магнитных наночастиц, так как золото одновременно и снижает токсичность частично блокируя их поверхность, а также позволяет проводить пришивку биологических молекул через концевые тиольные группы.

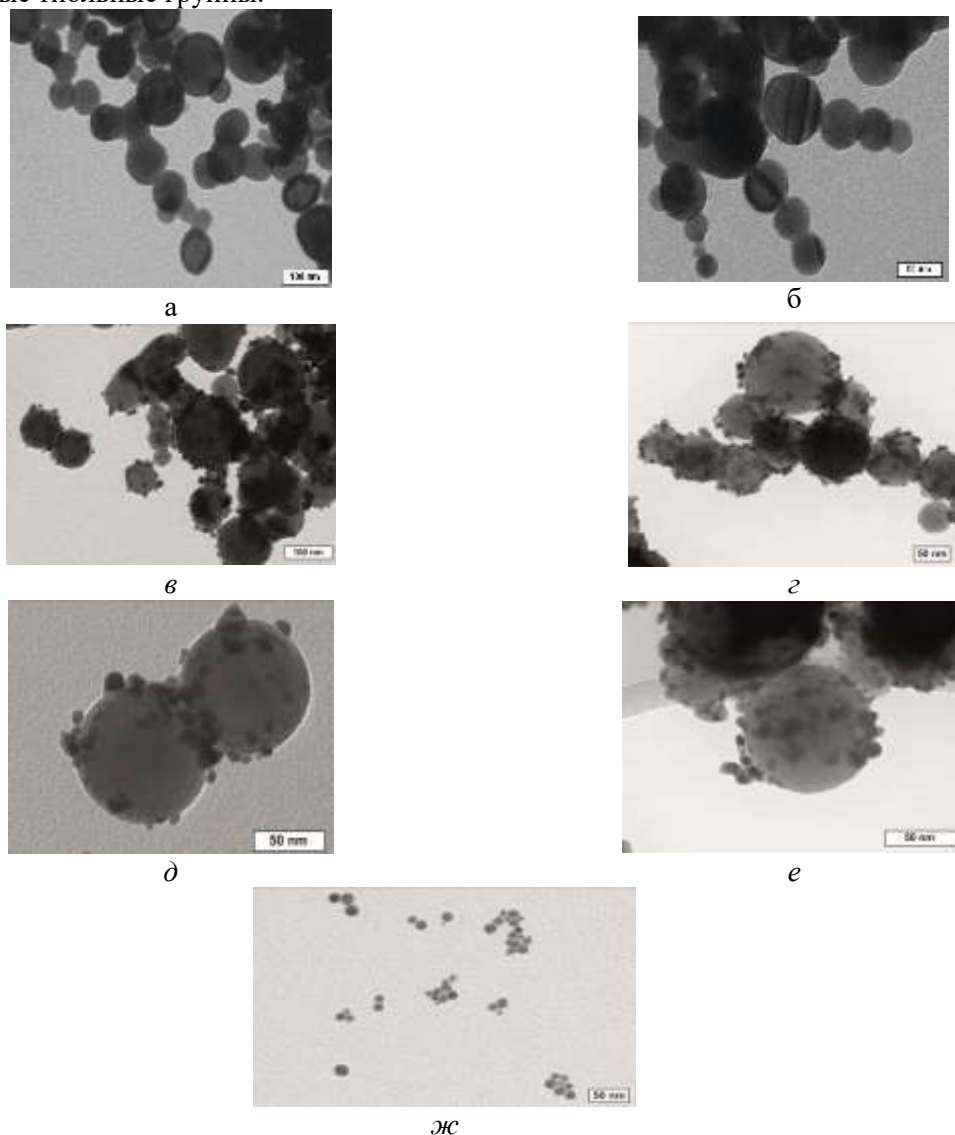


Рисунок 1 – ПЭМ-изображения наночастиц:

(а) исходный электровзрывной нанопорошок железа; (б) исходный электровзрывной нанопорошок никеля; (в, д) нанопорошок железа, покрытый наночастицами золота (разные увеличения); (з, е) нанопорошок никеля, покрытый наночастицами золота (разные увеличения); (ж) наночастицы золота из спиртовой дисперсии, используемой для покрытия магнитных частиц.

Основными сложностями в получении подобных систем являются обеспечение прочного связывания наночастиц золота с поверхностью магнитных частиц, а также получение более или менее равномерного покрытия магнитных наночастиц частицами металла-модификатора. Существующие на рынке на данный момент аналоги не отвечают двум данным требованиям или же являются экономически неприемлемыми к использованию из-за повышенной стоимости. Поэтому целью данной работы явилось получение двойных систем магнитные наночастицы-наночастицы золота, отличающихся равномерностью покрытия, прочностью закрепления модификатора, а также приемлемо низкой стоимостью.

В данной работе в качестве магнитных наночастиц основы использовались электровзрывные порошки железа и никеля (ООО «Передовые порошковые технологии», Томск, Россия) со средним размером сферических частиц железа в диапазоне 50-110 нм, никеля – 70-80 нм (Рисунок 1а, б). В качестве модификатора использовались чистые (без стабилизаторов и ПАВ на поверхности)

наночастицы золота размером от 5 до 20 нм, полученные методом импульсной лазерной абляции золотой мишени в этиловом спирте (Рисунок 1ж). Абляция проводилась с использованием основной гармоники Nd:YAG лазера (1064 нм, 7 нс, 10 Гц, 150 мДж). Нанесение наночастиц проводилось следующим образом. Свежеприготовленная спиртовая дисперсия золотых наночастиц, частицы которой после получения обладают повышенной реакционной способностью за счет нескомпенсированного поверхностного заряда, смешивалась с навеской электровзрывного порошка железа или никеля в массовом соотношении 1:10. Проводилась обработка ультразвуком в течение 20 минут и последующее отделение наночастиц от растворителя с использованием постоянного магнита. При этом, оставшийся растворитель становился полностью прозрачным, что указывает на полное осаждение наночастиц золота совместно с магнитными частицами. Полученный осадок высушивался под вакуумом.

Полученные двойные системы были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На Рисунке 1 можно отметить, что наночастицы золота покрывают магнитные частицы железа и никеля достаточно равномерно, не образуя крупных многослойных агломератов, дендритных или других структур, способных ухудшить привязку биологических молекул к поверхности магнитных частиц-носителей. О прочности закрепления наночастиц золота на частицах никеля и железа можно судить по полному отделению наночастиц полученных двойных систем из дисперсии от растворителя с использованием магнита. Золотые наночастицы, покрывая поверхности никеля и железа, увлекаются за ними в растворе в сторону постоянного магнита. Подобное свойство полученных систем является важным для их применения в биомедицине, так как направленное магнитным полем движение частиц с закрепленными биологическими агентами на поверхности, должно протекать без потери компонентом системы.

Таким образом, в данной работе были получены двойные системы магнитные наночастицы железа и никеля-наночастицы золота, отличающиеся достаточной равномерностью покрытия и прочностью закрепления металла-модификатора, а также приемлемо низкой стоимостью получаемого продукта.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА

Баранов О.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, e-mail: einlied.1@gmail.com*

Совершенствование подходов к лечению больных с инфекционными осложнениями костной ткани остается актуальной задачей в медицинской практике. Важным аспектом лечения инфекционного поражения ткани является использование при хирургическом вмешательстве адекватных медицинских изделий, которые с одной стороны должны способствовать замещению дефекта новообразующейся тканью, с другой стороны осуществлять адресную доставку в зону дефекта антибактериальных агентов [1, 2].

С этих позиций перспективными материалами являются гидрогели. К несомненным достоинствам этих материалов можно отнести, во-первых, их способность заполнять дефекты самой сложной конфигурации и объема, во-вторых, малую инвазивность хирургических вмешательств, то есть возможность введения в инъекционной форме непосредственно в зону дефекта [3].

Особый интерес представляют гидрогели на основе альгината. Альгинат - натуральный полисахарид, характеризующийся биосовместимостью и обладающий широким спектром полезных медико-биологических свойств. Данный материал находит применение в медицинских изделиях и фармацевтических целях, в том числе в разных имплантационных системах, при обработке ран различной этиологии, при регенерации мягких и твердых тканей, как гемостатический агент и как стимулятор иммунной системы против вирусной и бактериальной инфекции [4, 5].

В работе были разработаны композиционные гидрогели, наполненные лекарственными препаратами (антибиотиком широкого спектра действия - линкомицином). Было выявлено влияние введения линкомицина на физико-химические свойства гидрогелей. Были установлены оптимальные параметры введения лекарственных средств в композиционные гидрогели. Выявлено, что введение ЛС не оказывает влияния на микроструктуру композиционных гелей, однако приводит к снижению

механических характеристик. Были проведены антибактериальные исследования оптимальных композиционных гидрогелей *in vitro* на штамме *E.colli*. Показано, что образцы, содержащие ЛС, полностью подавляют рост бактерий под образцом, на поверхности образца и вокруг него.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ № 20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН С.М. Баринову, чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Егорову А.А.; к.т.н. Тетериной А.Ю., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В., Переломе И.С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-08798).

Список использованной литературы:

1.Sun J., Tan H. Alginate-based biomaterials for regenerative medicine applications // *Materials*. 2013. V. 6. №. 4. P. 1285-1309.

2.Pavlov N.A., Teterina A.Y., Barinov S.M., Komlev V.S., Fedotov A.Y. Composite hydrogels based on alginate-reinforced calcium phosphate ceramics for tissue engineering // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. V. 8. №. 1. P. 47-49.

3.Mogos-anu G. D., Grumezescu A. M. Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing // *Pharm. Int. J.* 2014. V. 463. P. 127-136.

4.Siddhesh N. P., Kevin J. E. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications // *Biomaterials*. 2012. V. 33. №. 11. P. 3279-3305.

5.Федотов А.Ю., Баранов О.В., Перелома И.С., Егоров А.А., Смирнов И.В., Зобков Ю.В., Тетерина А.Ю., Комлев В.С. Формирование микроstructures и свойства композиционных гелей на основе альгината с антибактериальной активностью // *Материаловедение*. 2017. (в печати).

МОДИФИКАЦИЯ БРУШИТОВЫХ ЦЕМЕНТОВ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Егоров А.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, e-mail: alex1814@yandex.ru*

Костные кальций-фосфатные цементы (КФЦ) — продукты, образующиеся при смешивании порошков фосфатов кальция с водой или затворяющей жидкостью и приобретающие пастообразную консистенцию с последующим переходом в твердое состояние. КФЦ отличаются от традиционно используемых остеопластических материалов (керамические гранулы и блоки) тем, что являются пастообразными и быстро затвердевают. [1, 2]. К преимуществам данных материалов можно отнести, во-первых, их способность заполнять дефекты сложной конфигурации и объема, во-вторых, малую инвазивность вмешательств, то есть возможность введения данных материалов в инъекционной форме в зону дефекта без обширных оперативных вмешательств. Однако, недостатком таких материалов является их высокая хрупкость. Поэтому создание композиционного кальцийфосфатного цемента с полимером может позволить получить цементный материал обладающий необходимой деформируемостью и прочностью, при сохранении биосовместимости и биоактивности.

Применением таких цемента могут быть реализованы многие задачи, такие как, создание КФЦ с регулируемой скоростью схватывания и твердения, контролируемой кинетикой биodeградации. Поэтому важной задачей исследований является выбор полимерной составляющей [3]. В работах [4, 5] проведены исследования композиционных материалов на основе хитозана, желатина и целлюлозы с гидроксипатитом, однако в статьях не рассмотрены закономерности влияния состава и структуры на их химические, механические и биологические свойства, а также на инъектируемость цемента.

Работа направлена на решение проблемы, связанной с изучением реакционно-твердеющих материалов, модифицированных карбоновыми кислотами таких как: молочная, аспарагиновая, глутаминовая, лимонная и янтарная кислота. Проведено изучение цемента на основе брушита с введенными в них кислот; изучена кинетика схватывания и твердения, формирования микроstructures и фазообразования. Проведена оптимизация материалов по составу, микроstructure, свойствам и полимерной составляющей. Установлено, что оптимальный состав по микроstructure и свойствам содержит до 5 масс. % молочной кислоты с прочностью при сжатии до 20 МПа.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН I.30П и РФФИ №15-29-04-795.

Автор выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН С.М. Баринову, чл.-корр. РАН В.С. Комлеву, всем сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН.

Список литературы

1. Федотов А.Ю., Баринов С.М., Тетерина А.Ю., Фадеева И.В., Комлев В.С. Композиционный костный цемент в системе фосфаты кальция – хитозан // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448. № 4. С. 430-432.

2. Zobkov Y.V., Mironov A.V., Fedotov, A.Y., Popov, V.K., Smirnov I.V., Barinov, S.M., Komlev, V.S. In situ formation of porous mineral-polymer scaffold for tissue engineering // Doklady Chemistry. V. 474. I. 1. 2017. P. 126-128.

3. Teterina, A.Y., Egorov, A.A., Fedotov, A.Y., Barinov, S.M., Komlev, V.S. Strengthening of deformable bone cements in the calcium phosphates-chitosan system by tricalcium phosphate granules // Inorganic Materials: Applied Research. V. 7. I. 1. 2016. P. 20-23.

4. Fedotov, A.Y., Komlev, V.S., Teterina, A.Y., Barinov, S.M., Fadeeva, I.V. Deformable bone cements in system calcium phosphates-chitosan // Inorganic Materials: Applied Research. V. 5. I. 4. 2014. P. 347-351.

5. Teterina, A.Yu., Fedotov, A.Yu., Egorov, A.A., Barinov, S.M., Komlev, V.S. Microstructure formation in porous calcium phosphate-chitosan bone cements // Inorganic Materials. V. 51, I. 4. 2015. P. 396-399.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ – АЛЬГИНАТ НАТРИЯ, АДАПТИРОВАННЫЕ К ТЕХНОЛОГИИ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ

Зобков Ю.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, e-mail: zyv13@mail.ru

Одним из перспективных подходов к восстановлению поврежденной костной ткани является использование биоинженерных конструкций. Основным элементом таких конструкций является пористый матрикс из биологически совместимого материала обеспечивающий необходимые условия для остеобразующих клеток и построения костной ткани *de novo* [1,2]. Для создания таких матриксов перспективно использовать аддитивные способы производства. Наиболее подходящей является способ струйной 3D печати, где в качестве «чернил» используются гидрогели. Гидрогели на основе биополимера и фосфатов кальция позволяют приблизить свойства матрикса к свойствам нативной костной ткани [3].

В работе были разработаны композиционные материалы (КМ) в системе фосфаты кальция – альгинат натрия, адаптированные к технологии трехмерной печати. Для приготовления «чернил» к суспензии альгината натрия добавляли 1М водный раствор гидрофосфата или дигидрофосфата аммония с различным pH (значения pH варьировали от 5,0, до 7,4), который служил источником фосфатных групп в данной системе. Полученная суспензия помещалась в картридж 3D принтера и осуществлялась печать в отверждающие растворы. В качестве отверждающих растворов были использованы водные и водноспиртовые растворы хлорида и нитрата кальция, которые способствовали фиксации структуры 3D образцов и были источником кальция в данных системах. В процессе 3D печати заданной модели в полимерном каркасе протекает процесс образования кальцийфосфатных (КФ) фаз.

Определена оптимальная концентрация водного раствора альгината натрия (2 масс. %). Изучено влияние способов отверждения (изменение концентрации и pH отверждающего раствора) на свойства композиционных матриксов. По данным сканирующей электронной микроскопии установлено, что при использовании водноспиртового раствора нитрата кальция образуются равноосные кристаллы неорганической фазы дикальцийфосфат дигидрата и аморфного фосфата кальция (рис. 1 а). При фиксации 3D образцов с использованием водноспиртовых растворов хлоридов кальция микроструктура КМ неоднородна и представлена агломератами, состоящими из мелкодисперсных кристаллов КФ фаз (рис. 1 б).

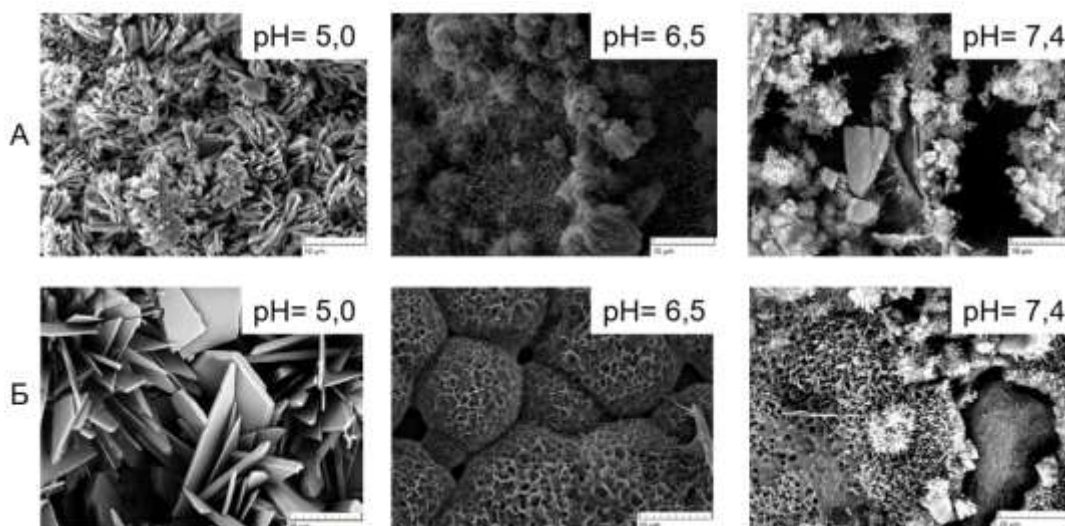


Рисунок 1. Микроструктура 3D образцов, полученных печатью в водо-спиртовые растворы хлорида (а) и нитрата (б) кальция при различных pH.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН С.М. Баринову, чл.-корр. РАН Комлеву В.С.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории 20 ИМЕТ РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., асп. Тетериной А.Ю., асп. Смирнову И.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-13-00108).

Список литературы

- 1.V. S. Komlev, N. S. Sergeeva, A. Yu. Fedotov, I. K. Sviridova, V. A. Kirsanova, S. A. Akhmedova, A. Yu. Teterina, Yu. V. Zobkov, E. A. Kuvshinova, Ya. D. Shanskiy, and S. M. Barinov. Investigation of physicochemical and biological properties of composite matrices in a alginate–calcium phosphate system intended for use in prototyping technologies during replacement of bone // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, Vol. 7, No. 4, pp. 630–634.
- 2.N. Sergeeva, V. Komlev, I. Sviridova, V. Kirsanova, A. Fedotov, A. Teterina, Y. Zobkov, S. Barinov. 3D printing of bone/cartilage substitutes based on bioceramics/polymers // *Regenerative Medicine*, 2015, Vol. 10, No. 07s, pp. 46.
- 3.Yu. V. Zobkov, A. V. Mironov, A. Yu. Fedotov, V. K. Popov, I. V. Smirnov, S. M. Barinov, V. S. Komlev. In situ formation of porous mineral–polymer scaffold for tissue engineering // *Doklady Chemistry*, 2017, Vol. 474, Part 1, pp. 126–128.

САМООРГАНИЗАЦИЯ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКЕ

Котьяков А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49, e-mail: a.kotyakov@mail.ru

В настоящее время в медицине широко используется керамика на основе гидроксиапатита (ГА) и трикальцийфосфата (ТКФ) для восстановления костной ткани при заболеваниях и травмах опорно-двигательного аппарата. Основной проблемой таких материалов является ограниченная биологическая активность. Для более высоких биологических свойств керамических материалов был предложен способ активации поверхности на основе биомиметических подходов.

В работе проводили модификацию поверхности керамики на основе ГА и ТКФ. Керамическая подложка была получена в ходе холодного одностороннего прессования порошков ГА и ТКФ при давлении от 9,8 кН до 13,7 кН. Спекание проводилось при температурах от 1200°C до 1350°C. Порошки фосфатов кальция были получены двумя методами синтеза: из водных солей и механохимическим. Для синтеза из водных растворов использовали нитрат кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) и гидрофосфат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Механохимический синтез проводился в планетарной мельнице.

В качестве среды для формирования покрытия на керамических образцах использовали химически активный раствор с повышенной концентрацией ионов $(\text{PO}_4)^{2-}$ и присутствием ионов ацетата $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ для контроля процесса перекристаллизации. Формирование кальций-фосфатного покрытия происходит за счет частичного растворения поверхности керамической подложки, погруженной в раствор, и перекристаллизации поверхностного слоя в октакальцевый фосфат (ОКФ) [1,2]. Данный подход позволяет получить покрытие на основе ОКФ и исключает необходимость регулярного обновления раствора, по сравнению с широко применяемым биологически активным SBF-раствором (simulated body fluid).

Таким образом, данный подход дает возможность получить покрытия на кальций-фосфатной керамике с конкретным фазовым составом и морфологией.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН I. 14П.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН Баринову С.М., к.т.н. Егорову А.А., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В.

Список литературы

1.В. Ф. Шамрай, А. Е. Карпихин, А. Ю. Федотов, В. П. Сиротинкин, С. М. Баринов, В. С. Комлев. Структурные изменения в процессе гидролиза дикальцийфосфата дигидрата в октакальцевый фосфат, Неорг. Матер., 2015, №4, стр. 407-415.

2.И.Я. Бозо, Р.В. Деев, М.Н. Журавлева, В.С. Комлев, В.К. Попов, И.В. Смирнов, А.Ю. Федотов. Ген-активированный остеопластический материал на основе октакальцевого фосфата, допированный ионами магния, Материаловедение, 2017, №5, стр. 33-37.

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКТАКАЛЬЦЕВОГО ФОСФАТА ДОПИРОВАННАЯ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ (Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+})

Лобанов А.А.

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

Создание материалов медицинского назначения, предназначенных для костной регенеративной медицины, является актуальной научной задачей. Среди широкого спектра применяемых для этих целей материалов особый интерес представляют фосфаты кальция (ФК), из-за своей близости к химическому и фазовому составу к костной ткани.

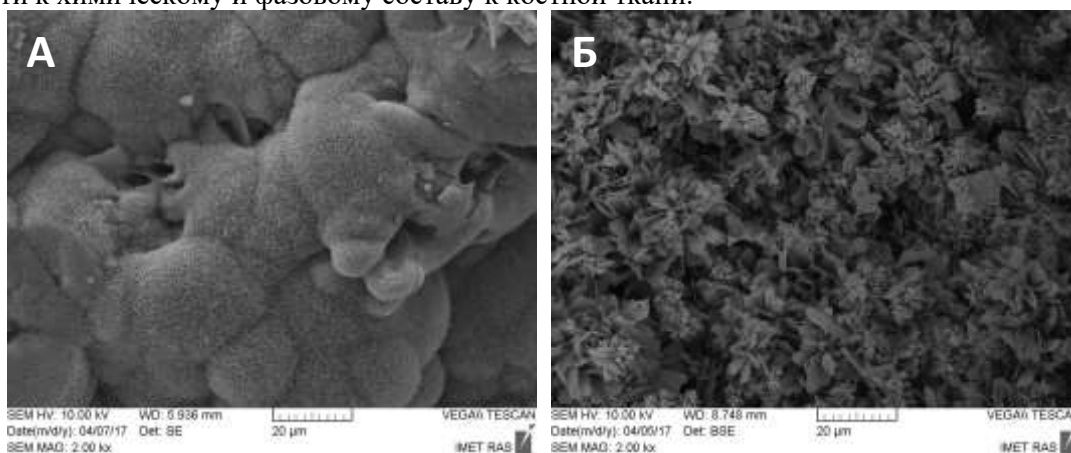


Рисунок 1. Микроструктура керамики: а – ОКФ, б – ОКФ замещенный ионами Mg^{2+} .

Октакальцевый фосфат (ОКФ) является прекурсором к образованию гидроксиапатита (ГА), обеспечивает образование новой костной ткани de novo. Минеральная составляющая костной ткани представлена нестехиометрическим ГА, в кристаллической структуре которого встречаются замещения катионов и анионов. Именно поэтому создание материалов для замещения дефектов костной ткани на основе ОКФ, допированной ионами металлов, вызывает интерес в области тканевой инженерии [1].

Данная работа посвящена созданию керамики на основе ОКФ и его замещенных форм. Разработан подход к созданию ОКФ биоматериалов допированных ионами различных металлов (Mg^{2+} , Ba^{2+} , Si^{2+} , Fe^{2+}). Были проведены исследования физико-химических свойств разработанных материалов, которые показали значительное влияние замещающего катиона на формирование микроструктуры (рис.1), а так же прочностные параметры конечных матриц.

Автор выражает благодарность за руководство чл.-корр. РАН Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаб. №20.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН I.14П.

Список литературы:

1.И.Я. Бозо, Р.В. Деев, М.Н. Журавлева, В.С. Комлев, В.К. Попов, И.В. Смирнов, А.Ю. Федотов// Ген-активированный остеопластический материал на основе октакальциевого фосфата, допированный ионами магния, Материаловедение, 2017, №5, стр. 33-37

ПОРИСТЫЕ РЕКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ ЦЕМЕНТЫ В СИСТЕМЕ БРУШИТ - АПАТИТ

Переломы И.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва, e-mail: kirova210394@yandex.ru

Реакционно - твердеющие цементы получают при смешивании порошков фосфатов кальция с затворяющей жидкостью, образуется пастообразная масса с последующим переходом в твердое состояние. Такие материалы предназначены для заполнения дефектов костных тканей, поэтому должны обладать высокой прочностью и трещиностойкостью [1]. Главное отличие цементных материалов от традиционно используемой высокотемпературной керамики в том, что цемент может быть приготовлен непосредственно перед хирургическим вмешательством. Высокая хрупкость и низкая открытая пористость ограничивают широкое применения материала [2,3].

Данная работа направлена на решение проблемы, связанной с исследованием нового пористого композиционного цементного материала в системе брушит – апатит. Изучена кинетика схватывания и твердения, формирование микроструктуры и фазообразования. Проведены исследования полученного цемента: прочность при сжатии, показатели открытой пористости и кинетика деградации в SBF и буферном растворах. Установлено, что оптимальный состав по свойствам и микроструктуре получается при наличии 50% фазы брушита, с добавлением 3 масс. % порообразующей добавки хлорида натрия с прочностью при сжатии 18 МПа

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудниками лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН С.М. Баринову, РАН: чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Егорову А.А.; к.т.н. Тетериной А.Ю., асп. Сморонову И.В., Зобкову Ю.В., Баранову О.В.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-29-04-795.

Список литературы:

1.Komlev V.S., Fedotov A.Y., Egorov A.A. Zinc-releasing calcium phosphate cements for bone substitute materials // Ceramics International. 2016, V. 42 P. 17310-17316.

2.Barinov, S.M. Komlev V.S. Calcium phosphate bone cements // Inorganic Materials. 2011 V. 47, P. 1470-1485.

3.Komlev V.S., Barinov S.M. New calcium phosphate cements based on tricalcium phosphate // Doklady Chemistry. 2011 Vol 437 P. 75-78.

ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА ДОПИРОВАННОГО КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Смирнов И.В.

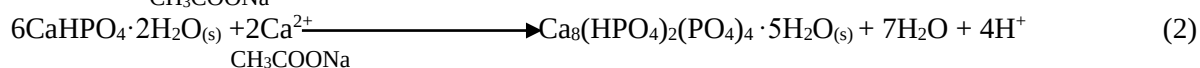
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, e-mail: baldyriz@gmail.com*

Модифицирование состава матрикса внедрением в кристаллическую структуру октакальциевого фосфата (ОКФ) катионов металлов может оказать большое влияние на структурные свойства кристаллов [1,2]. Применение способа модифицирования при постобработке матриксов, полученных методом трехмерной печати, дает возможность создания биоактивных имплантов, способных существенно повлиять на скорость и качество формирования костной ткани *de novo*.

В данной работе разработан способ трехмерной струйной печати на основе низкотемпературного фосфата кальция - октакальциевого фосфата (ОКФ) допированного катионами металлов – материала, являющегося предшественником нативной костной ткани [3].

3D формирование объемных конструкций в процессе печати основано на химической трансформации исходного порошка трикальцийфосфата (ТКФ) в дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) под действием раствора (чернил), содержащего соли фосфорной кислоты и ацетата натрия. Послойная пропитка порошков материала по заданной модели формирует трехмерный каркас состава ТКФ/ДКФД.

В процессе последующей постобработки напечатанных образцов в буферных растворах происходит формирование структур ОКФ, которое реализуется реакции [4]:



Замещение катионов кальция катионами металлов (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) производилось по реакции (3) в процессе трансформации исходной структуры ДКФД в ОКФ [5]. Процесс формирования ОКФ структур протекает через растворение ДКФД с последующим осаждением новой кристаллической фазы. В процессе роста кристаллов ОКФ, за счет наличия в буферном растворе катионов металлов, происходит их встраивание в кристаллическую решетку в узлы Ca^{2+} .

Проведенные биологические исследования *in vitro* показали отсутствие цитотоксичности у разработанных материалов. Наличие замещающих катионов металлов в структуре ОКФ способствует двукратному увеличению адгезии матриксов при культивировании клеток.

Автор выражает благодарность за руководство чл.-корр. РАН Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаб. № 20.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №15-13-00108).

Список литературы:

1. A. Cuneat Tas Granules of brushite and octacalcium phosphate from marble, J. Am. Ceram. Soc., 2011, №11, 3722-3726.
2. Haishan Shi, Fuping He, Jiandong Ye Synthesis and structure of iron- and strontium-substituted octacalcium phosphate: effect of ionic charge and radius, J. Mater. Chem. B, 2016, №4, 1712-1719
3. V.S. Komlev, V.K. Popov, A.V. Mironov, A.Yu. Fedotov, A.Yu. Teterina, I.V. Smirnov, I.Y. Bozov, V.A. Rybko, R.V. Deev 3D printing of octacalcium phosphate bone substitutes// Front. Bioeng. Biotechnol., 2015, V3:81.
4. А. Ю. Федотов, И. В. Смирнов, С. М. Баринов, В. С. Комлев // Высокопористая биокерамика на основе октакальциевого фосфата, Перспективные материалы, 2017, №4, 23-28
5. И.Я. Бозов, Р.В. Деев, М.Н. Журавлева, В.С. Комлев, В.К. Попов, И.В. Смирнов, А.Ю. Федотов// Ген-активированный остеопластический материал на основе октакальциевого фосфата, допированный ионами магния, Материаловедение, 2017, №5, стр. 33-37

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ТРЕХМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МИНИРАЛ – ПОЛИМЕРНЫЕ КОНСТРУКЦИИ С АНТИБИОТИКАМИ, ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ПРЕПАРАТОМ И ФАКТОРАМИ РОСТА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Тетерина А.Ю.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, e-mail: a.y.teterina@gmail.com*

Сочетание уникальных свойств минерал-полимерных композитов с возможностями быстрого прототипирования (3D-печати) создает предпосылки для значительного улучшения технологий тканевой инженерии костной ткани, а также открывает возможности персонализации имплантатов [1,2]. Разработка таких материалов позволит обеспечить возможность создания универсальной трехмерной биоконструкции нового поколения для придания требуемых свойств биологическим системам, способствующего развитию биологии и медицины для замещения костно - хрящевого дефекта и как контейнеров для локальной доставки в область операционной раны различных лекарственных средств [3].

В данной работе выполнены исследования по разработке способов насыщения экспериментальных образцов трехмерного каркаса на основе полисахарид - фосфат кальция антибиотиком, противоопухолевым препаратом и факторами роста. Для достижения данной цели были отработаны различные способы насыщения материалов: инфильтрация лекарственных препаратов в прототипы трехмерных образцов, получение гидрогелей для печати с антибактериальной/противоопухолевой активностью и модификация поверхности прототипов трехмерных каркасов для эффективной адсорбции факторов роста. Установлено, что при смешении компонентов системы остаются стабильными, а получаемые композиции можно отнести к низковязким. Введение лекарственных препаратов не приводит к образованию осадков, что позволяет говорить о возможности создания материалов методом трехмерной печати указанной бикомпонентной системы.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 15-13-00108).

Список литературы

1.V. S. Komlev, N. S. Sergeeva, A. Yu. Fedotov, I. K. Sviridova, V. A. Kirsanova, S. A. Akhmedova, A. Yu. Teterina, Yu. V. Zobkov, E. A. Kuvshinova, Ya. D. Shanskiy, and S. M. Barinov. Investigation of Physicochemical and Biological Properties of Composite Matrices in a Alginate–Calcium Phosphate System Intended for Use in Prototyping Technologies during Replacement of Bone // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, Vol. 7, No. 4, pp. 630–634.

2.Yu. V. Zobkov, A. V. Mironov, A. Yu. Fedotov, V. K. Popov, I. V. Smirnov, S. M. Barinov, V. S. Komlev. Situ Formation of Porous Mineral–Polymer Scaffold for Tissue Engineering // Doklady Chemistry, 2017, Vol. 474, Part 1, pp. 126–128.

3.N. Sergeeva, V. Komlev, I. Sviridova, V. Kirsanova, A. Fedotov, A. Teterina, Y. Zobkov, S. Barinov. 3D printing of bone/cartilage substitutes based on bioceramics/polymers // Regenerative Medicine, 2015, Vol. 10, No. 07s, pp. 46.

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Федотов А.Ю.

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

Имплантаты для травматологии и ортопедии являются тяжело нагруженными конструкционными элементами, которые должны быть максимально адаптированы к живому организму. Современные высоконагруженные внутрикостные имплантаты изготавливают

преимущественно из титана или его сплавов. Срок службы имплантата зависит в большей степени от состояния границы раздела имплантат – костная ткань, которая формируется в организме человека. При использовании металлических имплантатов существуют две основные проблемы: большая разница в модулях упругости титана и костной ткани и низкая интеграционная способность между титаном и костной тканью. Для решения проблемы наносят покрытие на основе гидроксиапатита (ГА) на поверхность титанового имплантата для снижения модуля упругости и создания биоактивной поверхности. Однако ГА покрытия не достаточно эффективно, из-за низкой реакционной способности. Идеальным могло бы быть покрытие, получаемый на основании принципов, по которым строится естественная костная ткань в организме: формирование частиц прекурсоров кристаллизации апатита - октакальций фосфата (ОКФ), определенного размера и морфологии, с последующей конверсией ОКФ в апатит в условиях организма человека [1-3]. Основная проблема данного подхода заключается в том, что данные фосфаты кальция являются термически неустойчивыми соединениями, делая невозможным применение стандартных способов формирования покрытий.

В работе был предложен метод низкотемпературной обработки покрытий на основе фосфатов кальция, для улучшения процессов остеоинтеграции имплантатов. Исследован подход химической трансформации покрытий на основе α -ТКФ на титановой подложке в дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) обработкой растворами солей ортофосфорной кислоты, с последующим гидролизом ДКФД в ОКФ и ГА в присутствии ацетата натрия. α -ТКФ выбран в качестве основы, поскольку он является наиболее реакционно-способным высокотемпературным фосфатом кальция.

Метод дает возможность получения как однофазного покрытия ОКФ, так и двухфазных фосфатов кальция с различным соотношением ДКФД/ОКФ и ГА/ОКФ. Установлено, что гидролиз ДКФД в водном растворе ацетата натрия при pH $9 \pm 0,3$ происходит через промежуточную стадию формирования ОКФ, который далее трансформируется в ГА.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН Комлеву В.С., чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 и сотрудникам лаборатории № 25.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 15-19-00078.

Список литературы

1. Gurin A.N., Grigoryan A.S., Fedotov A.Y., Komlev V.S. The impact of octacalcium phosphate on the dynamics of bone matrix formation in experimental bone defects. *Stomatologiya*, 2016, V. 95, № 3, P. 6-9.
2. Zorin, V.L., Komlev, V.S., Zorina, A.I., Khromova, N.V., Solovieva, E.V., Yu Fedotov, A., Eremin, I.I., Kopnin, P.B., Octacalcium phosphate ceramics combined with gingiva-derived stromal cells for engineered functional bone grafts, *Biomedical Materials (Bristol)*, 2014, V. 9, I. 5.
3. Komlev, V.S., Barinov, S.M., Bozo, I.I., Deev, R.V., Eremin, I.I., Fedotov, A.Y., Gurin, A.N., Khromova, N.V., Kopnin, P.B., Kuvshinova, E.A., Mamonov, V.E., Rybko, V.A., Sergeeva, N.S., Teterina, A.Y., Zorin, V.L., Bioceramics composed of octacalcium phosphate demonstrate enhanced biological behavior, 2014, *ACS Applied Materials and Interfaces*, V. 6, I. 19, P. 16610-16620.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА, АРМИРОВАННЫЕ ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Якушечкин В. П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, e-mail: Vladislav13595@gmail.com*

Разработка биоматериалов, предназначенных для восстановления костных дефектов, остается актуальной медицинской проблемой, что обусловлено распространенностью патологических заболеваний костной ткани. Одним из рациональных путей решения этой проблемы может стать использование синтетических биосовместимых материалов.

Большое число работ направлено на разработку композиционных материалов (КМ). Для этой цели используют биосовместимые полимеры различной природы и фосфаты кальция (ФК) в виде порошков или гранул [1]. К несомненным достоинствам таких материалов можно отнести биосовместимость, резорбируемость, отсутствие негативного (аллергенного, токсичного,

воспалительного) влияния на организм человека, приближенные к костной ткани механические свойства и пористость [2,3].

Особый интерес представляют материалы на основе биосовместимых полисахаридов (пектина, альгината натрия, желатина) и фосфатов кальция - гидроксиапатита (ГА) и трикальцийфосфата (ТКФ), в силу того обстоятельства, что эти материалы обладают относительно высокой резорбируемостью в среде организма, и, будучи предшественниками биологического апатита, способствуют процессу биоминерализации формирующейся костной ткани.

В данной работе был разработан способ изготовления КМ - матриксов на основе биополимер (пектин) – ФК с заданной пористостью, структурой и механическими свойствами. Выявлены особенности влияния концентрации ФК и пектина на физико-химические свойства разработанных материалов. Определены температуры фиксации структуры матриксов на основе пектин-фосфаты кальция. Установлено влияние количества армирующего состава на свойства КМ. С увеличением содержания ФК повышаются прочностные характеристики КМ, а с увеличением концентрации пектина повышается эластичность матрикса и скорость резорбции. Созданные КМ могут найти применение в создании ткане-инженерных конструкций при замещении дефектов различного генеза.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН Баринову С. М.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ РАН.

Список литературы

1.Teterina A.Y., Egorov A.A., Fedotov A.Y., Barinov S.M., Komlev V.S. Strengthening of deformable one cements in the calcium phosphates–chitosan system by tricalcium phosphate granules // Inorganic. Materials: Applied Research. V. 7. I. 1. 2016. P. 20-23.

2.Sun J., Tan H. Alginate-based biomaterials for regenerative medicine applications // Materials. 2013. 6. №. 4. P. 1285-1309.

3.Teterina A.Yu., Fedotov A.Yu., Egorov A.A., Barinov S.M., Komlev V.S. Microstructure formation in porous calcium phosphate-chitosan bone cements // Inorganic Materials. V. 51, I. 4. 2015. P. 396-399.

Секция 5

**«Развитие физико-химических основ
новых процессов получения и
формования порошковых материалов и
наноматериалов»**

СВЧ РАЗРЯД В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Аверин К.А.

Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, averin@ips.ac.ru

Плазма в жидкостях в последнее время привлекает внимание исследователей. Это объясняется как возможными перспективными применениями ее в решении экологических задач, получению различных газофазных и твердых продуктов [1]. Поскольку плазма создается в газовом пузыре внутри жидкости [2, 3, 4] эффективность физико-химических процессов под действием ее активных частиц и излучения оказывается большой. Соответственно велики и скорости образования продуктов (система может рассматриваться как мини-плазмохимический реактор). Кроме того, такая плазма является крайне интересным объектом для исследования, поскольку является неравновесной, гетерогенной, как правило, нестационарной, существующей в условиях постоянного обмена энергией и частицами с окружающей ее жидкой средой. В последние 15 лет интенсифицировались работы по микроволновым разрядам, но публикаций на эту тему по-прежнему мало [2].

В лаборатории плазмохимии и физикохимии импульсных процессов ИНХС РАН исследуются СВЧ разряды в жидких углеводородах. В результате плазмохимических реакций образуются твердые углеродсодержащие частицы (результаты описаны в [5-7]), газофазные продукты, а также происходят изменения в обрабатываемом жидком углеводороде. В настоящей работе приводится часть результатов, связанная с исследованием изменений, происходящих в жидком углеводороде. В экспериментах использована установка коаксиального типа (рис.1) [2, 6].

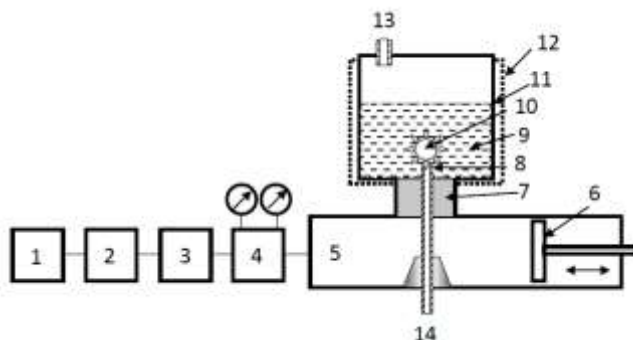


Рис.1. Схема установки, 1- СВЧ генератор, 2 – циркулятор, 3 – аттенюатор, 4 – направленный ответвитель, 5 – коаксиально-волноводный переход, 6 – короткозамыкающий поршень, 7 – диэлектрик, 8 – антенна, 9 – жидкость, 10 – область разряда, 11 – кварцевый реактор, 12 – экран из металлической сетки, 13 – выход газов, 14 – подача газов

Разрядная секция представляет собой волноводно-коаксиальный переход, центральный проводник (медная трубка с внешним диаметром 6 мм), которой служит антенной для ввода СВЧ энергии в разрядную секцию. Разряд создавался в кварцевой ювete (диаметр 55 мм), помещенной в защитный экран. Через внутренний канал в электроде в камеру подается инертный газ аргон с расходом 20 см³/мин. Эксперименты проводились при СВЧ мощности ~ 0,5 кВт [2, 7, 6].

После проведения плазмохимического процесса обработанный углеводород извлекался из кварцевой юветы и центрифугировался для удаления твердых образовавшихся сажевых частиц [5]. До обработки прозрачный углеводород приобретал цвет (рис. 2).



Рис.2 Цвета углеводородов после обработки: н-гексан, ц-гексан, изооктан, декан, пентадекан, цетан, нефрас, бензол, толуол, О-ксилол (слева направо)

Газовая хроматография (ГХ/МС) с масс-спектрометром исходного и обработанного углеводорода проводилась на приборе Thermo Focus DSQ II [7]. Различий в составе жидкостей

обнаружено не было. Было проведено концентрирование обработанного углеводорода путем выпаривания составляющей. Аналогичный анализ показал присутствие малых количеств ароматических соединений, и с ними может быть связано изменение цвета жидкости.

Как исходный жидкий углеводород, так и углеводород после СВЧ обработки исследовался методом ИК-спектроскопии (прибор Bruker Tensor II). Как и в случае ГХ/МС различий в составе обнаружено не было. После концентрирования обработанного углеводорода спектр показал, наличие пиков в интервале $3080-3030\text{ см}^{-1}$ (слабая интенсивность) и $1600-1440\text{ см}^{-1}$ (средняя интенсивность), что указывает на то, что в образце присутствуют незамещенные полиароматические соединения типа нафталина и фенантрена. Наличие полосы малой интенсивности при 3288 см^{-1} и полос средней интенсивности при 1595 и 1490 см^{-1} может свидетельствовать о присутствии в осадке азотсодержащих ароматических соединений типа пиролов.

Метод динамического светорассеяния на лазерном ($\lambda=750\text{ нм}$) анализаторе Zetatrac (Nanotrac Wave) (Microtrac, Inc.) использовался для обнаружения наночастиц в жидкости. Анализ показал присутствие частиц с размерами $1-3\text{ нм}$ [7].

Был проведен ряд опытов с техническими маслами (И-20, С-9, МС-20, И-50, М-9С, ВМ-4, диапазон кинематических вязкостей $6-11\text{ мм}^2/\text{с}$) и продуктом гидроконверсии [6]. После извлечения жидкого продукта на конце электрода была замечена древоподобная структура Рис.3. Механизм и природа ее образования требует дальнейшего исследования.



Рис.3 Древоподобные структуры в продукте гидроконверсии, масле И-50А, масле С-9

Автор признателен научному руководителю д.ф.-м.н Лебедеву Ю.А за руководство и помощь в проведении работы и обсуждение результатов, а также к.х.н. Борисову Р.С. за проведение ГХ/МС анализов.

Список литературы

- 1 Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J.C., Murphy A.B., Gutsol A.F., Starikovskaia S., Kortshagen U., Boeuf J.P., Sommerer T.J., Kushner M.J., Czarnetzki U. and Mason N. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. Vol. 45. 253001
2. Лебедев Ю.А. // Физика плазмы. 2017, том 43, № 6,
3. Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein and K. A. Averin Mathematical modeling of the gas bubbles in the microwave discharge of boiling n-heptane.; Contemporary Engineering Sciences, Vol. 8, 2015, no. 23, 1057 – 1065
4. Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein, K. A. Averin; The Formation of Gas Bubbles by Processing of Liquid n-Heptane in the Microwave Discharge, Plasma Chem Plasma Process (2016) 36:535–552
5. Ю. А. Лебедев, В. С. Константинов, М. Ю. Яблоков, А. Н. Щеголихин, Н. М. Сурин СВЧ-плазма в жидком н-гептане: исследование продуктов плазмохимических реакций, Химия высоких энергий, 2014, том 48, № 6, с. 496–499
6. К. А. Аверин, Ю. А. Лебедев, В. А. Шахатов Некоторые результаты исследования СВЧ-разряда в жидких тяжелых углеводородах., Прикладная физика, 2016, № 2 с.41-45
7. Konstantin A. Averin, Yuri A. Lebedev, Alexander N. Shchegolikhin, Michael Yu. Yablokov. Nanosize Carbon Products Formed in Microwave Discharge in Liquid Alkanes. Журнал: Plasma processes and polymers, 2017. DOI 10.1002/ppap.201600227

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Ti-Nb-Zr ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ МЕТОДОМ

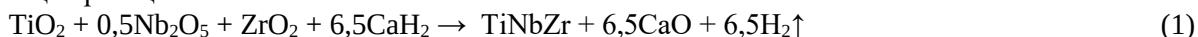
Алпатов А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Alpat72@mail.ru

Сплавы титана представляют большой практический интерес в качестве наиболее востребованных металлических материалов в медицине. Одной из перспективных систем легирования являются тройные сплавы Ti-Nb-Zr. Однако, широкое использование сплавов титана, легированных элементами IV и V групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева (Nb, Zr, Ta и др.) сдерживается сложностью их получения вследствие высокой температуры плавления и большой реакционной способности.

В работе исследовали порошки системы Ti-Nb-Zr, полученные гидридно-кальциевым методом. Данный метод заключается в восстановлении смесей оксидов гидридом кальция CaH_2 , главными особенностями которого являются относительно низкие температуры процесса восстановления продуктов реакции (менее 1200°C) по сравнению с температурами плавильных процессов, а также возможность получения однородных по химическому и фазовому составу высоколегированных порошковых сплавов.

Гидридно-кальциевый синтез порошков системы Ti-Nb-Zr можно представить в виде следующей реакции



Объектами исследования выступала партия порошков состава (% ат.) Ti-22Nb-6Zr, полученная при различной температуре синтеза (от 1000 до 1200°C) и различном времени выдержки – от 1 до 12 часов. Основными критериями полноты протекания процессов гидридно-кальциевого восстановления являются общее содержание кислорода, зависящее от количества невосстановленных исходных оксидов, и объемная доля твёрдого раствора на основе β -Ti. На рисунке 1 приведены экспериментальные зависимости содержания кислорода и объёмной доли твёрдого раствора на основе β -Ti от температуры синтеза и времени изотермической выдержки.

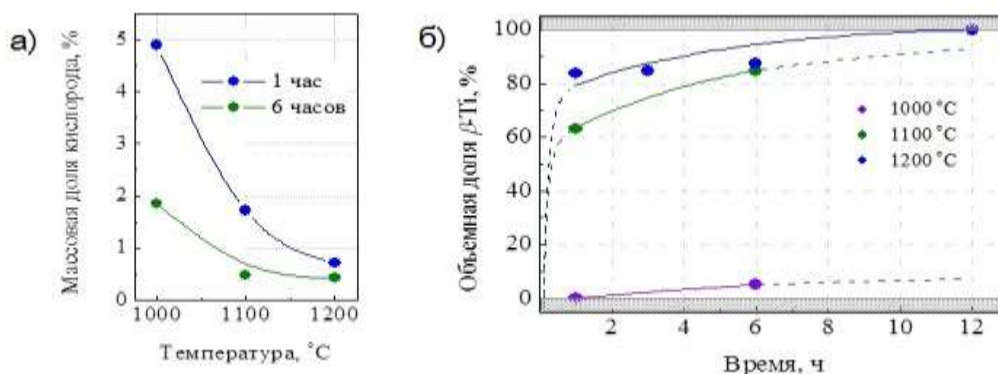


Рисунок 1 – Зависимости содержания кислорода (а) и объёмной доли твёрдого раствора на основе β -Ti (б) в порошках системы Ti-Nb-Zr от температуры синтеза и времени изотермической выдержки

Как видно из рис. 1а наименьшее количество кислорода получается при наибольшей температуре синтеза и большем времени выдержки. Процесс формирования твёрдого раствора на основе β -Ti начинает активно протекать при температурах синтеза выше 1100°C (рис. 1б), однако, полностью однофазный порошок удаётся получить только при температуре 1200°C и времени выдержки 12 часов.

Таким образом, проведённое исследование процессов гидридно-кальциевого восстановления позволило выявить условия получения, отвечающие однофазному порошку твёрдого раствора на основе β -Ti (система легирования Ti-Nb-Zr) с минимальным содержанием кислорода.

Автор выражает благодарность научному руководителю член.корр. РАН, д.т.н, профессору Григоровичу К.В., а также научному консультанту д.т.н., профессору Касимцеву А.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-43-710688 p_a)

«ЖАРОПРОЧНЫЙ СПЛАВ СИСТЕМЫ NI-AL-TA-C ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ»

Аргинбаева Э.Г.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»

Одним из направлений решения проблемы повышения рабочей температуры материала турбинных лопаток высокотемпературных ГТД является создание жаропрочных сплавов на основе интерметаллического соединения Ni_3Al (γ' -фаза). К таким материалам относятся многокомпонентные жаропрочные интерметаллидные сплавы семейства ВКНА (ВИН) с гетерофазной структурой $\gamma'+\gamma$, предназначенные для использования в качестве материала сопловых лопаток, сегментов камеры сгорания, створок, проставок реактивного сопла и других высокотемпературных деталей авиационных двигателей. В сплавах ВКНА (ВИН), легированных алюминием в количестве 8-9% масс., объёмная доля γ' -фазы достигает 80-90%, что обеспечивает их хорошее сопротивление высокотемпературному окислению и работоспособность вплоть до 1250°C. Основной проблемой этих материалов, особенно при литье по выплавляемым моделям деталей с поликристаллической структурой, является более низкая по сравнению с серийными жаропрочными никелевыми сплавами технологичность. Ключевым вопросом является поиск состава жаропрочного интерметаллидного сплава на основе γ' -фазы, упрочнённого MC-карбидами, с предельно узким температурным интервалом кристаллизации и высокой температурой плавления, а также использование 3D-синтеза такого сплава методом селективного лазерного сплавления (СЛС) частиц порошковой композиции сплава.

Для выбора первичного сплава был проведен анализ опубликованных литературных экспериментальных данных по фазовым равновесиям в никелевых сплавах систем Ni-Al и Ni-Al-Ta, ограниченной областью составов, расположенных в никелевом угле концентрационного треугольника Ni-Ni₃Al-Ta₃Al.

Для исследований были в вакуумно-индукционной печи выплавлены сплав: Ni-7Al-13,5Ta (масс. %) или Ni-15,4Al-4,4Ta (атомн. %). При выплавке дополнительно вводили углерод в количестве 0,1% (по массе) для дополнительного упрочнения границ зерен. Для дальнейших экспериментальных исследований на установке УНК-1 из выплавленного первичного сплава были направленно закристаллизованы в корундовых тиглях отливки образцов виде цилиндрических стержней (скорость вытяжки составляла 6 мм/ч, температурный градиент на фронте кристаллизации ~120 °C/см). После кристаллизации были получены отливки образцов диаметром 12-15 мм и длиной ~90 мм. Из полученных отливок методом электроэрозионной резки были вырезаны продольные (вдоль оси отливки) пластинчатые заготовки небольшой толщины (~4 мм). Затем из различных по длине частей пластины изготавливали образцы в форме дисков диаметром ~4 мм и толщиной ~2 для проведения исследований температур ликвидуса и солидуса методом дифференциальной сканирующей калориметрии, а также изготавливали микрошлифы для исследования микроструктуры в продольном направлении. Далее отливки образцов разрезали на диски толщиной 8-10 мм, и на торцевой части каждого из них изготавливали поперечные микрошлифы для растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа и рентгеновской дифрактометрии.

Металлографическими исследованиями установлено, что в градиентных отливках из сплава первого состава сформировалась однонаправленная структура, состоящая из столбчатых зерен, разделенных большеугловыми границами, и имеющая три структурные зоны: стартовая, где формируются короткие столбчатые зерна, зона ориентированного роста, состоящая из столбчатых зерен, выстраивающихся вдоль направления нормали к плоскому фронту кристаллизации, по границам и в объеме которых наблюдаются пластинчатые выделения TaC, и конечная зона, при кристаллизации которой не соблюдаются условия плоского фронта, формируется ячеистая структура состоящая из ячеек $\gamma'+\gamma$ фаз и карбида TaC на их границах.

Проведены испытания поликристаллических образцов сплава при 20°C на растяжение с определением значения модуля упругости E, предела прочности σ_B и относительного удлинения δ . Образцы разрушались хрупко при очень небольшом (~0,1%) относительном удлинении. Вследствие чего образцы показали невысокую прочность, составляющую 90-110 МПа при значении модуля упругости, равном 164-185 ГПа. Проведена оценка его сопротивления высокотемпературному окислению (жаростойкость) проводили при температуре 1200°C по методике периодического взвешивания образцов через каждые 0,5; 5; 10; 20; 30 часов окисления в воздушной атмосфере печи и последующим охлаждением вне печи до комнатной температуры. Установлено, что после 10 ч выдержки при 1200°C наблюдается резкое снижение сопротивления окислению исследуемого сплава.

Исследования микроструктуры сплава после испытаний на жаростойкость показали, что в процессе отжига при температуре 1200°C, 30 ч происходит огрубление частиц γ' -фазы, расположенных в γ -матричных прослойках между ячейками эвтектики $\gamma'+\gamma$, фазовый состав сплава при этом сохраняется.

Таким образом, сплавы системы Ni-Al-Ta-C могут представлять интерес в качестве материала для изготовления порошковой композиции и получения методом селективного сплавления образцов для дальнейших исследований. Однако эти варианты искомого сплава обладают невысокими характеристиками прочности. Поэтому с целью улучшения этих характеристик было решено ввести в сплав Ni-7Al-13,5Ta-0,1C небольшие добавки Mo, W и Re, которые являются эффективными упрочнителями γ/γ' -матриц сплавов на основе никеля. Выплавлен сплав состава Ni-7,8Al-14,5Ta-0,9Mo-0,5W-0,5Re-0,15C.

Микроструктура большей части отливки из сплава второго состава представляет собой сильно фрагментированную столбчатую монокристаллическую матрицу из γ' -фазы с отклонением до ~30 град кристаллографической ориентации $\langle 001 \rangle$ от продольной оси отливки, в которой рассеяны пластинчатые карбидные частицы. И только к конечной части отливки наблюдается распад γ' -фазы и формирование гетерофазной $\gamma'+\gamma$ матрицы. Такая трансформация структуры по длине отливки из интерметаллидного сплава объясняется макросегрегацией легирующих элементов в процессе медленной высокоградиентной направленной кристаллизации. Как и в предыдущем случае, наблюдаются аналогичные закономерности макросегрегации элементов в процессе медленной высокоградиентной направленной кристаллизации интерметаллидного сплава Ni-7,8Al-14,5Ta-0,9Mo-0,5W-0,5Re-0,15C.

При растяжении образцы разрушались хрупко при очень небольшом (~0,2%) относительном удлинении и показали более высокую прочность ($\sigma_B=290-310$ МПа), чем выше исследованный интерметаллидный сплав первого состава ($\sigma_B=90-110$ МПа) равноосной кристаллизации. Полученные значения модуля упругости оказались примерно таким же и составили 177-193 ГПа. Результаты испытаний на окисление показали, что после 10 ч выдержки при 1200°C наблюдается также резкое снижение сопротивления окислению (увеличение удельного привеса массы) исследуемого сплава. Однако сплав и Ni-7,8Al-14,5Ta-0,9Mo-0,5W-0,5Re-0,15C оказался более стоек к относительно более длительному (>10 ч) высокотемпературному (1200°C) окислению, чем выше исследованный сплав Ni-7Al-13,5Ta-0,1C.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования интерметаллидных сплавов позволили выбрать химический состав интерметаллидного сплава на базе четверной системы Ni-Al-Ta-C, дополнительно легированный небольшими добавками молибдена, вольфрама и рения для получения материала методом селективного лазерного сплавления и его экспериментального исследования.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ №НШ-9831.2016.8 «Разработка принципов создания жаропрочных материалов, получаемых методом селективного лазерного сплавления, на примере интерметаллидных сплавов с карбидным упрочнением системы Ni-Al-Ta-C».

Автор выражает благодарность академику РАН Е.Н. Каблову, д.т.н. Н.В. Петрушину, А.Н. Раевских, А.Е. Соловьеву.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ AL-W В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОГО СИНТЕЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОРОШКОВ AL И W.

Асташов А. Г.

Россия, ИМЕТ РАН, alexey.astashov@gmail.com

Введение

В настоящее время применение наноразмерных структур является основным трендом в разработках и создании новых высокоэнергетических материалов различного назначения, обеспечивающим значительное повышение их энергетических и эксплуатационных характеристик. Преимущества композитных наноструктурных ракетных топлив обусловлены улучшением их воспламеняемости, включающем сокращение периода индукции воспламенения и времени горения частиц порошкообразного горючего, в уменьшении двухфазных потерь в соплах и ускорения процессов релаксации в потоке, а также в повышении полноты сгорания компонентов топлива за счет

интенсификации процессов переноса и химических превращений, что в итоге обеспечивает увеличение степени преобразования химической энергии топлива в кинетическую энергию истекающей струи продуктов сгорания.

Значительный интерес для топливных композиций по своим потенциальным энергетическим показателям представляют порошки бора, который обладает среди химических элементов максимальной удельной энергией сгорания, однако эффективному использованию бора препятствуют кинетические ограничения горения частиц бора. Бориды алюминия рассматриваются как альтернатива использованию элементарного бора, обеспечивающие высокие энерговыделение, скорость горения и полноту сгорания топлива, предполагается также возможное проявление синергетического эффекта при совместном окислении алюминия и бора. Получение наноразмерных структур боридов алюминия является первой стадией в создании новых энергетических наноматериалов различного назначения.

Плазменный синтез является наиболее универсальным методом получения нанопорошков элементов, их различных неорганических соединений и композиций в контролируемой газовой атмосфере — инертной, восстановительной и окислительной.

Представленные экспериментальные исследования процессов, протекающих при взаимодействии порошков Al и B в плазме, являются первой частью работы, направленной на разработку физико-химических основ эффективного синтеза наноразмерных структур системы Al-B в термической плазме, генерируемой в электродуговом плазмотроне.

Методика экспериментов

Для проведения экспериментальных исследований использовалась многофункциональная плазмохимическая установка ИМЕТ РАН на базе электродугового плазмотрона номинальной мощностью 25 кВт при использовании в качестве плазмообразующих газов аргона, водородно-аргоновых и азотно-аргоновых смесей. Установка оснащена необходимыми системами КИП, обеспечивающими управление плазменными процессами. Базовым вариантом плазменного реактора для проведения синтезов нанопорошков системы Al-B являлся реактор с ограниченным струйным течением [1].

Для увеличения объема высокотемпературной зоны использовались две реакционные графитовые камеры. Внутренние диаметры реакционных камер составляли 60 мм и 50 мм, длины — 60 мм и 150 мм, соответственно.

Изменение параметров процессов происходило в следующих диапазонах:

Плазмообразующий газ Аргон-водородные и азот-водородные смеси

Расход плазмообразующего газа 1,0–3,5 м³/ч

Энтальпия плазменной струи 1,0–8,0 кВт·ч/м³

Мольное соотношение Al:B в исходном сырье 1:2, 1:12

Расход исходного сырья 1,5–2,0 г/мин

Получаемые порошки подвергались комплексному анализу физико-химических свойств, включающему в себя рентгенофазовый анализ (РФА), электронную микроскопию (SEM, TEM), определение удельной поверхности, элементный химический анализ (азот, углерод).

Результаты экспериментов

В результате проведенных экспериментальных исследований получены порошки с удельной поверхностью от 3 до 27 м²/г, в состав которых входят различные бориды алюминия, а также элементы — алюминий и бор.

Наименьшие значения удельной поверхности (3–10 м²/г) имеют порошки, полученные в базовом варианте реактора при использовании в качестве плазмообразующего газа аргона и аргон-водородной смеси. В случае использования этих плазмообразующих газов полезная энтальпия струи, составляет 0,8–1,5 кВт·ч/м³, что недостаточно для обеспечения испарения частиц бора и последующего образования боридных фаз алюминия при охлаждении высокотемпературного потока в реакторе (рис. 1а).

В случае использования в качестве плазмообразующего газа азотно-водородной смеси и энтальпии плазменной струи в диапазоне 4,5–8 кВт·ч/м³ удельная поверхность порошков, полученных в реакторе с графитовой камерой, лежит в диапазоне от 11 до 27 м²/г. По результатам РФА полученные порошки состоят преимущественно из различных боридов алюминия с небольшим количеством металлического алюминия (рис. 1б, рис. 2). Присутствие азота в составе плазмообразующего газа приводит к внесению в получаемые нанопорошки примесей азота в количестве 4 – 7 масс. %.

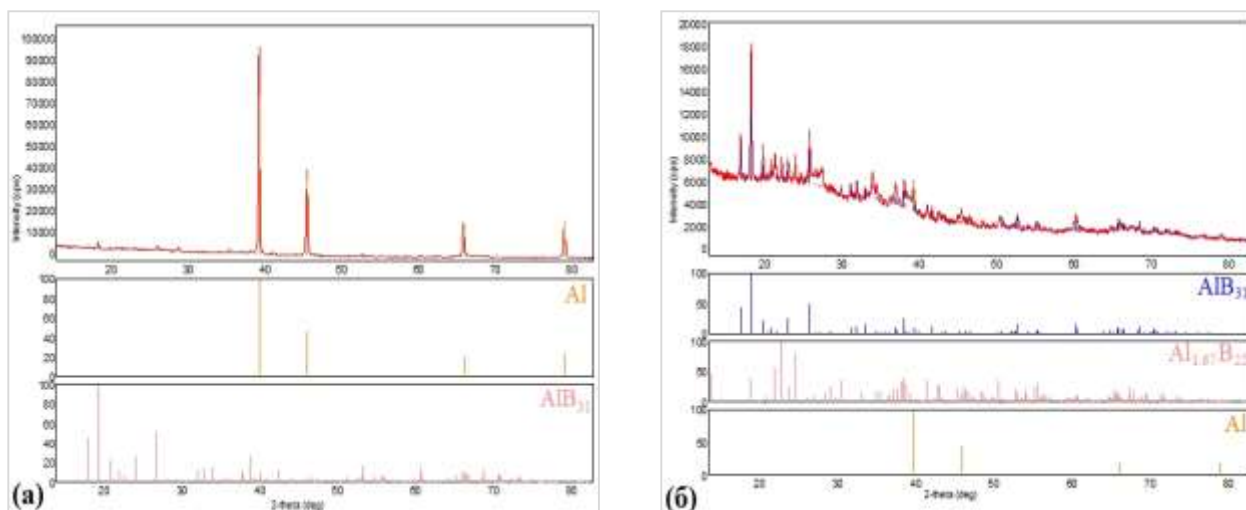


Рисунок 1 — Рентгеновские дифрактограммы полученных порошков системы Al-B.

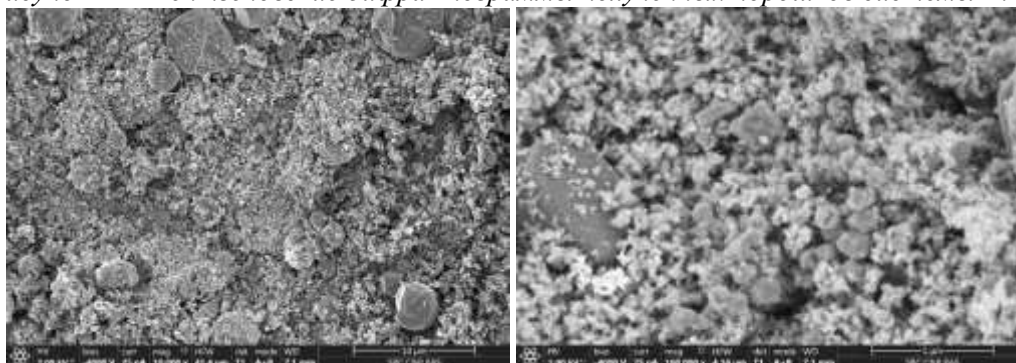


Рисунок 2 — SEM-фото полученного порошка

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности получения нанопорошков системы Al-B, в которой присутствуют бориды алюминия, при взаимодействии алюминия и бора в потоке термической плазмы электродугового плазмотрона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант №16-29-01045 «Синтез наноразмерных компонентов системы Al-B в потоке термической плазмы».

Список использованной литературы:

Пат. 2311225 Российская Федерация, МПК В01J19/00 Плазменная установка для получения нанодispersных порошков / Алексеев Н. В., Самохин А. В., Цветков Ю. В. ; заявитель и патентообладатель ИМЕТ РАН — №2006110838/15 ; заявл. 05.04.06 ; опубл. 27.11.07, Бюл. №33 — 10 с.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ СО СДВИГОМ НА ПРОЦЕССЫ ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА MoSi_2

Бажин П. М.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, olimp@ism.ac.ru

Силициды применяются в многих областях науки и техники для создания специальных технологических процессов и изделий с особыми свойствами. Широко распространены силициды тугоплавких металлов, особенно молибдена, которые являются альтернативой для специальных сплавов, интерметаллидов и керамике. Силициды имеют ряд уникальных свойств: высокая жаростойкость и термическая стойкость, сохранение достаточных механических характеристик в широком интервале температур, более высокая проводимость, совместимость операций получения силицидов с общей технологией изготовления конечных изделий.

Широкие возможности создания новых материалов на основе дисилицида молибдена открывает использование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в сочетании со сдвиговым высокотемпературным деформированием исходных компонентов и

образующихся продуктов горения. Сдвиговое деформирование приводит к перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры при горении и подавляют развитие процессов кристаллизации и рекристаллизации.

В работе показано, что деформационные параметры процесса, прежде всего, скорость деформирования, оказывают сильное влияние на процессы горения и структурообразования: изменение размера зерна, его форму и взаимное расположение зерен. На рис.1 приведена морфология синтезированного порошка. Высокотемпературное деформирование при синтезе порошковых материалов выступает как кинетический фактор, оказывая влияние на структурообразование, изменение размера зерен и их морфологию. Прикладывая сдвиговые нагрузки к еще несформированному материалу, удастся влиять на морфологию получаемого порошка. После СВС полученные агломерированные частицы имеют осколочный вид. Механические воздействия приводят к тому, что синтезированный материал приобретает более округлую форму.

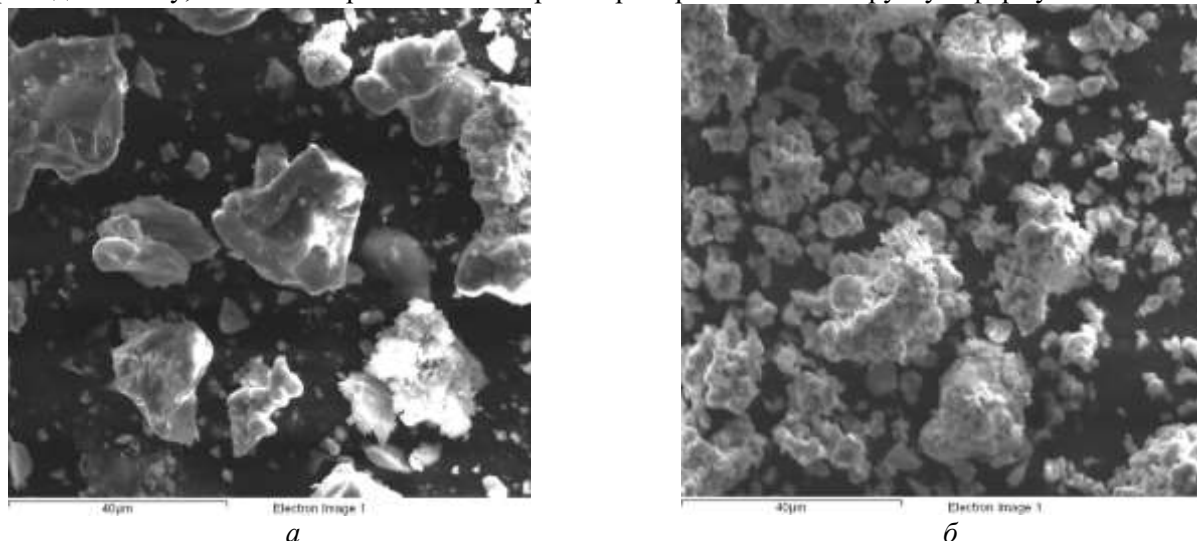


Рис. 1. Морфология синтезированного порошка: а – традиционным способом СВС; б – СВС с высокотемпературным сдвиговым деформированием.

Работа выполнена по гранту Президента РФ № МК-3213.2017.8 «Разработка и получение жаростойких и твердосплавных материалов энергоэффективным методом СВС в условиях совместного действия давления со сдвигом».

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ КАДМИЙ-НИКЕЛЬ

Вальнюкова А.С.

Российская федерация, Кемеровский государственный университет, nastya711@bk.ru

Наноструктурированные полиметаллические порошки (НПП) на основе металлов железной группы достаточно интересны как в техническом, так и научном отношении. К основным особенностям, выявленным при синтезе и исследовании ряда систем таких объектов, можно отнести следующие: 1) образование и сосуществование неравновесных фаз; 2) образование фаз, свойственных существенно более высоким (чем при синтезе) температурам; 3) образование твердых растворов, содержащих существенно большие концентрации второго компонента, чем предписывают фазовые диаграммы. Интерес к формированию интерметаллических соединений (ИМ) в наноструктурированных системах вызван возможностью достижения более высоких характеристик, обусловленных особыми свойствами ИМ, отличающимися от аналогичных в макроразмерном состоянии. Вопрос о возможности и условиях формирования в НПП упорядоченных фаз ИМ достаточно обширен и остается неизученным к настоящему времени. Кроме этого, в рассмотренных системах не было зафиксировано образования ИМ, которые известны, в частности, для систем Fe–Co и Fe–Ni. Возможно, это связано с близостью свойств металлов железной группы, из-за чего энергетический выигрыш при образовании упорядоченных состояний, каковыми являются интерметаллиды, по сравнению с твердыми растворами (разупорядоченными состояниями) невелик. В этом плане надежд на образование ИМ в системе Cd–Ni определено больше.

В настоящей работе получены наноструктурированные порошки системы кадмий-никель, для которой в массивном, равновесном состоянии известны и охарактеризованы интерметаллиды Cd_5Ni и CdNi , а также обсуждены отличия фазовых составов полученных объектов от известной фазовой диаграммы – вместо двухфазных композиций, состоящих в исследуемом диапазоне элементных составов из никеля и интерметаллида CdNi , реализуются три основные фазы: до $\approx 6.5\%$ кадмия система рентгенографически монофазна и представлена твердым раствором со структурой ГЦК-типа; при большем количестве кадмия наряду с твердым раствором, содержащим $\approx 6.5\%$ Cd, образуется фаза известного интерметаллида Cd_5Ni (рис. 1), область которого на фазовой диаграмме соответствует, однако, лишь 83–90% кадмия. При большем содержании кадмия основными фазами являются ИМ Cd_5Ni , ГЦК - твердый раствор и ранее неизвестная нестехиометричная фаза на основе Ni_3Cd , аналогичная по структуре Cu_3Au .

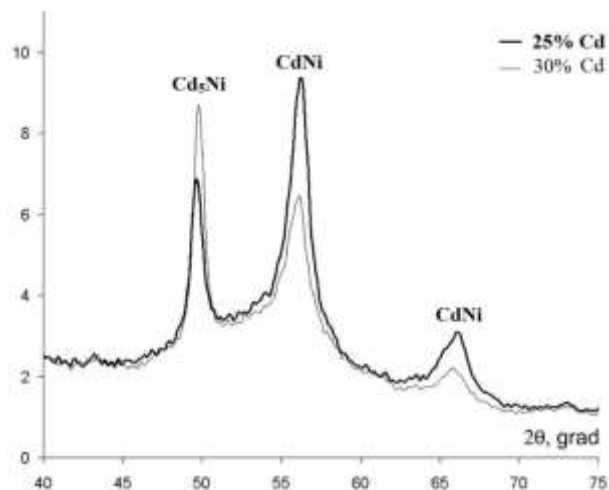


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов восстановления при различном содержании кадмия.

Автор выражает благодарность научному руководителю чл.-корр., д.х.н. РАН Захарову Ю.А. и научному консультанту к.х.н. Пугачеву В.М.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант мол_а_№ 16-33-00829 «Получение и изучение морфологии и фазовых составов наноструктурированных полиметаллических порошков и пленок»

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЭКСТРАКТИВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ НИТРАТ НАТРИЯ–ВОДА–ДИИЗОПРОПИЛАМИН

Данилина В.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского», Институт химии, кафедра общей и неорганической химии, Россия,
e-mail: danilinaa-3@mail.ru

Получение чистых неорганических солей из водных растворов является необходимым этапом для синтеза неорганических материалов различного назначения. Традиционные методы упаривания водных растворов солей часто весьма энергозатратны и не всегда приводят к получению целевого продукта высокого качества. Одним из перспективных современных методов получения промышленно важных солей является проведение процесса экстрактивной кристаллизации под действием органических растворителей, которые часто называют антирастворителями. Суть этого процесса состоит в том, что в водные растворы солей добавляют органический растворитель. Это приводит, с одной стороны, к снижению растворимости соли, и некоторая её часть выпадает в осадок, а с другой – наблюдается расслаивание водно-органической смеси на две жидкие фазы. Органическая фаза отделяется и используется повторно.

Полную информацию для оценки эффективности использования амина в процессах его высаливания и экстрактивной кристаллизации солей можно получить путем анализа фазовых диаграмм соль–вода–амин при различных температурах.

Наше исследование посвящено политермическому изучению фазовых равновесий и критических явлений в смесях компонентов тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин с целью выяснения возможности ее применения для выделения амина из водных растворов нитратом натрия и экстрактивной кристаллизации этой соли.

Среди алифатических аминов в качестве антирастворителя нами выбран диизопропиламин. Причина этого состоит в уникальной совокупности свойств этого соединения. Во-первых, при 25°C данный амин полностью смешивается с водой и в системе образуются его гидраты в жидкой фазе. Во-вторых, повышение температуры приводит к разрушению этих гидратов и наблюдается расслаивание водных диизопропиламиновых растворов. В-третьих, диизопропиламин является относительно малотоксичным.

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов систем вода–диизопропиламин и нитрат натрия–вода–диизопропиламин изучены визуально-политермическим методом и методом отношения объемов жидких фаз при давлении паров в интервале $-17 \div 90^\circ\text{C}$. Нижняя критическая температура растворения двойной системы вода–диизопропиламин равна 27.3°C, а содержание диизопропиламина в критическом растворе составляет 28.98 мас.% [1]. Фазовая диаграмма системы вода–диизопропиламин характеризуется пологой и протяженной по концентрации линией кристаллизации льда.

В смесях компонентов тройной системы осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, твердая фаза(нитрат натрия)-насыщенный раствор, твердая фаза(лед)-насыщенный раствор, двухфазное жидкое и монотектическое. Определена зависимость критической температуры растворения равновесия жидкость–жидкость от содержания нитрата натрия и диизопропиламин в растворах в интервале $-15.6 \div 27.3^\circ\text{C}$.

Изотермы фазовых состояний, построенные при -17.0 , -15.6 , -15.0 , -10.0 , 0.0 , 25.0 , 27.3 , 28.0 , 50.0 и 90.0°C , позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. В интервале $-17.0 \div -15.6^\circ\text{C}$ фазовая диаграмма характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния и насыщенных растворов, твердой фазой которых является нитрат натрия. При -15.6°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода монотектического состояния, отвечающая равновесию критической жидкой фазы с кристаллами соли; графически найден состав критической конечной точки. Температура -15.6°C является температурой начала расслаивания в тройной системе. С повышением температуры критическая нода трансформируется в монотектический треугольник с примыкающими к нему полем расслоения и полями насыщенных растворов. Такой набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы, осуществляется в интервале $-15.6 \div 27.3^\circ\text{C}$. Кроме того, в интервале $-17.0 \div 0.0^\circ\text{C}$ на фазовой диаграмме существует еще одно поле насыщенных растворов, твердой фазой которых является лед. По мере повышения температуры поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника вода–диизопропиламин и при 27.3°C касается своей критической точкой этой стороны в точке, соответствующей критическому составу двойной системы. Выше 27.3°C диаграмма тройной системы отвечает высаливанию гомогенных и гетерогенных смесей воды и диизопропиламина. Полученные результаты подтвердили разработанную ранее схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием [3].

Коэффициент распределения диизопропиламина между водной и органической фазами монотектического равновесия возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта его высаливания из водных растворов нитратом натрия. Таким образом, введение в систему вода–диизопропиламин нитрата натрия, подвергающегося гомоселективной сольватации (гидратации), приводит к понижению её НКТР от 27.3 до -15.6°C и уменьшению взаимной растворимости компонентов.

Для оценки эффективности применения диизопропиламина в экстрактивной кристаллизации нами проведен расчет массы фазы нитрата натрия с использованием правила центра тяжести треугольника. Для расчета массы выпавшей в осадок соли под действием амина был выбран ненасыщенный водно-солевой раствор, содержащий 45 мас. % нитрата натрия. Нами была построена с использованием программы «WOLFRAM MATHEMATICA» зависимость выхода соли от содержания введенного амина и температуры, которая позволила определить оптимальные условия

для проведения экстрактивной кристаллизации в изученных системах (рисунок). Установлено, что в системе с нитратом натрия наилучший выход соли (около 80%) наблюдается при температуре (28°C) и содержании амина 90 мас. %.

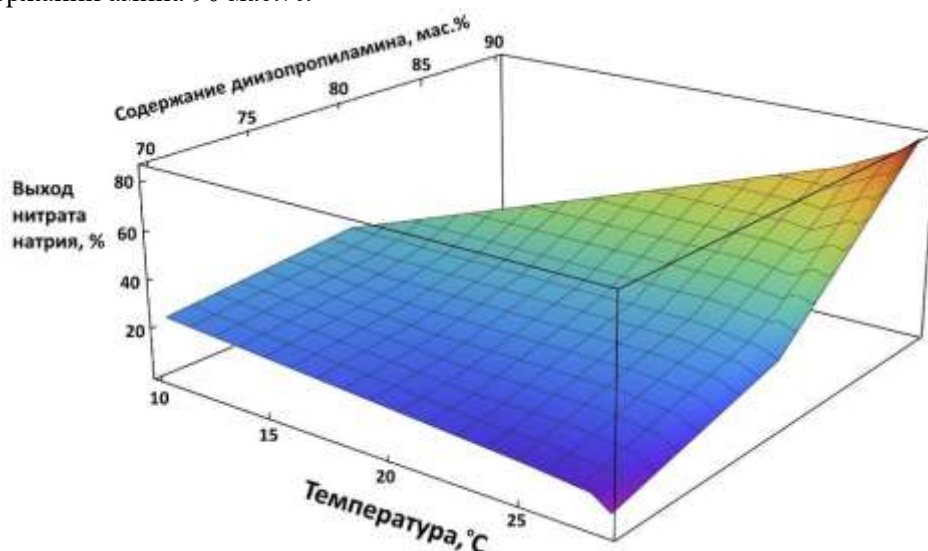


Рис. Зависимость выхода нитрата натрия от содержания диизопропиламина и температуры в тройной системе натрия–вода–диизопропиламин

Следует подчеркнуть, что оценку эффективности экстрактивной кристаллизации нам удалось осуществить без применения аналитических методов, отбора и химического анализа фаз, только с использованием методов физико-химического анализа. В дальнейшем мы планируем продолжить исследования в области экстрактивной кристаллизации солей для нахождения общих закономерностей и оптимальных условий проведения этого процесса для различных солей.

Список источников

1.Мохонова И.Д., Черкасов Д.Г. Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода–диизопропиламин // IX Всероссийск. конф. мол. ученых с междунар. участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2013: Межвуз. сб. науч. тр. - Саратов: Изд-во «КУБиК», 2013. С. 10-12.

2.Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топология фазовых диаграмм тройных конденсированных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием // X Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу: Сб. тр. в 2 томах. Т.1. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. С.57-61.

3.Выражаю благодарность моему научному руководителю, заведующему кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского», д.х.н. Черкасову Д.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ «КАРБИД ТИТАНА - ТИТАН»

Данковцев Г.О.

Россия, Томский политехнический университет, mr.dankovtseff@yandex.ru

Определяющим фактором формирования основных эксплуатационных свойств композиционных материалов является их гетерогенная и гетерофазная структура, где важно не только присутствие определенных фаз, но и их соотношение по размерам и по содержанию в объеме материала. В качестве примера такого композиционного материала может быть представлен спеченный композит на основе карбида титана с металлической матрицей.

Титан и материалы на его основе широко используются в аэрокосмической промышленности благодаря своей высокой температуре плавления, химической стабильности, высокой удельной прочности, низкой теплопроводности и другим свойствам. Однако известно, что титан и сплавы на его основе обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами. Таким образом, повышение износостойкости в совокупности с улучшением других физико-технических свойств материала, на основе титана,

является актуальной проблемой современного машиностроения. Хорошо известно, что композиционные материалы и покрытия со структурой из дисперсных твердых частиц, заключенных в металлическую матрицу (связку), обладают уникальным сочетанием твердости, прочности, пластичности и износостойкости при абразивном износе и в контактных парах. Характерным примером таких материалов являются инструментальные твердые сплавы, получаемые спеканием порошковых смесей из дисперсных карбидов и металлической связки. При этом доминирующим технологическим фактором остается использование в исходной порошковой шихте с металлической матрицей уже готового промышленного порошка карбида титана. В то же время разработка и получение новых объемных композитов, содержащих карбид титана, имеет определенные трудности, вызванные его нестехиометричностью. Это накладывает известные ограничения по объемному содержанию данного компонента.

В настоящей работе представлены результаты исследования спекания компактов из порошков на основе карбида титана с титановой матрицей, полученных в результате СВС. Для синтеза карбидсодержащих порошков использовались смеси элементарных порошков титана марки ТПП-8 и сажи марки П-803 с пропорцией элементов, соответствующих расчетному содержанию в композите синтезированного карбида титана 40 и 50 об.%, остальное – титановая связка. Синтез порошков осуществлялся в режиме послойного горения. Содержание металлической связки определялось максимально возможной объемной долей инертного в тепловом отношении металлического компонента, позволяющего инициировать и реализовать СВС-процесс в шихте из исходных элементарных порошков титана и углерода (сажи). Полученные после синтеза брикеты дробились и рассеивались по фракциям. Отобранные порошки с наиболее мелкой фракцией прессовались с использованием пластификатора и спекались в условиях изотермической выдержки в течение 180 минут при температурах спекания от 1200 до 1400 °С. Результаты исследований показали, что прессовки из синтезированных порошков Ti- 40% TiC и Ti - 50% TiC демонстрируют заметную усадку при вакуумном спекании. Их исходная пористость снижается в несколько (5-7) раз при всех выбранных температурах спекания, достигая минимальных значений остаточной пористости не более 2-5 % при 1400°С. Эти результаты уплотнения прессовок из СВС порошков более значительны в сравнении с аналогичными результатами спекания компактов из смесей готового (промышленного) карбида титана и титанового порошка той же марки. При этом стоит отметить, что для максимально уплотненных композитов из порошковых смесей TiC и Ti содержание упрочняющей карбидной фазы в спеченном материале намного меньше, чем в композитах, спеченных из СВС порошков. Таким образом, можно получить достаточно плотный композиционный материал при вакуумном спекании с высоким содержанием упрочняющей карбидной фазы.

Автор выражает благодарность своим руководителям Коростелевой Е.Н. и Криницыну М.Г. за помощь в проведении работ и анализа результатов.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЯДУ $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

Зубаткина Л.В.

*Российская Федерация, Уральский федеральный университет им. Первого Президента России
Б.Н. Ельцина, lada.zubatkina@yandex.ru*

Альтернативная энергетика – это перспективное направление развития науки. Значимую часть в развитии занимают твердооксидные топливные элементы. Топливный элемент состоит из катода, анода и электролита.

Перспективным катодным материалом являются сложные оксиды типа перовскита ABO_3 . Для эксплуатации этих соединений необходимо знать условия их получения, границы существования, кристаллическую структуру, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода.

Поэтому целью настоящей работы является исследование кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии соединений $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически.

Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 - 1100°C) на воздухе.

Согласно результатам РФА закаленных образцов определили, что однофазные сложные оксиды $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.30$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках кубической ячейки пространственной группы $Pm\bar{3}m$.

Рентгенограммы образцов $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 1.0$), подобно $GdFeO_{3-\delta}$, имеют орторомбическую структуру (пр. гр. $Pbnm$). Из рентгенографических данных рассчитаны параметры элементарной ячейки всех однофазных оксидов.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Показано, что средняя степень окисления железа уменьшается с увеличением содержания гадолиния в $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$.

Выражаю благодарность своим научным руководителям д.х.н., профессору кафедры физической химии ИЕН УрФУ Черепанову В.А и научному сотруднику НИИ ФПМ УрФУ Волковой Н.Е.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук № МК-6159.2016.3

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-C В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ НА СВОЙСТВА МОНОКАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Исаева Н.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова, Россия

felix-2001@mail.ru

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама традиционно являются основой металлообрабатывающей промышленности, широко используются в различных областях техники. Наблюдающееся в последние десятилетия повышение качества инструмента связано в большой степени с формированием в нем более мелкозернистой структуры. Это стало возможным в связи с совершенствованием старых и разработкой новых процессов получения порошков карбида вольфрама субмикронного и более мелкого размера. Одним из таких методов является двухстадийный процесс – плазмохимический восстановительный синтез ультрадисперсного многофазного порошка системы W-C из триоксида вольфрама и углеводородов и последующего низкотемпературного печного синтеза однофазного монокарбида [1].

Важным процессом при плазмохимическом методе получения нанопорошков является стадия перемешивания сырья с плазмой. Недостаточно полное перемешивание сырья приводит к ухудшению качества и уменьшению выхода целевого продукта.

Были опробованы две схемы смешения сырья с плазменной струей, что повлекло за собой получение существенно разных результатов. Полученные порошки отличаются по фазовому составу и дисперсности.

При реализации первой схемы сырье вводилось под некоторым углом в азотоводородную струю с небольшим углом раскрытия, диаметр которой на выходе из плазмотрона (d_1) был много меньше диаметра реактора (d_2), в который она истекала ($d_2/d_1 > 20$). При наличии водоохлаждаемых стенок реактора в процессе реализуются большие градиенты температур, как радиальный, так и осевой. Смещение сырья, транспортируемого газом с плазменной струей, происходит на некотором расстоянии от среза сопла плазмотрона. Углы раскрытия двух струй таковы, что определенная (в некоторых случаях значительная) часть сырья оказывается на периферии высокотемпературной зоны. При этом сырье, не попавшее в горячую зону и не испарившееся, оказывается в зоне пониженного давления, которая создается у холодных стенок реактора вблизи его крышки. Там образуются рециркуляционные газовые потоки, в которые вовлекаются частицы непереработанного сырья. Время пребывания сырья там значительно больше, чем у испаренного, за счет чего происходит рост частиц сферической формы и различного фазового состава. Это могут быть частицы вольфрама размером около мкм или немного больше, содержащие небольшое количество углерода. Другой тип частиц представляет собой сферические пористые частицы размером 10-20 и более мкм – это недовосстановленные оксиды вольфрама, в основном WO_3 и WO_2 .

По второй схеме, когда соотношение диаметров узла ввода и сопла анода существенно меньше ($d_2/d_1 \approx 5-8$), а стенки теплоизолированы и горячая зона реактора имеет длину более 10 калибров (диаметров сопла плазмотрона), происходит полное перемешивание, нагрев и испарение сырья в плазменном потоке.

Отличаются порошки, полученные при разных видах ввода сырья, и величиной удельной поверхности. В первом варианте диапазон значений удельной поверхности порошков составлял 18-27 м²/г, в случае значительного содержания свободного углерода повышался до 30-32 м²/г.

Во втором случае $S_{уд}$ регулировалась в процессе в диапазоне 27-45 м²/г. и выше. Исследование этих порошков методами РЭМ и ПЭМ показало, что размер частиц лежит в диапазоне 10-30 нм.

Выделение крупной фракции из порошков, полученных по варианту 1, производилось у.з. диспергации и центрифугированием. Массовая доля крупной фракции достигала 10-15%.

Анализ изображений порошков крупной фракции на РЭМ показывает, что присутствуют преимущественно порошки двух размеров - 1-5 мкм (или чуть крупнее) и 10-50 мкм. Порошки отличаются принципиально. Первые имеют сферическую форму, беспористые и по данным РФА и РМА состоят из фаз W, W₂C, C. Вторые, также сферической формы, полые, часто полуразрушенные, стенки толщиной в 1-3 мкм состоят из дендритоподобных кристаллов недовосстановленных оксидов вольфрама.

Вторая стадия процесса – низкотемпературный синтез однофазного гексагонального монокарбида проводился в печи сопротивления в среде водорода. Было выбрано время синтеза – 5 часов. Образование фазы α -WC начинается при температуре выше 800°C. Здесь протекает несколько процессов.

1. Прямой синтез W+C, который идет с образованием промежуточной фазы W₂C.

2. W₂C+C → WC.

3. Согласно литературному источнику [2], из фазы β -WC по перитектоидной реакции образуется гексагональный WC при взаимодействии с углеродом.

В порошках, полученных по схеме 2, уже при 900°C доля монокарбида достигает 95%, а при 950 °C порошок полностью состоит из α -WC. В первом порошке протекают более сложные процессы. Восстановление присутствующих оксидов происходит водородом, а выше 800 °C - и углеродом. Диффузия углерода в частицах на 1-2 порядка больших размеров будет протекать значительно дольше. Поэтому требуется увеличение температуры синтеза. Это приводит к росту частиц. Температура синтеза также зависит в этом случае от массовой доли крупных частиц. При 5 или 15% таких частиц температура процесса для получения однофазного монокарбида может отличаться на 50-80°C.

Из рис 1. видно, что температура, при которой синтез проходит полностью (100% фазы α -WC) у порошков отличается примерно на 200°C. Средний размер частиц карбида, полученных из порошков по схеме 1 не менее 60 нм, по второй - 40 нм. При этом в первом случае присутствуют и более крупные частицы и эти порошки полидисперсны.

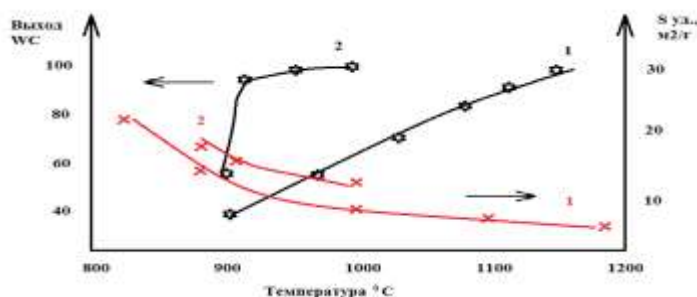


Рис.1 Изменение свойств порошка карбида вольфрама в зависимости от температуры второй стадии процесса – низкотемпературного синтеза (1 – первая схема смешения, 2 – вторая схема смешения)

Основные выводы.

Условия введения сырья в плазменный поток определяют фазовый и фракционный состав порошков системы W-C в процессе восстановительного синтеза из триоксида вольфрама и углерода.

Образование крупных частиц препятствует проведению синтеза при низких температурах.

Список использованной литературы.

Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Асташов А.Г. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с

применением низкотемпературной плазмы. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные материалы. №3. 2013. С. 7-13

В.И. Третьяков. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М. Металлургия. 1976. 527 с.

Выражение благодарности.

Выражаю огромную благодарность всем сотрудникам лаборатории №16 за помощь в организации и проведении экспериментальной работы и полезные замечания.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА БЕМИТА ИЗ НАНОПОРОШКА γ – ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.

Козерожец И.В.

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

Irina135714@yandex.ru

Гидротермальная обработка нанопорошка γ – оксида алюминия с насыпной плотностью 0,018 г/см³, с теплопроводностью при комнатной температуре 0,03 Вт/(м·К), пористостью 99,5% и значением удельной поверхности 160 м²/г проводилась в лабораторных автоклавах объемом 18 см³ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 15,9 атм. в течение разных промежутков времени.

После гидротермальной обработки наноразмерного порошка γ – Al₂O₃ в течении 0,5 ч. размеры и формы кристаллов не изменяются. На дифрактограмме этого образца присутствует только фаза бемита (AlOOH), что подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре этого образца появляются полосы, присущие бемиту: 3300 см⁻¹ и 3083 см⁻¹, что характерно для межслоевых и внутрислоевых колебаний (ОН)-групп бемита соответственно. Полоса деформационных колебаний молекулярной воды δ (H₂O) (при 1613 см⁻¹) выражена более интенсивно. Так, проявляются значения полос при 1146 см⁻¹ и 1074 см⁻¹, которые соответствуют ассиметричным и симметричным деформационным колебаниям связи δ_{as} Al–OH и δ_s Al–OH. Полосы поглощения 726 см⁻¹ и 624 см⁻¹, являющиеся компонентами моды AlO₆, соответствуют симметричным (ν_s Al–O) и ассиметричным (ν_{as} Al–O) деформационным колебаниям связи алюминий-кислород (Al=O). Полоса поглощения при 480 см⁻¹ выражена слабо и представляет собой плечо.

Гидротермальная обработка в течение больших промежутков времени фиксирует те же рефлексы на РФА и ИК-спектрах. Таким образом, переход наноразмерного порошка γ – Al₂O₃ в бемит осуществляется за 0,5 ч. В аналогичных условиях переход γ – Al₂O₃ с размером зерна порядка 3 мкм осуществляется за 7 часов, при этом частицы бемита имеют размер порядка 300 нм. Снижение времени обработки исходного прекурсора имеет огромное экономическое значение.

ПЭМ-изображение бемита (AlOOH), полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ – Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды 15,9 атм. в течение 0,5 ч., представлено на рис.1. Средний размер частиц бемита порядка 30-40 нм.

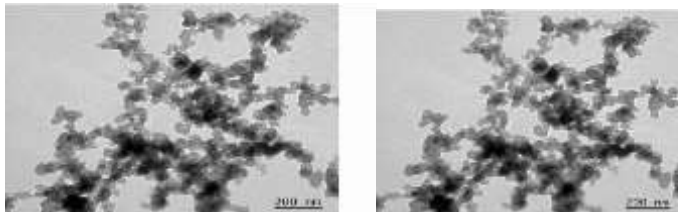


Рис. 1. ПЭМ-изображения бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ – Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 15,9 атм. в течение 24 ч.

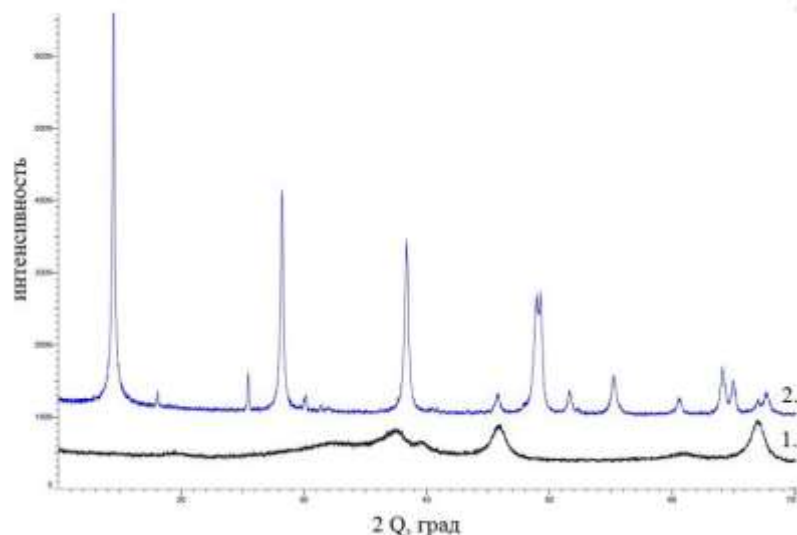


Рис.2. Дифрактограммы наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 (1) и бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 15,9 атм. в течение 24 ч (2).

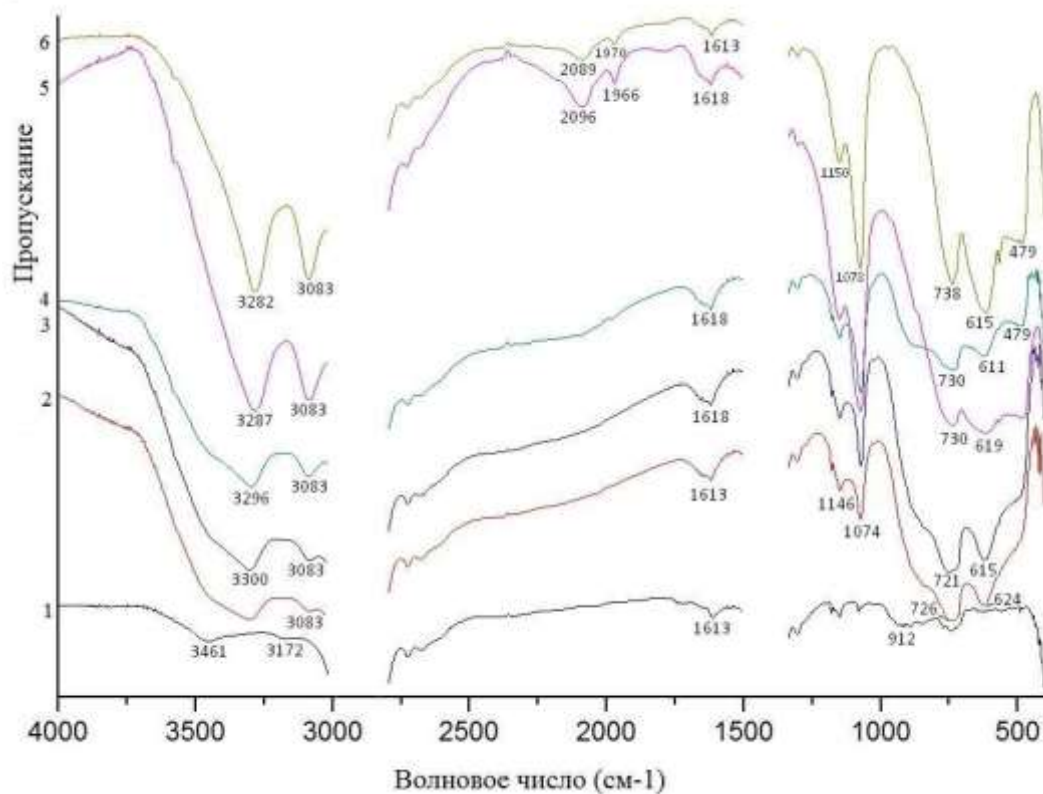


Рис. 3. ИК – спектры поглощения исходного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и подвергнутого гидротермальной обработке в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 15,9 атм. в течение 0,5 ч. (2); 1 ч. (3); 1,5 ч. (4); 6 ч. (5); 24 ч. (6).

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОПОРОШКА СО ВОДОРОДНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ В РАЗЛИЧНЫХ СЛОЯХ

Нгуен В. М.

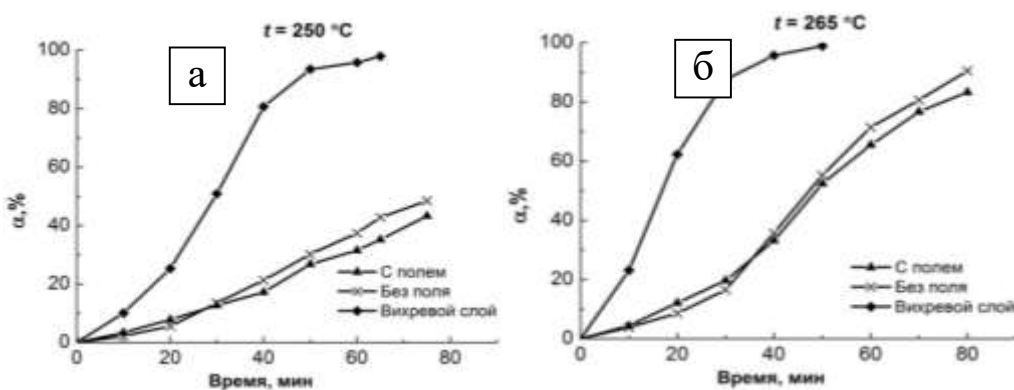
Россия, НИТУ «МИСиС», chihnhan88@gmail.com

Нанопорошок (НП) металлического кобальта находит широкое применение в различных областях науки и техники [1, 2]. Для получения НП Со используют в основном химико-

металлургический метод, сочетающий осаждение кислородсодержащих соединений кобальта с последующим их термическим разложением и водородным восстановлением. Метод достаточно простой, энергоэффективный и обеспечивает высокую химическую и структурную однородность полученных продуктов. Недостатком метода является многостадийность, стадия восстановления занимает относительно большое время [3]. В данной работе с помощью модифицированного аппарата вихревого слоя (АВС) (модели УАП-3, производство ООО «Передовые технологии XXI века») были исследованы кинетические особенности процессов получения НП Co_3O_4 водородным восстановлением нанодисперсного оксида кобальта Co_3O_4 в неподвижных слоях порошка без и с наложением магнитного поля и при энерго-механической обработке (ЭМО) в вихревом слое ферромагнитных частиц.

Исходный НП Co_3O_4 был получен химическим осаждением гидроксида кобальта с термическим разложением при $250\text{ }^\circ\text{C}$. Величина удельной поверхности исходного НП Co_3O_4 составила $82,4\text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру $D_{\text{ср}} = 12\text{ нм}$. Индукция вихревого магнитного поля составляет $0,16\text{ Тл}$.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые восстановления НП Co_3O_4 . Установлено, что наложение магнитного поля замедляет процесс восстановления НП Co_3O_4 . Скорость восстановления НП Co_3O_4 сильно зависит от температуры восстановления. Видно, что повышение температуры от 250 до $265\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к заметному росту скорости восстановления НП Co_3O_4 как в вихревом, так и в неподвижных слоях порошка.



а – при $250\text{ }^\circ\text{C}$; б – при $265\text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 1 – Зависимости степени восстановления НП Co_3O_4 от времени

В ряде работ отмечается влияние магнитного поля на адсорбцию – десорбцию газообразных реагентов в процессах на поверхности твердого тела [4]. В нашем случае магнитное поле оказывает влияние на способность адсорбции H_2 на поверхности частиц оксида кобальта. Атомы водорода являются диамагнитными, они будут намагничиваться против направления внешнего магнитного поля. В то время образованные магнитные частицы Co намагничиваются по направлению поля, поэтому приближаясь к поверхности наночастиц атомы водорода будут отталкиваться от неё под действием силы магнитной индукции. Затруднение подвода восстановителя к реакционной поверхности частиц приводит к понижению скорости восстановления в магнитном поле.

ЭМО в вихревом слое значительно увеличивает скорость восстановления НП Co_3O_4 за счет эффекта механоактивации. Полученный результат объясняется тем, что ЭМО в вихревом слое приводит к локальному нагреву обрабатываемого материала, стимулирующему химические процессы, а также снижает влияние диффузионного слоя в ходе восстановления благодаря интенсивному перемешиванию.

В таблице 1 приведены константы скоростей восстановления (k) НП Co_3O_4 в изотермии, которые рассчитывались по кинетическому уравнению, соответствующему модели Мак-Кевана [5].

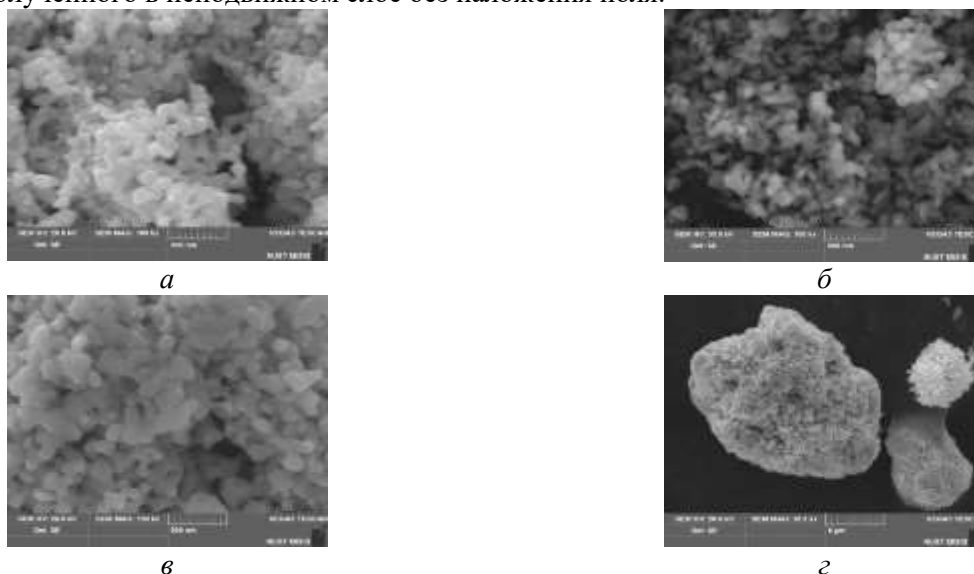
Таблица 1 – Константы скорости восстановления нанопорошка Co_3O_4 при различных условиях

Вид слоя	Константа скорости $k \cdot 10^{13}, \text{ м/с}$	
	$250\text{ }^\circ\text{C}$	$265\text{ }^\circ\text{C}$
Неподвижный слой без поля	8,1	16,8
Неподвижный слой с полем	7,0	15,6
Вихревой слой	37,6	59,5

Показано, что магнитное поле снижает скорость восстановления НП Co_3O_4 на 14 и 7 % при 250 и 265 °С, соответственно. Восстановление образцов НП Co_3O_4 в вихревом слое идет со скоростью в 4–5 раз большей, чем в неподвижных слоях порошка.

Результаты определения удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и среднего размера частиц продуктов восстановления НП Co_3O_4 в различных условиях показали, что величина $S_{\text{уд}}$ конечных продуктов восстановления НП Co_3O_4 значительно меньше, чем у исходного оксидного порошка. Удельная поверхность образцов, полученных в магнитном поле, несколько больше удельной поверхности образцов, полученных в неподвижном слое без наложения поля. Расчет среднего размера восстановленных частиц по данным измерения удельной поверхности порошков ($D_{\text{ср}}$) хорошо согласуется с результатом расчета по методу Шеррера ($D_{\text{шер}}$).

На рисунке 2 приведены электронные микрофотографии продуктов восстановления НП Co_3O_4 при 265 °С. Видно, что образцы полученные в неподвижных слоях порошка состоят из округлых частиц размером порядка от десятков до 100 нм (рисунки 2, а, б). Полученные наночастицы металлического кобальта в магнитном поле более мелкодисперсны по сравнению с частицами порошка, полученного в неподвижном слое без наложения поля.



*а – в неподвижном слое без наложения магнитного поля; б – в неподвижном слое с полем;
в, г – в вихревом слое ферромагнитных частиц*

Рисунок 2 – Микрофотографии конечных продуктов восстановления НП Co_3O_4 при 265 °С

Предположено, что наложенное магнитное поле влияет на скорость зародышеобразования наночастиц кобальта, причем оно увеличивает скорость образования зародышей по отношению к скорости их роста.

ЭМО в вихревом слое ферромагнитных тел, при сохранении округлой формы полученных наночастиц Co , приводит к увеличению их среднего размера до примерно 100 нм и больше (рисунок 2, в). Непосредственное механическое ударяющее и истирающее действие рабочих тел приводит к агрегированию восстановленных металлических наночастиц и образованию гранул микронного размера (рисунок 2, г).

Список литературы

- 1.N.T.K. Thanh, L.A.W. Green Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications Nano Today, 119 (2015), P. 503–516.
- 2.H. Cuizhu, Q. Song, W. Xinzhen, L. Jiurong, et al. Facile synthesis of hollow porous cobalt spheres and their enhanced electromagnetic properties J. Mater. Chem., 22 (2012), P. 22160–22166.
- 3.Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. С. 20-54.
- 4.Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. 3., Салихов К. М., Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях, Новосиб., 1978. 296 с.
- 5.McKewan W.M. Kinetics of Iron Oxide Reduction // Trans. Met. Soc. AIME. 1960. V. 218. P. 2–6.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 , Y_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2

Синайский М.А.

Россия, ИМЕТ РАН, ms18@mail.ru

Введение

Эффективным средством получения нанопорошков элементов и их неорганических соединений является синтез в потоке термической плазмы, генерируемой в электрическом разряде. Энерготехнологические характеристики процессов получения нанопорошков свидетельствует о конкурентоспособности плазмохимического метода и широких возможностях его применения. В настоящее время в ИМЕТ РАН ведутся активные исследования синтеза нанопорошков в потоках термической плазмы, важнейшим направлением которых является разработка плазменных технологий получения нанопорошков с заданными свойствами, определяемыми исходя из их конкретного применения при создании наноструктурных материалов. Для этого решаются задачи управления дисперсным, фазовым и химическим составом получаемых нанопорошков как непосредственно в процессе их получения, так и при последующей дополнительной термохимической и термовакuumной обработке.

Выполненные работы направлены на изучение новых высокотехнологичных процессов получения нанопорошков оксидных систем на основе Al_2O_3 , Y_2O_3 , HfO_2 и ZrO_2 , используемых в качестве армирующего наполнителя для создания новых материалов и имеющих высокую востребованность на мировом рынке. Получаемые с использованием наноразмерных порошков материалы обладают уникальными свойствами: высокой прочностью, твердостью и износостойкостью, а также термо- и химической стойкостью. Подобные характеристики наноструктурных и нанокомпозитных материалов приводят к формированию спроса на них в разнообразных областях промышленности.

Получение нанопорошков в плазменном реакторе

Синтез оксидных соединений HfO_2 , ZrO_2 и Y_2O_3 достаточно легко осуществим в плазмохимическом процессе при разложении ацетатов и формиатов соответствующих металлов. Однако, единственным бюджетным вариантом такой соли был найден 10-водный ацетат иттрия. Поэтому получение нанопорошков оксидных соединений Al_2O_3 , Y_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , и композиций на их основе $Y_2O_3+Al_2O_3$, $HfO_2+Y_2O_3+Al_2O_3$, $HfO_2+Y_2O_3$, $HfO_2+ZrO_2+Y_2O_3$, $Al_2O_3+ZrO_2+Y_2O_3$, $ZrO_2+Y_2O_3$ было осуществлено при взаимодействии металлических порошков (Al, Zr, Hf, Y с ситовым рассевом <50 мкм) и ацетата иттрия с воздушной плазмой.

Синтез выбранных объектов был реализован на плазмохимической экспериментальной установке (патентом РФ № 2311225), с использованием электродугового плазмотрона мощностью до 25 кВт на базе реактора с ограниченным струйным течением. Формирование наночастиц оксидных соединений основано на взаимодействии дисперсного сырья с кислородсодержащей струей термической плазмы. В объеме реактора происходят высокотемпературные химические реакции, приводящие к образованию паров целевого продукта, которые затем конденсируются в виде наночастиц. Сформировавшиеся наночастицы осаждаются на стенках реактора и на фильтре, откуда производится их удаление в приемные сборники получаемого продукта.

Экспериментальные исследования оксидных композиций проводились при схожих параметрах плазмохимического процесса, поскольку имеют в своей основе схожие химические реакции окисления в воздушной плазме. Основными параметрами для варьирования процесса являлись – энтальпия плазмы, расход и состав (соотношение O_2 и N_2 в смеси) газов, расход дисперсного сырья.

Изучение дисперсного и химического состава нанопорошков

Полученные объекты были исследованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа порошков. Для исследования дисперсного состава использовались классические методы электронной микроскопии (РЭМ), анализа удельной поверхности (метод тепловой десорбции азота с расчётом по модели БЭТ), гранулометрический анализ методом лазерного светорассеяния (ЛД), рентгенофазовый анализ (РФА).

Результаты работ

В результате проведения плазмохимических экспериментов получены нанопорошки оксидных систем с удельной поверхностью в диапазоне 6–14 м²/г, что соответствует среднему размеру частиц в интервале 60–120 нм. Дисперсный состав получаемых композиций очень схож между собой и повторяет состав порошка основного компонента данной композиции. Результаты электронной

микроскопии (рис. 1А), а также гранулометрического анализа данных систем указывают на то, что размеры частиц оксидов находятся в широком диапазоне дисперсности от 10-20 нм до 1-2 мкм с характерным средним размером около 50-150 нм. Порошки практически не агрегированы, полидисперсны и состоят из частиц сферической и округлой формы.

В результате проведения плазмохимических экспериментов получены нанопорошки оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 и HfO_2 и композиций на их основе. Фазовый состав полученных оксидов соответствует наличию δ -фаз для оксида алюминия и моноклинной модификации для остальных оксидов. Фазовый состав оксидных композиций характеризуется присутствием как индивидуальных оксидных фаз, так и наличием совместных двухкомпонентных твёрдых растворов. Определение трехкомпонентных фаз с помощью РФА практически невозможно.

Использование термохимической обработки позволяет при необходимости скорректировать фазовый и дисперсный состав полученных оксидных нанопорошков. Так, при выдержке нанопорошка композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ при 800°C в течение часа уже происходит изменение фазового состава с образованием соединений системы Al-Y-O ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$); при определённых режимах обработки Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 и Y_2O_3 можно перевести в кубическую модификацию с сохранением наноструктурности порошка. Наибольших энергозатрат для получения чистой кубической фазы (1300°C и 2-3 часа) требует плазменный нанопорошок Al_2O_3 (рис 1Б). Наблюдаемые агрегаты частиц легко разрушаются при механическом воздействии до отдельных частиц и такой порошок легко может быть использован в дальнейших практических применениях.

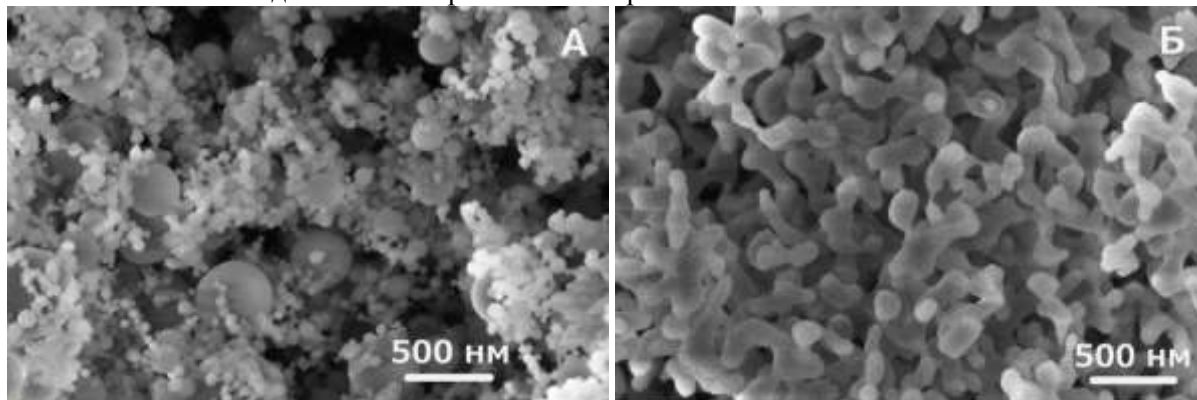


Рис. 1. Типичные РЭМ изображения плазмохимических оксидных нанопорошков до (А) и после (Б) значительной термообработки.

Установлена зависимость среднего размера частиц порошка от концентрации конденсируемого компонента в высокотемпературном газодисперсном потоке. Так для оксида гафния, увеличение расхода исходного сырья с 2 до 8 г/мин приводило к незначительному увеличению среднего размера частиц на 10-20%. Увеличение значения энтальпии плазменного потока от 2.5 до 4.5 кВтч/м³ приводит к увеличению среднего размера частиц от 40-60 нм до 60-90 нм. Кроме того, значение энтальпии значительно влияет на содержание микронных частиц в нанопорошке, поэтому для получения качественного оксидного продукта без существенных примесей частиц микронного диапазона размеров исходного сырья и неиспарившихся, но прореагировавших, в плазмохимическом процессе получения оксидов необходимо использование максимально возможной энтальпии.

Выводы

В процессах плазмохимического синтеза нанопорошков оксидных систем на основе Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 и HfO_2 получены многофазные порошки, состоящие из наночастиц преимущественно сферической формы со средним размером в диапазоне 50 – 150 нм, агрегация частиц появляется лишь после значительной термообработки, использование которой позволяет при необходимости скорректировать фазовый и дисперсный состав полученных оксидных нанопорошков. В результате проведённых исследований плазмохимического синтеза нанопорошков оксидных соединений установлены необходимые технологические параметры для получения порошков с требуемыми свойствами.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории №16 ИМЕТ РАН (Цветкову Ю.В., Самохину А.В, Алексееву Н.В., Фисунову Д.В. и Пахило-Дарьял И.О.) за помощь в постановке и проведении исследований, Сиротинкину В.П. за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА Fe-26Cr-16Co, ПОЛУЧЕННОГО ПО ТЕХНОЛОГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКОЙ

Устюхин А.С.

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

При традиционном производстве магнитных сплавов системы Fe-Cr-Co методами порошковой металлургии применяют высокую температуру спекания прессовок (около 1400 °С) [1-3], что требует больших энергозатрат. При высокой температуре с поверхности прессовок происходит частичное испарение компонент исходной шихты, меняется общий химический состав, появляется химическая неоднородность материала по объему. Наибольшему испарению подвержен хром [4]. Этот процесс может приводить к ухудшению свойств, особенно малогабаритных изделий, когда в приповерхностных слоях находится основной объем материала магнита.

В работе предлагается способ получения технически пригодного магнитотвердого материала состава Fe-26%Cr-16%Co-2%Mo-2%W (вес. %) из порошкового сырья. Отличительной особенностью метода является пониженная температура спекания порошковых прессовок (1100 - 1200 °С). После спекания образцы подвергались горячей прокатке при $T = 1150$ °С. В результате относительная плотность образцов достигала 97 – 98%, что сопоставимо со сплавами такого же состава, спеченными при температурах выше 1300 °С. Результаты измерения магнитных гистерезисных свойств исследуемого сплава сведены в таблицу 1. Для сравнения в ней также представлены данные по свойствам сплава непосредственно после спекания при вышеуказанных температурах и при тех же условиях ТМО.

Таблица 1: Плотность и магнитные свойства спеченных и прокатанных образцов

Температура спекания, °С	Прокатка	Плотность, %	B_r , Тл	H_{cb} , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
1100	без прокатки	85 – 87	0,79 – 0,83	40 - 44	11 – 14
	с прокаткой	97 – 98	0,47 – 0,58	40 - 41	8,8 – 10,8
1200	без прокатки	89 – 91	1,04 – 1,06	51 – 53,5	27,6 – 28,7
	с прокаткой	97 – 98	1,19 – 1,21	51 - 52	29,6 – 31,3

Видно, что магнитные свойства всех образцов, спеченных при 1100 °С имеют невысокие значения независимо от того применялась прокатка или нет. Магнитные свойства образцов, спеченных при 1200 °С, имеют необходимый уровень для технического применения. Прокатка улучшает остаточную индукцию B_r при сохранении такого же уровня коэрцитивной силы H_{cb} , а плотность материала возрастает существенно.

С целью выявить причину такой сильной разницы в свойствах, прокатанные образцы исследовали методами МРСА и рентгенофазового анализа после закалки на однофазный твердый раствор. Выяснилось, что в образцах, спеченных при 1100 °С, после закалки присутствует значительная доля немагнитной γ -фазы. Нежелательное наличие γ -фазы влияет на дальнейшую термомагнитную обработку и приводит к понижению магнитных гистерезисных свойств сплава. Также были обнаружены выделения оксидных фаз во всех образцах (поскольку горячая прокатка проводилась на воздухе). Количество этих выделений примерно одинаковое и, судя по всему, не оказывает существенного влияния на магнитные свойства.

Испытания на прочность при растяжении прокатанного сплава после термообработки показали существенное влияние температуры спекания на прочность образцов. При этом прочность на растяжение оказалась выше у образцов, спеченных при 1100 °С (700 – 930 МПа) по сравнению с образцами, спеченными при 1200 °С (520 – 590 МПа). Исследование микроструктуры прокатанных образцов показало, что сплав, спеченный при 1200 °С, имеет более крупнозернистую структуру. По всей видимости, это и приводит к снижению прочности, но, тем не менее, материал имеет достаточную для технического применения величину прочности на растяжения (~550 МПа).

Таким образом, плотный технически пригодный магнитотвердый порошковый материал состава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W возможно получать при пониженной температуре спекания (1200 °С), если после спекания применять горячую прокатку.

Автор выражает благодарность проф. Алымову М.И., Зеленскому В.А., Анкудинову А.Б., Миляеву И.М. за помощь в организации и проведении работы.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-03-04769-а «Исследование физико-химических основ синтеза порошковых магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co с высокой химической однородностью состава по объему».

Список литературы

1. Green M. L., Sherwood R. C., Wong C. C. J. Appl. Phys. 1982, Vol. 53, №3, p. 2398-2400
2. Shatsov, A.A. Metal Science and Heat Treatment., 2004, vol. 46, p. 152–155
3. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Устюхин А.С. Физика и химия обработки материалов. 2011. № 3. с. 34-38.
4. Schiller S., Heisig U. Panzer S. Electron Beam Technology, Wiley & Sons, 1982, 508.

СОЗДАНИЕ ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МИКРО- И НАНОПОРШКОВ НИКЕЛЯ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ **Устюхин А.С.**

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

В последние годы наблюдается рост интереса к исследованиям в области газофазных гетерогенно-каталитических реакций в пористых мембранных реакторах, в которых по сравнению с традиционными реакторами, имеющими насыпной слой катализатора, значительно улучшен массо- и теплообмен, за счет чего процессы в них интенсифицируются [1]. Для осуществления эндотермических каталитических реакций (например, паровой конверсии метана) необходим перенос тепла от внешнего источника в зону реакции [2]. В связи с этим используемые катализаторы должны обладать высокой теплопроводностью. Поэтому перспективным является применение катализаторов на пористых металлических носителях. Одним из металлов, представляющих особый интерес для проведения катализа, является никель.

В ряде публикаций описано получение высокопористых никелевых материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1], проката [2], электрохимической обработки [3], химического осаждения в растворах [4] и др.

В настоящей работе сообщается о создании пористых носителей для катализаторов на основе порошков никеля с частицами микронных и нанометровых размеров методами порошковой металлургии.

В последнее время активно развиваются методы получения пористых металлических материалов с использованием временного наполнителя пор – порообразователя. В данной работе исследована возможность получения пористых никелевых материалов с использованием в качестве порообразователей гидрокарбоната аммония (NH_4HCO_3) и хлорида натрия (NaCl). Выбор указанных порообразователей обусловлен тем, что гидрокарбонат аммония термически неустойчив и при нагревании разлагается на аммиак, углекислый газ и воду, а хлорид натрия хорошо растворяется в воде. Для изготовления пористых изделий необходимой формы, заданных свойств и размеров применены методы порошковой металлургии – прессование и спекание порошков.

При создании микропористых образцов использовался порошок карбонильного никеля со средним размером частиц 15 мкм и кристаллиты гидрокарбоната аммония крупностью 250 мкм. В другой серии экспериментов исходными компонентами служили нанопорошок никеля с размером частиц 68 нм и измельченные до 40 мкм порообразователи NH_4HCO_3 или NaCl . Объемная доля порообразователей в порошковых смесях для прессования варьировалась в пределах 60-80 об. %.

Образцы прессовались в цилиндрической матрице с внутренним диаметром 27 мм. Высота прессовок составляла 10-12 мм. Прессование проводилось при давлении 300 МПа.

Порообразователи удалялись из изделий разными методами. Гидрокарбонат аммония отгонялся из спрессованных образцов в потоке аргона по следующему режиму: нагрев 120 минут до температуры 120 °С, далее – выдержка при этой температуре 120 минут. Хлорид натрия вымывался из образцов после спекания посредством кипячения образцов в воде.

Спекание – одна из основных операций изготовления мембранных материалов: при нагреве заготовки ее прочность должна увеличиваться и не должны существенно уменьшаться пористость или происходить закрытие пор. Поэтому температура спекания микронных порошков выбиралась

равной 900 °С, а спекание нанопорошков проводилось в интервале 700-900 °С в потоке водорода. Время спекания во всех экспериментах составляло 120 минут. При таких режимах обработки образцы из никеля имели наибольшие значения открытой пористости и предела прочности.

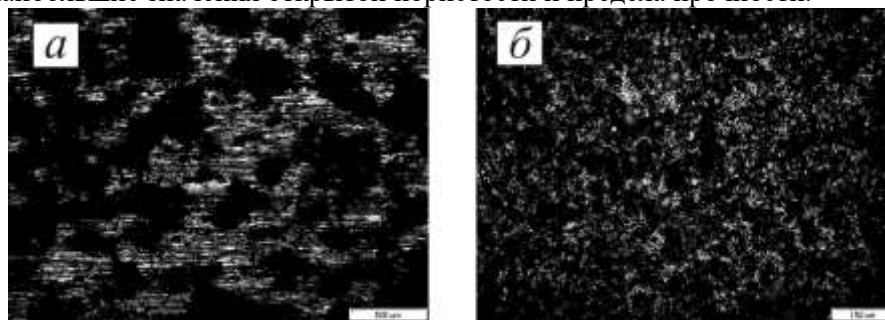


Рис. 1. Микроснимки поперечных сечений пористых носителей на основе микропорошков (а) и нанопорошков (б) никеля.

Плотность изделий и их открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания в воде [5]. В зависимости от выбора режима характеристики пористого никеля менялись в следующих пределах: плотность – 2,5-3,9 г/см³, относительная плотность – 28,5-44,8%, открытая пористость – 48,6-66,6%, закрытая пористость – 1,0-13,0%. С точки зрения прочности изделий и их характеристик пористости оптимальные результаты получены для нанопорошка никеля с использованием хлорида натрия в качестве порообразователя при температуре спекания 900 °С. В таких образцах открытая пористость составляла 66,6%. Микрофотографии поперечных сечений пористых носителей, полученных на основе микропорошков и нанопорошков никеля, показаны соответственно на рис. 1 а, б.

Автор выражает благодарность научному руководителю члену-корреспонденту РАН Алымову М.И. и сотрудникам ИМЕТ РАН Зеленскому В.А. и Анкудинову А.Б. за постановку задачи и помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 17-03-00337-а «Создание мембранно-каталитических систем нового поколения методами порошковой металлургии на основе нанопорошков».

Литература

1. Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И. и др. Синергетический эффект в процессе углекислотного риформинга метана на пористых керамических Ni–Co-мембранах. Доклады Академии наук. 2014. Т. 459. № 3. С. 309-311.
2. Сабирова З.А., Данилова М.М., Зайковский В.И. и др. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана. Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 449-456.
3. Cai J., Xu J., Wang J., et al. Fabrication of three-dimensional nanoporous nickel films with tunable nanoporosity and their excellent electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. V. 38(2), P. 934-941.
4. Sun T., Zhang C., Chen J., et al. Three-dimensionally ordered macro-/mesoporous Ni as a highly efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. Journal of Materials Chemistry A, 2015. V. 3(21), P. 11367-11375.
5. Алымов М.И., Шустов В.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А. Получение пористой трубки из порошка карбида титана. Перспективные материалы. 2011. №1. С. 94-96.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СО СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМОЙ ЧАСТИЦ ИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ

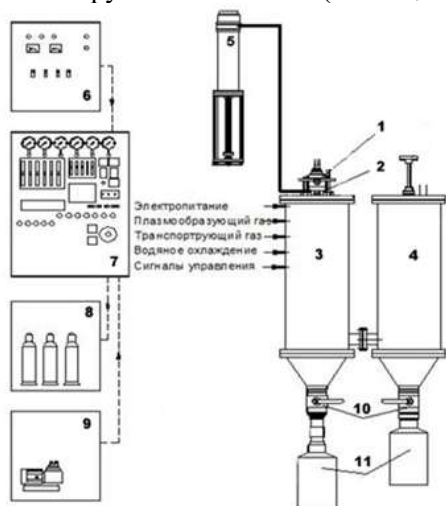
Фадеев А.А.

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

Аддитивное производство, интенсивно развивающееся в последнее десятилетие, рассматривается как промышленная революция, охватывающая все стадии производственного цикла от начала НИОКР и до выпуска конечной продукции [1]. В частности, позволяющее изготавливать из металлических порошков со сферической формой частиц изделия со свойствами, существенно

превышающими свойства изделий, получаемых традиционными способами [2]. Разработка методов получения порошков металлов и сплавов с заданными свойствами и их коммерциализация является одной из важнейших задач развития аддитивного производства. Одним из инструментов для получения различных порошковых материалов со сферической формой частиц является низкотемпературная плазма [3].

Выполнены исследования процесса сфероидизации порошков стали состава 12X18H10T и 27KX при их обработке в термической плазме электродугового разряда в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением (таблица 1).



1. Электродуговой генератор термической плазмы (плазмотрон). Стабилизация разряда – вихревая. Мощность не более 20 кВт. Ток дуги – не более 300 А. Плазмообразующий газ – аргон или аргоно-водородные смеси.
2. Камера смешения исходного сырья с плазменной струей.
3. Реактор с водоохлаждаемыми внутренними стенками $D=240$ мм, $L=700$ мм.
4. Аппарат фильтрации отходящих газов.
5. Порошковый питатель поршневого типа. Загрузка порошка – 0,5 л. Диапазон расходов 1-20 г/мин.
6. Источник питания плазмотрона номинальной мощностью 25 кВт, с регулировкой тока разряда в диапазоне от 60 до 300 А.
7. Стенд КИП.
8. Система газообеспечения.
9. Система водообеспечения.
10. Кран выгрузки.
11. Сборники продукта.

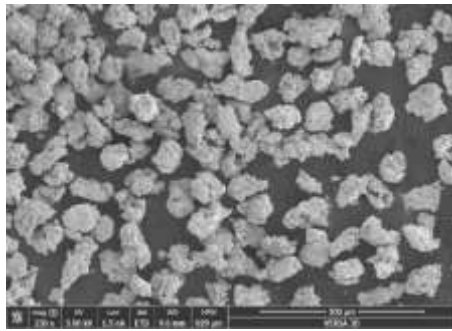
Табл.1. Конструктивно-технологическая схема процесса сфероидизации (ИМЕТ РАН).

В качестве плазмообразующего и транспортирующего газа использовались аргон (Ar) и водород (H_2), а также их смеси. Электродуговой плазмотрон постоянного тока генерирует плазменную струю ($V_{пл} \approx 200$ м/с) с диаметром от 6 до 10 мм и температурой в центральной зоне до 6000°C . При силе тока до 300 А в дуге и расходе плазмообразующего газа от 1 до 3 м³/ч газ-дисперстным потоком с расходом от 0,1 до 1 м³/ч исходное сырье через встречно-радиальные отверстия вводилось под срез сопла плазмоторона в наиболее высокотемпературную зону с расходом до 0,4 кг/ч. Значение энтальпии потока плазмы изменялось от 1 до 4 кВтч/м³. При этом обеспечивается возможность получения порошков со сферической формой с размером частиц от нескольких микрон до десятков микрон. В качестве исходного сырья использовались микрогранулы ультрадисперсных компонентов порошка нержавеющей стали состава 12X18H10T, первоначально подвергнутые микрогрануляции на ситах с размером ячеек 50 и 80 мкм с использованием органической связки и последующими стадиями термообработки в слое в электропечах (сушка при 100°C , удаление органической связки при 300°C , термохимическая обработка в H_2 при 1000°C , вакуумная обработка при 1200°C), выделение фракции с размером частиц от 25 до 50 мкм (Рис. 1а). Получение микрогранул порошка стали 27KX фракции с размером частиц от 10 до 63 мкм включало в себя стадию термохимической обработки ультрадисперсных компонентов стали в среде водорода при 800°C , отмывку в среде H_2O+HCl pH=5, вакуумную сушку при 50°C (Рис. 1в).

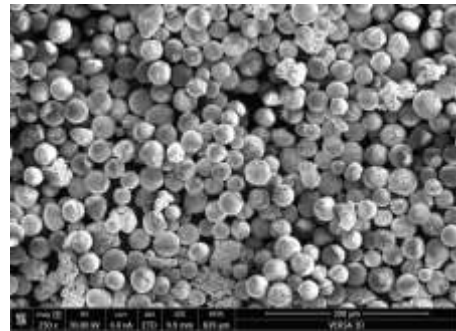
В ходе исследований установлены оптимальные параметры плазменной обработки порошков стали состава 12X18H10T и 27KX заданной дисперсностью, позволяющие получить продукт с высокой степенью сфероидизации. Для стали 12X18H10T: расход плазмообразующей смеси (Ar+ H_2) 1,72 м³/ч; расход транспортирующего газа (Ar) 0,21 м³/ч; энтальпия потока плазмы 3,7 кВтч/м³. Для стали 27KX: расход плазмообразующей смеси (Ar+ H_2) 1,82 м³/ч; расход транспортирующего газа (Ar) 0,208 м³/ч; энтальпия потока плазмы 3,07 кВтч/м³. На рисунке 1 представлены результаты сравнения порошков исходного сырья (а, в) и продукта после плазменной обработки (б, г), полученные с помощью электронной сканирующей (SMA) и оптической микроскопии (ОМ).

На рисунке 2 представлены результаты сравнения ионного травления исходных микрогранул стали 12X18H10T и частиц после плазменной обработки. Внутренняя структура частиц после обработки однородна, поры отсутствуют.

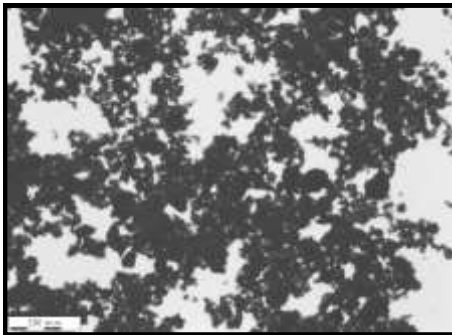
В ходе исследований проведен расчет степени сфероидизации и анализ дисперсного состава порошков стали 12X18H10T и 27KX, по результатам которой степень сфероидизации полученных продуктов заданного дисперсного состава достигает 95%.



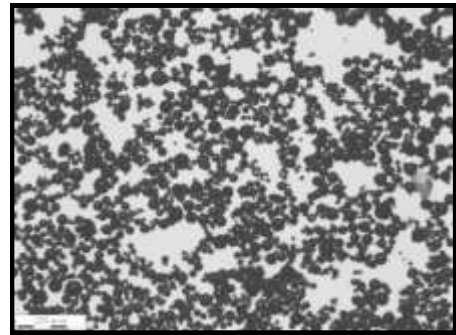
а



б

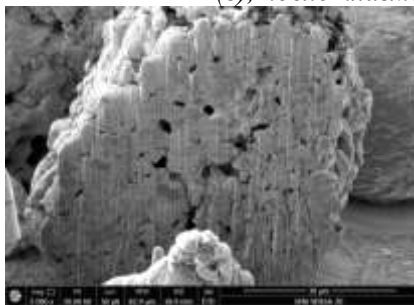


в

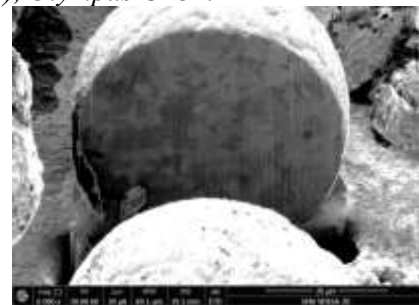


г

Рис.1 Результаты SMA исходных микрогранул порошка стали 12X18H10T (а), после плазменной обработки (б), Versa 3D. Результаты ОМ исходных микрогранул порошка стали 27KH (в), после плазменной обработки (г), Olympus CX31.



а



б

Рис.2. Результаты послойного ионного травления исходных микрогранул стали 12X18H10T (а) и частиц после плазменной обработки (б).

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Цветкову Ю.В., сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Самохину А.В., Алексееву Н.В., Синайскому М.А. за помощь в постановке задачи и проведении исследований.

Список литературы:

1. Дежина И.Г., Пономарев А.К., Фролов А.С. и др. Новые производственные технологии: публичный аналитический доклад, Сколковский Институт Науки и Технологий, 2015, 273 С.
2. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. 220 С.
3. Vandana Chaturvedi, P.V. Ananthapadmanabhan, Y. Chakravarthy, S. Bhandari, Nirupama Tiwari, A. Pragatheeswaran, A.K. Das, Thermal plasma spheroidization of aluminum oxide and characterization of the spheroidized alumina powder, Ceramic Int. Vol. 40. Is.6. 2014. P. 8273-8279.

ОТРАБОТКА МЕТОДИКИ СОЗДАНИЯ РЕАКЦИОННО-ОТВЕРЖДАЕМЫХ КЕРМЕТОВ $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_3$ – ТВЕРДЫЙ РАСТВОР НА ОСНОВЕ AG

Федоров С.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), fedserv@rambler.ru

Современные тенденции электрохимического и мембранного материаловедения нацелены главным образом на понижение рабочих температур эксплуатации применяемых устройств при сохранении функциональных транспортных характеристик, присущих высокотемпературным системам [1-2]. Как сообщается, такой подход приведет к большей долговечности электрохимических устройств в процессе длительной эксплуатации, их последующей рентабельности и массовости [3, 4].

Так, среди среднетемпературных мембранных материалов для получения кислорода из воздуха наиболее впечатляющие транспортные показатели при 500-700 °C демонстрируют керметные ионно-транспортные мембраны, где в качестве электропроводящего компонента выступает серебро, а в качестве кислород-ионопроводящего – керамика на основе стабилизированного оксида висмута [5]. При этом основной проблемой, затрудняющей практическое использование таких керметов в современных сепараторах и генераторах чистого кислорода, является неустойчивость их взаимопроникающей структуры в процессе эксплуатации, сопровождающаяся утратой связности по электропроводящему серебру в объеме, в результате чего наблюдается значительное ухудшение транспортных характеристик мембран. Причиной этому служит стремление системы во что бы то ни стало понизить избыточную поверхностную энергию, что происходит за счет разрыва матрицы серебра в объеме кермета и формирования частиц металла шарообразной формы. Также это может привести к значительному порообразованию Киркендалла вследствие разной скорости парциальной диффузии керамики и металла в объеме, что неизбежно приведет к закрытой пористости и снижению селективности процесса, ухудшению механических свойств керметов, либо к технологическому пережогу. Другой проблемой таких керметов может стать сложность их компактирования: за счет разнородности керамической и металлической компонентов существует технологическая проблема создания высокоплотных, высокоселективных и высокопроницаемых по кислороду керметов с перколирующими керамической и металлической составляющими, обусловленная формированием либо чешуйчатой (т.е. несвязной, при введении серебра в кермет в виде металла и его последующего прессования, в результате чего получается мембрана с невысокой проницаемостью по кислороду, но высокой селективностью), либо пористой (т.е. негазоплотной, при введении серебра в кермет в виде оксида, при этом получающаяся мембрана высокопроницаема, но малоселективна) структуры материала. В этой связи, вопрос создания газоплотных керметных материалов с высокой селективной проницаемостью по кислороду является открытым и весьма актуальным.

В настоящей работе предложена методика создания высокоплотного керметного материала с «замороженной» мелкозернистой структурой, лишенного проблемы нежелательной эволюции и деградации микроструктуры в процессе длительной эксплуатации. Эта методика заключается во введении модифицирующей, совместимой с керамикой на основе стабилизированного оксида висмута, а также горофильной по отношению к металлическому серебру добавки, которая сформирует электропроводящую манжету, но понизит общую поверхностную энергию в системе. Такой модифицирующей добавкой является индий, имеющий низкую температуру плавления и стойкость к окислению вплоть до 780-800 °C. Жидкий индий смачивает границы зерен керамики, поры и возможные неплотности уже при низкой температуре, а затем отверждается, формируя твердый раствор на основе альфа-серебра и, следовательно, газоплотный кермет, лишенный вышеуказанных проблем. Данная методика формирования реакционно-отверждаемых керметов успешно отработана на системе $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_3$ – Ag – In и будет представлена в докладе конференции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-08-01079-а «Реакционно-затвердевающие керметные мембраны для высокоселективного концентрирования кислорода».

Литература:

1. V.V. Belousov, Acc. Chem. Res., 2017, 50, 273.
2. А. Б. Ярославцев, Успехи химии, 2016, 85, 1255.
3. N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani, Prog. Mater. Sci., 2015, 72, 141.
4. E. D. Wachsman, K. T. Lee, Science, 2011, 334, 935.
5. J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenbergh, S. Liu, Y. S. Lin, and J. C. Diniz da Costa, J. Membr. Sci., 2008, 320, 13.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТАЛИ 03X17N14M3 ПОСЛЕ СЛП И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Цветкова Е.В.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Россия, flowersova@mail.ru

Селективное лазерное плавление (СЛП) относится к аддитивным технологиям и, в настоящее время, является одним из инновационных направлений формирования сложнопрофильных металлических деталей. Метод СЛП основан на послойном синтезе объекта за счет программно управляемого сканирования микрослоев порошкового материала высокоэнергетическим лазерным излучением.

В данном исследовании процесс СЛП проводился при следующих параметрах: мощности лазера 50 Вт, скорости сканирования лазера по поверхности 100 мм/с, диаметре лазерного пятна 70 мкм. Использовалась «перекрестная» стратегия плавления, процесс проводился в защитной атмосфере азота, подложкой являлась массивная плита аустенитного сплава. Порошок аустенитной стали был получен методом газовой атомизации, его основная фракция имела среднюю дисперсность 25 мкм. Использование данных технологических параметров позволило получить объекты пористостью менее 1 % [I. Yadroitsev, A. Gusarov, I. Yadroitsava, I. Smurov. Single track formation in selective laser melting of metal powders// Journal of Materials Processing Technology. 2010. № 210. P. 1624–1631].

В строении стали 03X17N14M3 после СЛП выявлена характерная для лазерного воздействия структурная иерархия: ванны расплава разбиты на отдельные фрагменты, которые состоят из одинаково ориентированных столбчатых дендритов диаметром ~0.5 мкм (Рис.1, а).

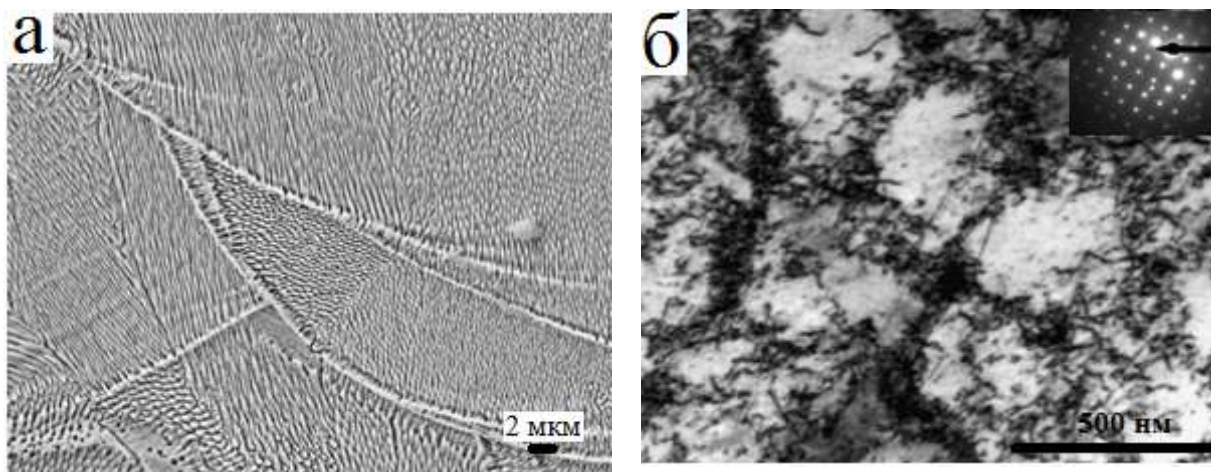


Рис.1. Ячеистая структура: а) растровая и б) просвечивающая электронная микроскопия

Методом просвечивающей электронной микроскопии было выявлено, что границы ячеек представляют собой объемные сплетения дислокаций, тогда как внутри ячейки плотность дислокаций существенно ниже (Рис. 1, б). Таким образом, в результате СЛП формируется дислокационная структура, подобная деформационной ячеистой. Ее возникновение, предположительно, объясняется высокими термическими напряжениями, связанными со сверхбыстрыми скоростями охлаждения из жидкого состояния. На границах ячеек кристаллизации обнаружены сегрегации легирующих элементов - Сг и Мо, которые, предположительно, могут блокировать сплетения дислокаций, повышая термическую стабильность и прочностные характеристики стали. Концентрации азота и кислорода в стали составляют 0.16 и 0.10 масс.%, соответственно, что на порядок превышает допустимые значения для этой стали. Вероятно, в процессе СЛП азот из защитной атмосферы и кислород из поверхностной оксидной пленки порошинок растворяются в γ -твердом растворе. Атомы газовых примесей также могут влиять на подвижность дислокаций, формируя на них атмосферы Коттрелла и Сузуки.

Для выявления температурных интервалов рекристаллизационных процессов сталь 03X17N14M3 после СЛП была подвергнута дифференциальной сканирующей калориметрии. Выявлено, что при нагреве стали протекают три необратимых экзотермических процесса. Сопоставление полученных температурных интервалов со структурными исследованиями стали после отжига при этих температурах позволило выявить их природу. Первый процесс наблюдается при температурах 450÷650 °С и, предположительно, связан с уходом избыточной концентрации вакансий на стоки; в температурном интервале второго процесса (800÷950 °С) происходит гомогенизация γ -твердого раствора с последующей полигонизацией; при 1050÷1150 °С из γ -твердого раствора выделяются атомы кислорода с образованием оксидных частиц.

Таким образом, в работе выявлены особенности структуры стали 03X17N14M3 после СЛП и их влияние на комплекс ее механических свойств, а также особенности рекристаллизационных процессов при отжиге.

Выражаю благодарность научному руководителю Базалеевой К.О.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БЕДНЫХ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД С ПОЛУЧЕНИЕМ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Чепуштанова Т. А.

Казахстан, Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, tanya2305@list.ru

Проблема комплексной переработки окисленных руд является до сегодняшнего дня не решенной. Актуальным является переработка таких видов руд с получением товарных продуктов с низкой себестоимостью, а также продуктов с повышенной добавленной стоимостью. Цель исследований заключалась в разработке способа комплексной переработки окисленных никелевых руд гидрометаллургическим способом (солянокислотное выщелачивание), с получением концентрата сульфида никеля, порошков оксидов железа и регенерацией соляной кислоты.

Недостатками многих известных способов является многостадийность процесса, необходимость применения процесса экстракции для очистки никельсодержащего раствора, окисление двухвалентного хлорида железа до трехвалентного.

В работе предлагается комплексная переработка бедных окисленных никелевых руд с получением порошков оксидов железа по следующей технологической цепочке:

1. Плавка на бедный металлизированный штейн. Плавка проводится в графитовых тиглях при соотношении в шихте – окисленная никелевая руда: пиритный концентрат: углерод = 50:45:5, 65:30:5, 75:20:5.

Навеска шихты крупностью 2 мм загружается в тигель и помещается в печь. Температуру в печи медленно поднимают до 1500 °С и поддерживают на этом уровне в течении 40 минут. Полученный штейн отделяют от шлака. Охлаждение штейна проводят в воде с получением гранул диаметром менее 7 мм.

2. Выщелачивание штейна соляной кислотой. Выщелачивание проводят 3 N раствором соляной кислоты в стеклянных колбах с обратным холодильником и мешалкой при температурах 100 °С и продолжительности 30 мин.

3. Очистку продуктивного раствора от цветных металлов. Очистку проводят безавтоклавно в стеклянных колбах с обратным холодильником и мешалкой при температуре 90 °С и продолжительности 2 часа, в которые подается сероводород. При выделении сульфидов цветных металлов образуется свободная соляная кислота. Для ее нейтрализации в раствор подается металлический чугун.

4. Кристаллизация хлористого железа. Очищенный раствор хлористого железа подвергается кристаллизации в стеклянных колбах с мешалкой, путем его упаривания до 30 % по объему за счет тепла паро-газовой фазы получаемой на стадии высокотемпературного гидролиза и от тепла внешнего теплоносителя до появления первых кристаллов, и охлаждают раствор до 22°С. Образующиеся кристаллы хлористого железа отфильтровываются от маточного раствора, который возвращают на стадию выщелачивания.

5. Высокотемпературный гидролиз хлорида железа (II) с получением порошков оксида железа и регенерацией соляной кислоты. Высокотемпературный гидролиз проводят в трубчатой печи, в качестве реактора используют кварцевую трубу диаметром 45 мм с обоих концов закрытую

резиновыми пробками с отверстиями для ввода, и отвода газов из реакционного пространства. Кристаллы хлористого железа помещают в кварцевую трубу при температуре в реакторе 600 – 700 °С и выдерживают в течении 30 минут. В твердой фазе образуются оксиды железа, а из паро-газовую фазы концентрируют соляную кислоту.

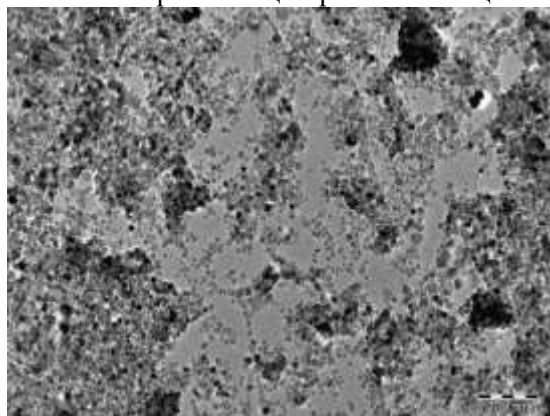
Комплексная переработка окисленных никелевых руд гидрометаллургическим способом (солянокислотное выщелачивание), с получением концентрата сульфида никеля, порошков оксидов железа и регенерацией соляной кислоты осуществляется в результате плавки окисленных никелевых руд с пиритом и коксом, выщелачивания металлизированного штейна 3N раствором соляной кислоты, очистки раствора от цветных металлов продуванием сероводородом и осаждением сульфида никеля, кобальта и меди, кристаллизации хлористого железа и высокотемпературный гидролиз кристаллов хлористого железа при температурах 600 – 700 °С.

Таблица – Результаты технологических исследований

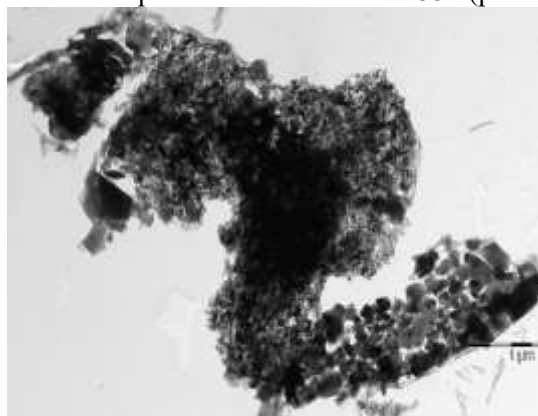
№ примера	Соотношение никелевая руда:пирит:кокс	Концентрация соляной кислоты	Сквозное извлечение никеля, %	Сквозное извлечение железа, %	Температура гидролиза, °С	Фазовый состав	
						Фаза	%
1	50:45:5	3N	93,1	97,2	600	Magnetite	64
						Hematite	36
2	65:30:5	3N	91,8	95,4	650	Magnetite	62,3
						Hematite	37,7
3	75:20:5	3N	90,5	92,6	700	Magnetite	61
						Hematite	39

Порошки оксидов железа подвергали изучению на просвечивающем электронном микроскопе. Цель исследований - определение размеров порошка окисленного железа, а также изучение морфологических особенностей порошка: геометрическая форма, наличие пор и трещин.

Определение размеров и морфологических особенностей порошка окисленного железа осуществлялось при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F (рис. 1).



а) Снимок магнетитового порошка полученного при гидролизе двухвалентного железа $T = 903\text{ K}$



б) Снимок гематитового порошка полученного при гидролизе трехвалентного железа $T = 603\text{ K}$

Рисунок 1 – Результаты электронно-микроскопических исследований

Полученные после гидролиза двухвалентного железа материалы представлены ультрадисперсными порошками оксидов железа крупностью менее 100 нм, имеющих в основном округлую форму, а полученные после гидролиза трехвалентного железа материалы также представлены ультрадисперсными порошками оксидов железа крупностью менее 1 нм.

Таким образом, технический результат состоит в возможности перерабатывать бедные окисленные никелевые руды с получением концентрата сульфида никеля, который может быть переработан по стандартной конвертерной технологии на металлический никель, а также получить дополнительную товарную продукцию в виде порошков оксидов железа, и регенерировать соляную кислоту.

Выражение благодарности

Соавторами работы и проекта №757 МОН.ГФ.15. РИПР.26 являются Луганов В.А., Мотовилов И.Ю., Гусейнова Г.Д. Благодарим за поддержку научного руководителя Луганова Владимира Алексеевича.

ПОРИСТЫЕ СПЛАВЫ $Ni_{1-x}M_x$ ($M=PD, PT, MO$) - КАТАЛИЗАТОРЫ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ

Шорсткая Ю.В.

Россия, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, shorstkaya@niic.nsc.ru

Разработка методов утилизации токсичных хлорорганических отходов химических производств – одна из важных задач химической науки. Одним из возможных способов решения этой задачи является каталитическое разложение хлорзамещенных углеводородов на металлах подгруппы железа (Ni, Co, Fe) и их сплавах. Данный подход активно разрабатывается в последнее время в связи с тем, что при использовании этого метода образуется ценный материал – углеродные волокна (УВ), обладающие высокой удельной поверхностью и сорбционной способностью.



Этот процесс в последнее время рассматривается как способ целенаправленного синтеза углеродных структур.

В представленной работе разработан удобный и воспроизводимый способ синтеза высокодисперсных сплавов на основе никеля. Способ основан на водородном восстановлении специально синтезированных многокомпонентных предшественников. Получены серии образцов $Ni_{1-x}M_x$, где $M=Pd, Pt, Mo$, с варьированием содержания металла M в пределах 1-10 вес.%. Выбор допантов обоснован способностью смешивания с Ni, а также собственной каталитической активностью вводимого металла в подобных реакциях. Методом рентгенофазового анализа подтверждено успешное формирование однофазных сплавов во полученных образцах (Рис. 1а). Наблюдаемый сдвиг рефлекса (331) указывает на увеличение параметра кристаллической решетки сформировавшихся твердых растворов при увеличении доли металла M . Приготовленные катализаторы обладают пористой структурой, сформированной из фрагментов диаметром 0.5-1 мкм, связанных перемычками.

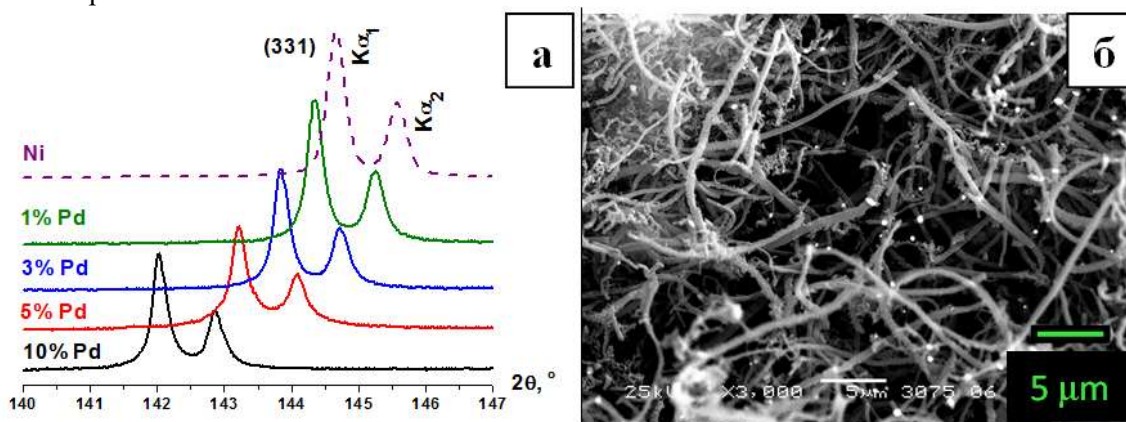


Рис. 1. (а) – Дифрактограммы рефлекса (331) образцов $Ni_{1-x}Pd_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.1$).

(б) – Микрофотография ПЭМ углеродного волокна, полученного при разложении 1,2-дихлорэтана на $Ni_{0.97}Pd_{0.03}$. На изображении наблюдаются, также, и частицы диспергированного катализатора.

Изучена каталитическая активность полученных образцов в модельной реакции разложения 1,2-дихлорэтана в смеси состава: 1,2-дихлорэтан – 7,5 об. %; аргон – 55,0 об. %; водород – 37,5 об. % при 600 °С. Активные частицы, катализирующие процесс разложения, формируются самопроизвольно в реакционной среде, на начальных стадиях процесса. Важнейшим моментом в механизме данного процесса является диспергирование сплава в результате воздействия агрессивной реакционной среды, то есть, под действием реакции происходит разрыв крупных частиц образцов на мелкие частицы, которые активно работают в массиве УМ (Рис 1б). В связи с этим явлением характерной особенностью является наличие у данных катализаторов индукционного периода (ИП) – интервала времени, когда катализатор обладает низкой активностью. Пористая структура исходного сплава позволяет значительно снизить индукционный период при активации катализатора: ИП катализаторов $Ni_{1-x}Pd_x$ составляет 20 мин, в то время как для массивных образцов этот интервал составляет несколько часов [1].

С целью изучения процесса формирования активных центров катализатора и начальных стадий образования углеродных волокон проведено *ex situ* РФА исследование серии образцов $\text{Ni}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$, отобранных из реакционной смеси через 6, 12, 18, 30 и 60 мин после начала каталитического эксперимента. Наблюдаемый сдвиг рефлекса (331) указывает на увеличение параметра кристаллической решетки (Рис. 2). Увеличение параметра решетки мы объясняем вхождением углерода в кристаллическую решетку сплава с образованием нестехиометрического карбида $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{C}_\delta$. Образование указанной фазы согласуется с известными данными по растворимости углерода в никеле и палладии [2,3].

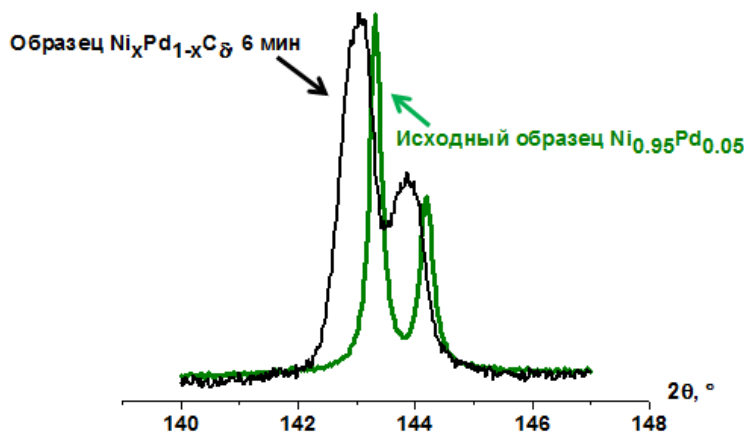


Рис. 2. Рефлекс (331) исходного образца $\text{Ni}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ и образца взаимодействовавшего в течение 6 мин с модельной смесью состава: 1,2-дихлорэтан – 7,5 об. %; аргон – 55,0 об. %; водород – 37,5 об. %.

По результатам исследований построены зависимости выхода УВ от состава катализаторов. Показано, что выход углеродного материала в случае использования синтезированных сплавов выше, чем при использовании в качестве катализатора чистого Ni. Образующийся в изучаемом процессе углеродный материал характеризуется высокой степенью морфологической однородности (Рис. 1б).

Автор благодарит:

Научных руководителей - д-ра хим. наук, гл. науч. сотр. ИНХ СО РАН Ю.В. Шубина и канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИНХ СО РАН П.Е. Плюснина;

Коллег из Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН - канд. хим. наук Баумана Ю.И. и канд. хим. наук Мишакова И.В.

Литература

[1] Бауман, Ю. И., Мишаков, И. В., Буянов, Р. А., Ведягин, А. А., Володин, А. М., Кинетика и катализ 52, № 4 (2011) 1–8.

[2] Gabriel, A., Chatillon, C., Ansara I., High Temp. Sci. 25, № 1 (1988) 17–54.

[3] Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams // 1. 2nd ed. ASM International, 1990. P. 1100.

Секция 6

**«Физико-химические основы получения
и обработки перспективных
неорганических материалов»**

THE OBTAINED OF COMPOUNDS OF AgInS_2 AND AgIn_5S_8 BY HYDROCHEMICAL METHOD

Huseynov G.M.

*Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources,
Azerbaijan, e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru*

The $\text{A}^{\text{IB}}\text{C}^{\text{VI}}$ type compounds of transition metals are among the important functional materials of modern technology. Most of these class compounds are valuable semiconductors, photo-, seqneto-, and thermoelectric properties and these are widely used as perspectively materials or considered important for application [1, 2]. A more perspectively method for the obtaining of many binary and triple compounds in recent times is the hydrochemical precipitation. This method is distinguished by simplicity of the used devices and easy regulation of the synthesis conditions. During the hydrochemical precipitation, various in nature and shaped layers are acquired on the substrate. Generally, nano-sized particles of the substances are formed in the thin layers obtained by hydrochemical precipitation. As is known, many physical-chemical properties of nano-particles are different from dense materials properties. In this regard, the obtaining of many complex sulphides from aqueous solution by chemical precipitation method and the learning of their properties is one of most the actual issues.

The aim was to investigate the obtaining conditions of AgInS_2 and AgIn_5S_8 compounds using aqueous solutions of AgNO_3 , $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ and CH_3CSNH_2 compounds.

In the article the results of the investigation of obtaining conditions and micromorphology of AgInS_2 and AgIn_5S_8 compounds by hydrochemical method were given via X-ray, DTA and scanning electron microscopic analysis methods.

Aqueous solutions of AgNO_3 , $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ və CH_3CSNH_2 compounds were used as the first component to obtain AgInS_2 and AgIn_5S_8 compounds. In accordance with the stoichiometric structure of the compounds were mixed in a molar ratio (N_2 condition) of $\text{AgNO}_3:\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3=1:1$ and $\text{AgNO}_3:\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3=1:5$ and a stoichiometric amount of thioacetamide (CH_3CSNH_2) solution was added to each mixture. After the reaction mixture was stirred at 80°C for 30 minutes which was placed 100 ml volume of teflon autoclaves and thermally processed at 150°C for 8 hours in the microwave heating. After the reaction was completed, the precipitate was filtered off through a glass filter, washed with distilled water and ethanol and then dried in a vacuum at 80°C for 1 hour.

Individuality of acquired compounds have been approved by the X – ray (2D PHASER “Bruker”, $\text{CuK}\alpha$, 2θ , $20\text{--}80^\circ\text{C}$.) and DTA (pyrometric HTP-70, device Термоскан-2, inert atmosphere) methods. Obtained sediments were firstly thermally processed in the vacuum at 1100 K for the X-ray phase analysis. According to the results of X-ray, it has been found that AgInS_2 is orthorhombic ($a=0,6881\text{ nm}$; $b=0,8136\text{ nm}$; $c=0,6599\text{ nm}$) and AgIn_5S_8 is crystallized in cube ($a=1,0789\text{ nm}$) syngony. It is observed partly decreasing in lattice parameters. The reason for this may be explained by the fact that nano-particles of the AgInS_2 and AgIn_5S_8 compounds have non-compensated bonds between atoms. However, the peaks corresponding to the maximum intensity of roentgenogram is well matched to the results [1, 2] of other studies (Fig. 1).

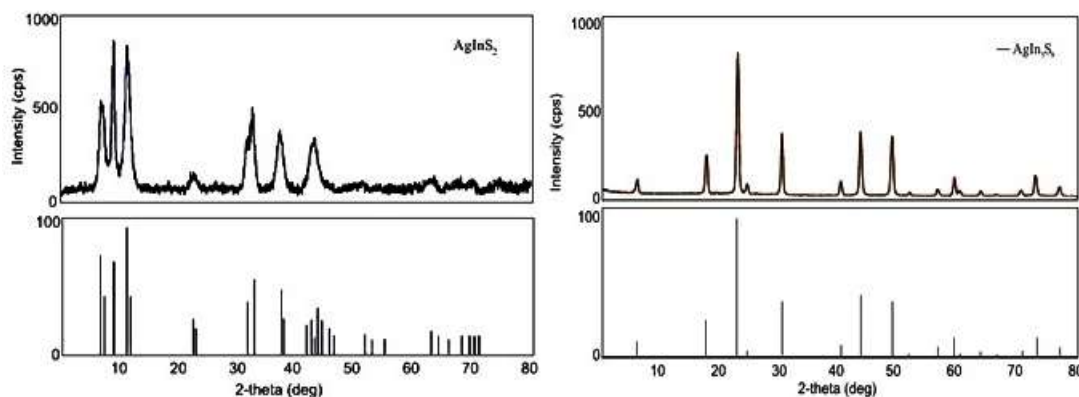


Fig. 1. Diffractogram of AgInS_2 and AgIn_5S_8 compounds

Three endothermic effects were observed at 393, 889 and 1143 K in the DTA curve of AgInS_2 compound. The melting temperature and polymorphic transformation of compounds are respectively corresponds endothermic effects at 889 and 1143 K. The melting of the sulphur is correspond weak endothermic effect at 393 K. The DTA curve of the AgIn_5S_8 compound is correspond its melting temperature at 1352 K endothermic effect. In DTA curve has been observed a weak endotherm in

compliance with the sulphur at 398 K. A weak curve is observed in the temperature range of 400-500 K for both compounds, which can be explained by the adnation of nano-particles and the formation of large aggregates.

The micromorphology of the obtained AgInS_2 and AgIn_5S_8 compounds was examined on a Hitachi TM3000 branded microscope. It has been found that the AgInS_2 and AgIn_5S_8 and AgIn_5S_8 compounds precipitated on the glass substrate at 150 °C are formed from the nanoparticles, which are strongly adhesion to each other (fig 2). The AgIn_5S_8 compound consists of nano- and microparticles of zigzag shaped, while the AgInS_2 compound consists of thumbelina nano-particles with dimensions of 50-150 nm. In contrast to the compound of AgInS_2 adhesion is stronger in compound of AgIn_5S_8 . The reason for this can be explained by the low amount of silver in compound AgIn_5S_8 .

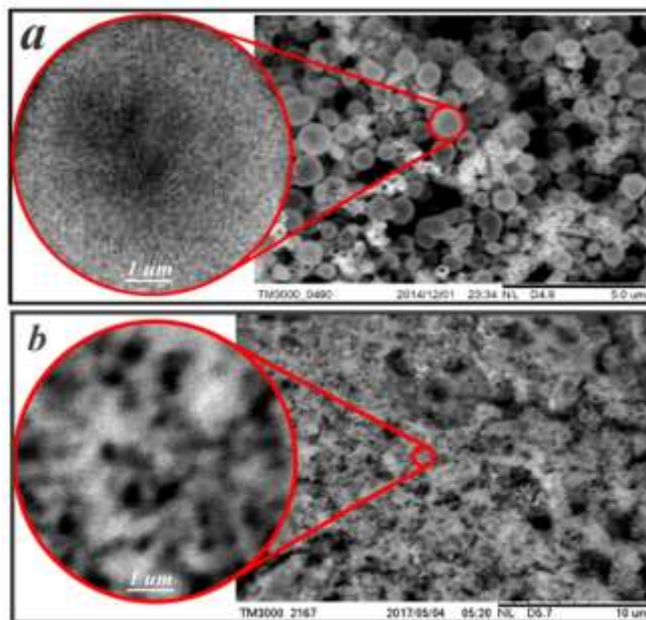


Fig. 2. Micro photos of AgInS_2 (a) and AgIn_5S_8 (b) compounds at 150 °C

Elemental analysis of the content of the obtained sediment was performed to clarify the stoichiometric content of AgInS_2 and AgIn_5S_8 compounds (Launch Trion XL dilution refrigerator – OXFORD device). According to the results, the masses and atomic ratios of silver, indium and sulphide contained in the compound were assigned (Table).

Table
Results of element analysis of AgInS_2 and AgIn_5S_8 compounds

AgInS_2			AgIn_5S_8		
Element	weight%	atom. %	Element	weight%	atom. %
Ag	37,52	24,75	Ag	11,41	7,07
In	39,95	24,74	In	61,09	55,57
S	22,53	50,51	S	27,50	57,36
Sum	100,00		Sum	100,00	

According to the results given in table, it has been found that the nano-rod-shaped stoichiometric structure of obtained sediment is corresponds to the AgInS_2 and AgIn_5S_8 compounds. A certain amount (0,1 – 0,02%) of sulphur is observed in the content of both compounds. This may be explained by the separation of some free sulfur during the hydrolysis of thioacetamide in the weak acidic condition.

REFERENCES

- 1.Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
- 2.Лазарева В.Б., Киш З.З., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е. Сложные халькогениды в системах $A^I - B^{III} - C^{VI}$. Изд. Металлургия, 1993, 230 с.
- 3.Huseynov G.M. The obtained nanoparticles AgInS_2 in $\text{AgNO}_3\text{-In}_2\text{S}_3\text{-C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ systems. / 7th Inter. Conf. Chemistry and Chemical Education «Sviridov readings 2015», BSU, Minsk, Belarus, 2015, p.31.

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СВЕТОВОДЫ СО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ХРОМОМ.

Абрамов А.Н.

Россия, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук.

abramovan84@mail.ru

В рамках работы проведено исследование по формированию кристаллической фазы муллита в сердцевине алюмосиликатных световодов, легированных хромом. Добавка Cr выполняет роль активного центра для получения люминесценции в неохваченном волоконными лазерами диапазоне 600-900 нм. А кристаллическая составляющая сердцевины, образованная после термической обработки, позволит увеличить квантовую эффективность хрома относительно ее величины в стекле.

Исследование проводилось как на образцах волоконных световодов (ВС), так и на образцах заготовок ВС на основе плавленого кварца, легированных хромом и оксидом алюминия, концентрация которого варьируется в пределах от 6,5 мол.% до 29 мол.%. Концентрация хрома оценивается как 10^{-3} - 10^{-2} масс.%.

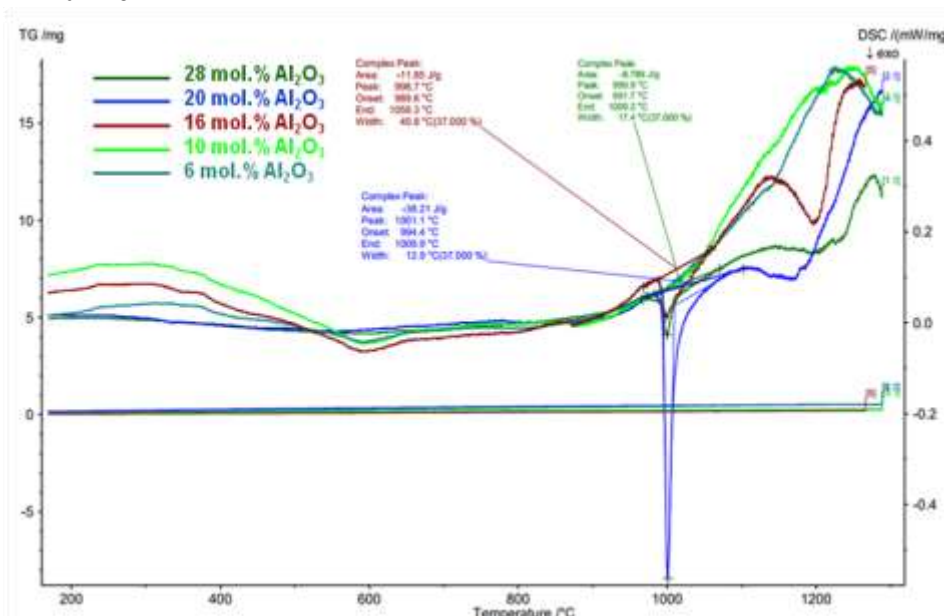


Рис. 1. ДТА кривые стекла сердцевины заготовок волоконных световодов

Для установления параметров термообработки образцов ВС проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) стекла сердцевины заготовок. Температуру стеклования зафиксировать не удалось. Но удалось зарегистрировать экзоэффект при температуре ~ 1000 °C (см.рис.1). Необходимо отметить, что эффект зарегистрирован только в стеклах с концентрацией оксида алюминия больше 16 мол.%. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) подтверждено образование фазы муллита. Показано, что интенсивность пиков фазы муллита увеличивается с ростом концентрации Al_2O_3 в стекле.

Проведена контролируемая кристаллизация фазы муллита в сердцевине ВС. На практике температуры и продолжительность стадий отжига определяются экспериментально. Оптимальным, как правило, считается двухступенчатый режим термообработки. На первой стадии происходит образование зародышей, которые на второй стадии растут до нужного размера. Однако в нашем случае использовалась одностадийная обработка, так как необходимо было получить очень мелкие (наноразмерные) кристаллиты для предотвращения рассеяния на них при прохождении излучения по световоду. В процессе нагрева световодов регистрировались спектры оптического пропускания для контроля изменения оптического поглощения в них. Благодаря этому исследована зависимость изменения спектров поглощения, как от температуры, так и от времени отжига. В первом случае фиксировалось время термообработки и изменение спектров пропускания регистрировалось при различных температурах от 800 °C до 1100 °C. Во втором случае фиксировалась температура и отжиг продолжался до: а) прекращения дальнейшего изменения спектра с течением времени; б) роста "серых" потерь (потери наблюдаемые во всем диапазоне измерений и вероятно вызванные образованием крупных неоднородностей в сердцевине ВС).

В результате исследований установлено, что 1) при малых концентрациях оксида алюминия (<10 мол.%) спектр пропускания (как и спектр поглощения) слабо изменялся с течением времени; 2) при высоких концентрациях оксида алюминия (>20 мол.%) наблюдается быстрый рост "серых" потерь; 3) при температуре термообработки 850 °С -900 °С плавнее изменение спектра и тем самым точнее можно контролировать процесс кристаллизации. В целом, при термообработке происходит отжиг полос иона Cr^{4+} с одновременным увеличением интенсивности полос поглощения иона Cr^{3+} .

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Гурьянову А.Н. и коллегам: Яшкову М.В., Плеховичу А.Д., Афанасьеву Ф.В.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И МИКРОСТРУКТУРА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ С НИКЕЛЕВОЙ СВЯЗКОЙ

Авдеева Ю.А.

Россия, ИХТТ УрО РАН, y-avdeeva@list.ru

Тугоплавкие композиции на основе карбида или нитрида ванадия могут найти применение в виде конструкционных или инструментальных материалов, а также в виде нанокристаллических модификаторов сталей различного назначения при их внепечной обработке.

В настоящей работе приводится описание процессов жидкофазного взаимодействия в условиях высокотемпературного вакуумного спекания нанокристаллических порошков, содержащих карбиды и нитриды ванадия, полученных методом плазмохимического синтеза по схеме плазменной переконденсации [1]. В качестве связующего металла использовался металлический никель.

Жидкофазное взаимодействие изучалось при 1500°С, время спекания в вакууме во всех случаях составляло 40 мин. В качестве модели для описания жидкофазных реакций использовались некоторые физико-химические закономерности механизмов растворения – переосаждения на примерах систем $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ – TiNi , TiN – Ni .

В ходе экспериментов было установлено, что жидкофазное спекание нанокристаллических композиций на основе карбидов ванадия с никелем способствует формированию тугоплавкого каркаса, состоящего из округлых зерен карбидной фазы, перемежающихся металлической связкой. Спекание наноконпозиций VN – Ni позволяет осуществить формирование пространственной сетки нитрида ванадия, пропитанной металлическим никелем. Основной причиной различия тугоплавких каркасов является смачиваемость карбидов и нитридов ванадия расплавом никеля. В случае карбидных соединений ванадия при 1500°С по данным [4] наблюдается полная смачиваемость, а для нитрида ванадия сведения практически отсутствуют. Исходя из аналогии нитрида ванадия с нитридом титана, можно предположить, что угол смачивания нитрида ванадия расплавом никеля больше 90°.

Литература

1. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Российские нанотехнологии. 2009. № 1 – 2. с. 27 – 39.
2. Аскарова Л. Х., Григоров И. Г., Зайнулин Ю. Г. Жидкофазное взаимодействие в системе $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ – TiNi – Ti . // Металлы, 1998, №2, с. 20–24.
3. Ермаков А. Н., Мишарина И. В., Ермакова О. Н., Жилев В. А., Зайнулин Ю. Г., Малашин С. И., Добринский Э. К. Особенности фазообразования в системе TiN – Ni после плазмохимической обработки никелида титана и спекания полученной композиции. // Материаловедение, 2011, №3, с.34.
4. Косолапова Т.Я. (ред). Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочное издание. М.: Металлургия. 1986. 928 с.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Ермакову А.Н, ведущему научному сотруднику ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, к.т.н. Добринскому Э.К., а также сотрудникам лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН, оказывающим содействие в выполнении научной работы в лице н.с. Лужковой И.В. и г.н.с., д.х.н. Зайнулина Ю.Г.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОСИНТЕЗА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

Алексеева Т.И.

Сибирский государственный индустриальный университет, Россия, kafcmet@sibsiu.ru

Цели, задачи, методика моделирования

Термодинамическое моделирование процессов синтеза проведено с целью прогнозирования оптимальных параметров получения карбида циркония (соотношения компонентов и температуры), определения равновесных показателей процесса (степени превращения сырья в карбид, составов газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы карбидообразования газозаменных реакций, обеспечивающих в условиях плазменных технологий эффективную переработку дисперсного сырья.

Объектами термодинамического моделирования являлись системы C–H–N, Zr–C–H–N и Zr–O–C–H–N, что обусловлено возможностью использования в качестве цирконийсодержащего сырья циркония и его диоксида, углеводородного сырья – метана, плазмообразующего газа – азота. Термодинамическая оценка возможности реализации процессов карбидообразования в системах Zr–C–H–N и Zr–O–C–H–N проведена впервые.

Ранее «константный» метод неоднократно успешно применялся научной школой профессора Галевского Г.В. для термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий в сложных карбидо- и боридообразующих системах Si–O–C–H–N, Si–C–H–N, Cr–O–C–B–H–N, Cr–B–H–N и др., в связи с чем выбран в качестве основного для термодинамического исследования карбидообразующих систем при получении карбида циркония в условиях плазменного потока.

Температурная зависимость составов продуктов взаимодействия для исследуемых систем рассчитывалась с использованием программы компьютерного моделирования «PLASMA», дополненной в развитии встроенной базой данных, необходимых для анализа процессов получения кислород-бор-азот-углеродсодержащих соединений тугоплавких металлов. Рассматривалась область температур 2000-6000K при постоянном общем давлении в системе, равном 0,1МПа. В качестве исходных использовались константы равновесия реакций образования соединений из элементов, заимствованные из публикаций и справочников [1-5], в частности для ZrC-из [2], ZrN – из [3].

Соотношения компонентов газовой и конденсированной фаз, учитываемых в расчетах, представлены в таблице. Соотношения исходных компонентов задавались в соответствии со стехиометрией реакций образования целевых продуктов и параметрами технологического оборудования (расход плазмообразующего газа).

Таблица – Заданные соотношения компонентов исследуемых систем

Соотношение компонентов, моль	Примечание
C:H:N=0,75:3:20	По стехиометрии для реакции $\text{CH}_4=\text{C}+2\text{H}_2$ (1)
C:H:N=0,75:6:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (1)
Zr:C:H:N = 0,25:0,25:1:20	По стехиометрии по реакции $\text{Zr} + \text{CH}_4=\text{ZrC} + 2\text{H}_2$ (2)
Zr:C:H:N = 0,25:0,375:1,5:20	150%-ное количество углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (2)
ZrO:C:H:N=0,25:0,50:0,75:3:20	По стехиометрии для реакции $\text{ZrO}_2 + 3\text{CH}_4 = \text{ZrC} + 2\text{CO} + 6\text{H}_2$ (3)
Zr:O:C:H:N=0,25:0,50:0,20:0,75:20	75%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (3)
Zr:O:C:H:N = 0,25:0,50:0,375:1,5:20	50 %-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (3)
Zr:O:C:H:N = 0,25:0,50:0,47:1,88:20	37,5%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (3)
Zr:O:C:H:N = 0,25:0,50:0,56:2,25:20	25%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (3)
Zr:O:C:H:N = 0,25:0,50:0,66:2,63:20	12,5%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (3)

Результаты термодинамических расчетов системы Zr – C – H – N приведены на рисунке 1. В этой системе образование ZrC возможно по реакции



100%-ный выход ZrC достигается при стехиометрическом соотношении компонентов Zr:C в интервале температур 2300 – 4000K. При избытке карбидизатора (соотношение Zr:C=0,25:0,375) в условиях равновесия продуктом синтеза является карбид-углеродная композиция, содержащая 2,8%

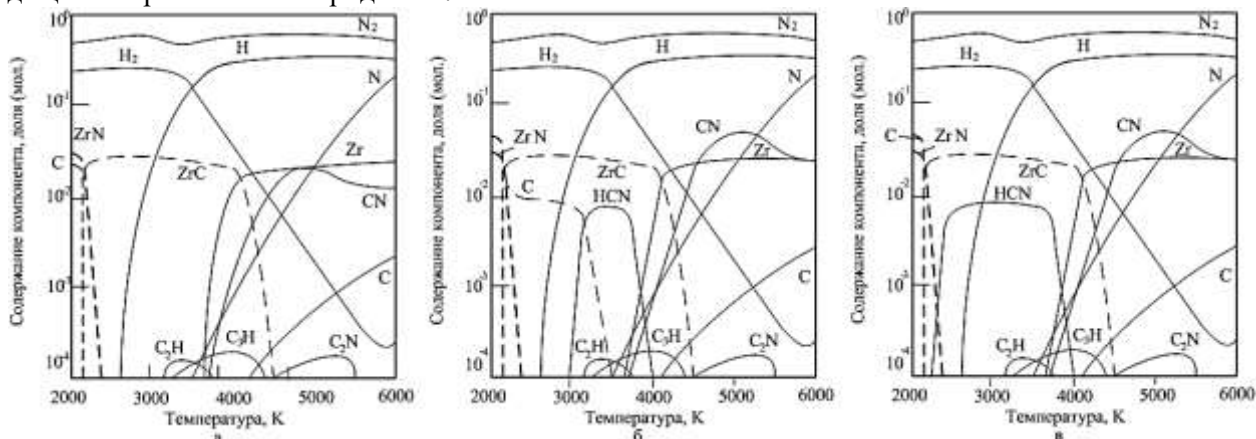
свободного углерода. В условиях квазиравновесия при избытке карбидизатора циановодород устойчив в области температур 2300 – 3800К, что делает возможным получение карбида, не загрязненного пиролитическим углеродом. При температуре ниже 2300К термодинамически возможным становится взаимодействие карбида с азотом по реакции



Результаты термодинамических расчетов системы $\text{Zr} - \text{C} - \text{O} - \text{H} - \text{N}$ приведены на рисунке 2. При изменении соотношения $\text{Zr}:\text{O}:\text{C}$ от 0,25:0,50:0,19 до 0,25:0,50:0,75 степень превращения циркония в карбид изменяется от 0,25 до 1. Карбид циркония устойчив в интервале температур 2300 – 4000К. Образование ZrC возможно по реакциям (4) – до 98,5% и (6) – до 1,5%

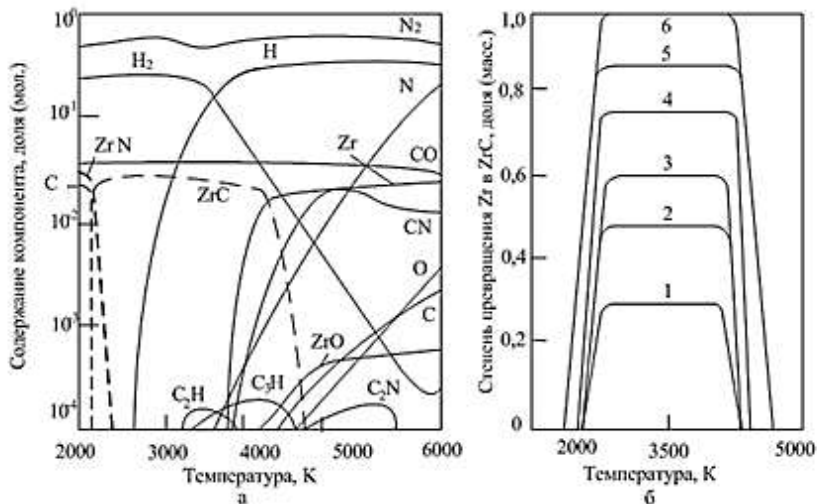


При температуре ниже 2300К термодинамически возможной становится реакция (5), приводящая к образованию нитрида ZrN .



а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $\text{Zr}:\text{C}:\text{H}:\text{N}=0,25:0,25:1:20$; б) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $\text{Zr}:\text{C}:\text{H}:\text{N}=0,25:0,375:1,5:20$; в) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $\text{Zr}:\text{C}:\text{H}:\text{N}=0,25:0,375:1:20$

Рисунок 1 – Результаты термодинамических расчетов системы $\text{Zr}-\text{C}-\text{H}-\text{N}$



а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $\text{Zr}:\text{C}:\text{O}:\text{H}:\text{N}=0,25:0,75:0,50:3:20$; б) зависимость степени превращения Zr в ZrC от соотношения $\text{Zr}:\text{C}=0,25:0,20$ (1); $0,25:0,375$ (2); $0,25:0,47$ (3); $0,25:0,56$ (4); $0,25:0,66$ (5); $0,25:0,75$ (6)

Рисунок 2 – Результаты термодинамических расчетов системы $\text{Zr}-\text{C}-\text{O}-\text{H}-\text{N}$

Список литературы

1. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов и их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов/ К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. - М.: Металлургия, 1965. – 126 с.
2. Barin J. Thermochemical properties of Inorganic Substances/J. Barin, O. Knacke – N – Y.: Academicpress, 1973. – 647 p.
3. JANAF Thermochemical tables. – Wash.Gov.print. off, 1966 – 1975.
4. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник: в 3 т. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1971 – 1973 гг.

СИНТЕЗ ФОСФОРОГЕРМАНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И СВЕТОВОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ, МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ (MCVD).

Афанасьев Ф. В.

Россия, ИХВВ РАН, fedor-afanasev1988@yandex.ru

Стекла, легированные висмутом, привлекают к себе огромное внимание как возможная основа для широкополосных оптических усилителей в системах волоконной связи. Среди всех возможных вариантов составов стекол, легированных висмутом, фосфоргерманосиликатные стекла обладают рядом преимуществ, а именно: более низкими оптическими потерями в диапазоне 1-1.3 мкм, наличием люминесценции с центром на 1.3 мкм, а также широкополосным усилением по сравнению с другими стеклами.

Цель данной работы заключается в разработке полностью газофазной методики получения фосфоргерманосиликатных стекол и световодов на их основе, легированных висмутом, и исследование оптических потерь в световодах в зависимости от концентрации висмута.

Образцы высокочистых стекол системы $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, легированных висмутом, были получены по стандартной MCVD технологии. В качестве изменяемого параметра при получении заготовок была выбрана относительная концентрация BiBr_3 (ОСЧ) в исходной парогазовой смеси. Подача висмута в сердцевину контролировалась потоком инертного газа (аргона, СВЧ) через термостатируемую ампулу, содержащую трибромид висмута.

После перетяжки и жакетирования, проводимых для корректировки отсечки, из всех изготовленных преформ были вытянуты световоды с диаметром кварцевой оболочки 125 мкм. Расчётная отсечка второй моды подгонялась в область 0,95-1 мкм. Диаметр защитной полимерной оболочки, выполненной из полимера типа СИЭЛ, покрытого лаком ФВ-2 составлял 220-250 мкм.

Во всех изготовленных световодах проводились измерения оптических потерь. Потери в волокне определялись методом «cut-back». Спектры поглощения световодов, вытянутых из соответствующих заготовок, были измерены в диапазоне длин волн 800-1700 нм, представлены на рисунке 1.

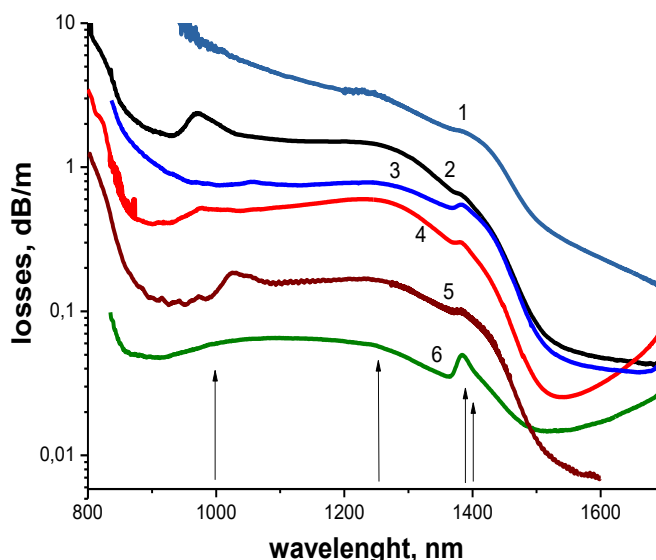


Рисунок 1. Спектры поглощения световодов (цифры над кривыми указывают номер образца).

Концентрация висмута в образцах стекол (заготовок) была определена методом АЭС-ИСП. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты АЭС-ИСП анализа образцов стекол.

Fiber	$C_{\text{Bi}} \times 1000, \text{mol.}\%$

1	84±4
2	58±3
3	36±2
4	31,5±1,6
5	4,4±0,2
6	2,50±0,13

Нетрудно заметить, что спектры имеют явное подобие и следующие отличительные особенности: ярко выраженный узкий пик на 1390 нм, соответствующий поглощению ОН-групп в кварцевом стекле, слабый пик на 1250 нм, соответствующий активным висмутовым центрам (Р-ВАЦ), ассоциированных с фосфором в силикатной матрице, слабый пик в районе 1400 нм, соответствующий поглощению ВАЦ, ассоциированных с кремнием (Si-ВАЦ). Острые пики в области 950-1000 нм (в некоторых световодах) соответствуют отсечке второй моды. Видно, что при росте концентрации ВАЦ пики становятся менее выраженными.

Разработана полностью газофазная методика получения стёкол системы $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ и световодов на их основе, легированных висмутом, изготовленных по MCVD технологии, используя в качестве прекурсора трибромид висмута. Получена серия одномодовых световодов с различной концентрацией висмута (0,0025-0,085 мол.%). В спектрах оптических потерь идентифицированы полосы поглощения, принадлежащие ВАЦ, ассоциированных с фосфором (1250 нм), с кремнием (1400 нм). Результаты указывают на то, что увеличение концентрации висмута в сердцевине световодов приводит быстрому росту оптических потерь во всём диапазоне длин волн 800-1700 нм.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность сотрудникам ЛТВС ИХВВ РАН Гурьянову А. Н., Хопину В. Ф., Абрамову А. Н. и Вечканову Н. Н. за ценные консультации и помощь в проведении эксперимента.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ОЧИСТКЕ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ РЭЛЕЕВСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Белозеров Ю.С.

Россия, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, Нижний Новгород, e-mail: belozеров@ihps.nnov.ru

Изотопы железа, содержащиеся в природном железе находят применение в следующих сферах[1]: ^{54}Fe применяется для получения изотопов ^{55}Fe и ^{55}Co , использующихся в медицине, в качестве детекторов нейтронов, а также как эталон во вторичной ионной масс-спектрометрии; ^{56}Fe используется в мёссбауэровской спектроскопии, в качестве эталона во вторичной ионной масс-спектрометрии, для получения изотопа ^{55}Co для использования в медицине; ^{57}Fe : В исследованиях методами мёссбауэровской спектроскопии, ЭПР, ДЭПР, ЯМР; ^{58}Fe : для получения сверхтяжёлых ядер, в медицине.

Пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, используемый для получения железа особой чистоты, представляет собой жёлто-оранжевую жидкость с температурой кипения и плавления 103°C и -20°C соответственно [2]. Благодаря столь низким температурам плавления и кипения пентакарбонил железа является подходящим соединением как для разделения изотопов железа, так и для его очистки от примесей.

Основные методы очистки пентакарбонила железа от примесей – дистилляция и ректификация при пониженном давлении или в атмосфере инертного газа.

В литературе практически отсутствуют сведения о поведении примесей в процессе очистки, детальное изложение методик, используемых для дистилляционной очистки и определения примесей в $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Целью данной работы является исследование поведения примесей при очистке пентакарбонила железа методом простой перегонки.

Исходный пентакарбонил железа, производства ООО «Синтез-ПКЖ» г. Дзержинск, полученный в соответствии с ТУ 2436-051-05807977-99, содержал не менее 93% основного вещества. Для очистки от легколетучих примесей оксидов углерода CO и CO₂, было проведено вакуумирование охлажденного до температуры -5°C $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Исходный и очищенный вакуумированием

пентакарбонил железа был проанализирован методом хромато-масс-спектрометрии. В результате вакуумирования пентакарбонила железа содержание оксидов углерода в нем снижено на порядок, углеводородов C₃-C₉ - на 1-2 порядка.

Для проведения фракционной разгонки был изготовлен аппарат из кварцевого стекла. Для отбора фракций использовали ампулы из молибденового стекла, снабженные бессмазочными кранами с фторопластовыми штоками и хроматографическими дозаторами для отбора проб для анализа. В куб предварительно вакуумированной установки для дистилляции был загружен пентакарбонил железа, очищенный вакуумированием. Куб установки поместили в термостат, в котором была установлена температура 65⁰С. Давление в системе измеряли при помощи мановакуумметра. Пары пентакарбонила железа конденсировались в холодильнике, охлаждаемом водопроводной водой. При температуре 65⁰С и давлении 60 мм.рт.ст. средняя скорость перегонки составила 0,021 кг/(м²·с). Последнюю фракцию составил кубовый остаток, представляющий собой жидкость черного цвета вследствие накопления в нем продуктов терморазложения как Fe(CO)₅, так и примесных веществ. Убыль массы жидкого Fe(CO)₅ вследствие разложения составила 16%.

В результате простой перегонки содержание углеводородов C₃-C₇ было понижено на 1-2 порядка, октана – в 2 раза, примеси Ni – на 2 порядка, Cr – на порядок, Cd – на полпорядка. Целевым очищенным продуктом являются средние фракции пентакарбонила железа. Масса очищенного карбонила железа составила 50,580 г (64 % от исходной массы).

Были оценены значения эффективного коэффициента разделения при скорости перегонки 0,021 кг/(м²·с) для труднолетучих примесей Cd, Co, Cr, Mo, W с использованием формулы Рэлея, для легколетучих примесей В, Ti - следующего выражения:

$$x_{d1} = x_0 \cdot \frac{1 - \left(\frac{N}{N_0} \right)^\alpha}{1 - \frac{N}{N_0}} \quad (1)$$

где x_{d1} – доля примеси в первой отогнанной фракции, x₀ – доля примеси в исходном пентакарбониле железа, N₀ – исходное количество пентакарбонила (загрузка), N – количество пентакарбонила в кубе после отгонки первой фракции, α – коэффициент разделения.

Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1.
Значения α_{эфф} для ряда примесей в Fe(CO)₅.

Примесь	Cd	Co	Cr	Mo	W	В	Ti
α _{эфф}	2,68	>1,31	1,54	>14,11	>1,96	>95,36	>3,79

Автор выражает благодарность д.х.н. Буланову А.Д., к.х.н. Потапову А.М., к.х.н. Созину А.Ю., к.х.н. Черновой О.Ю., асп. Стешину М.О.

Литература:

1. Изотопы. // ред. В.Ю. Баранов. – Москва: Физматлит. 2005. т. 2, с. 705-707.
2. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др.. — М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. 671 с.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПЛЕНКЕ SiO_x, СИНТЕЗИРОВАННОЙ ПРИ ТРАВЛЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Березнер А.Д.

Россия, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, qwert1009@mail.ru

Исследование химических процессов, приводящих к синтезу новых материалов и их модификаций, представляет интерес для материаловедения, инженерии и прикладных исследований. В свою очередь, наличие сведений о химической природе вещества позволяет управлять свойствами полученных материалов. Обработка металлов и сплавов различными химическими реактивами является неотъемлемой частью металлографических исследований. При этом химическое травление может привести к добавлению новых или перераспределению исходных продуктов реакции. В результате протекания таких процессов образуются новые соединения, изначально не содержащиеся в структуре химически обработанного образца. Этот подход позволяет увеличить количество

технологий получения некоторых материалов, находящихся применение в различных областях науки и техники.

В работе установлено, что при полном химическом вытравливании некоторых многокомпонентных аморфных металлических сплавов, содержащих кремний, образуются жаропрочные прозрачные пленки, имеющие размеры, сопоставимые с величиной исходного образца ($80 \times 5 \times 0,02$ мм). Внешний вид поверхности имеет сходство с рельефом пленки на основе диоксида кремния (Рис. 1 а) [1]. Накопление заряда на образцах, находящихся в колонне электронного микроскопа, косвенно указывает на присутствие диэлектрических свойств у полученного материала. Установлено, что отжиг пленки до температуры 1273 К приводит к ее кристаллизации и вероятному переходу в соединение β -SiO₂, это отображается на рентгенограмме дифракционным пиком при значении угла $2\theta = 22,5^\circ$ (Рис. 1 б).

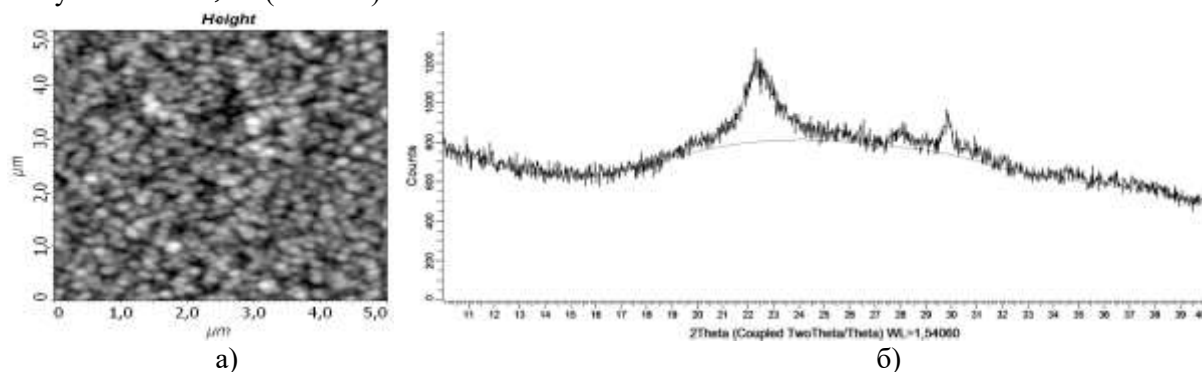


Рис.1. Изображение поверхности пленки (а) и рентгенограмма отожженной пленки (б)

Результаты элементного анализа позволяют сделать заключение о том, что синтезированные образцы являются пленками оксида кремния. Предложен возможный механизм образования исследуемой пленки в ходе реакции химического травления. В процессе химической обработки на поверхности аморфных образцов протекает окислительная реакция кремния, завершающаяся по мере полного удаления остальных компонентов сплава. В результате реакции образуется устойчивое соединение SiO_x, имеющее в макро масштабе вид исходной основы – ленты аморфного сплава.

Литература

[1] А.В. Баженов, А.В. Горбунов, К.А. Алдушин, В.М. Масалов, Г.А. Емельченко. Оптические свойства тонких пленок из плотноупакованных SiO₂-сфер.// ФТТ. 44. Вып. 6. 2002. С. 1026-1031

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному руководителю Федорову Виктору Александровичу, а также научному консультанту Фурсовой Татьяне Николаевне (ИФТТ РАН, г.Черноголовка, РФ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-01-04553-а «Динамика пластической деформации и разрушения сильно неравновесных структур в условиях усталостного нагружения и внешних энергетических воздействий»)

УСТОЙЧИВОСТЬ ЛИТИЙПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ NASICON В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Бочарова И..

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им.И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, zorenko_2000@mail.ru

В настоящее время водные литий-воздушные аккумуляторы вызывают большой интерес в качестве источников тока из-за их высоких энергетических характеристик. Твердые электролиты в качестве защитного слоя литиевого электрода в водных литий-воздушных аккумуляторах должны быть стабильными в водных растворах. Одним из известных твердых электролитов для использования в твердотельных электрохимических устройствах является германофосфат лития-алюминия $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [1].

Цель данной работы заключалась в синтезе литийпроводящего твердого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON и исследовании его устойчивости в водных растворах.

В качестве исходных веществ для синтеза $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) из жидкофазного прекурсора мы использовали доступные реактивы: $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ч.д.а, GeO_2 гексагональной модификации (ОСТ 48-21-72). Чтобы исключить применение алколюатов германия, в качестве водорастворимого германийсодержащего компонента готовили комплексы Ge с карбоновыми кислотами. Как известно, GeO_2 растворяется в концентрированном растворе щавелевой или лимонной кислоты с образованием комплексов следующих составов: $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $\text{H}_5[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]$ [2]. Мы остановили свой выбор на комплексе Ge(IV) со щавелевой кислотой, поскольку полное разложение оксалатов происходило при невысокой температуре [3].

Фазовый состав образцов изучали методом РФА с использованием дифрактометра ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Химический состав определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000. Ионную проводимость измеряли методом спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне частот $10\text{--}1 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 100 мВ. Измерения проводили импедансметром Elins Z-2000 в экранированной ячейке зажимной конструкции. Образцы для измерения проводимости готовили в виде прессованных таблеток, на торцы которых после спекания при температуре 900°C в течение 5 ч наносили графитовые электроды. Значение ионной проводимости синтезированного LAGP при 20°C составило $4 \cdot 10^{-4}$ См/см.

Была изучена устойчивость LAGP в воде и в насыщенных водных растворах нитрата и гидроксида лития при 20°C . Спрессованные таблетки плотностью 80-83% погружали в растворы H_2O , LiNO_3 и LiOH , выдерживали в течение 7 суток, затем их промывали и высушивали при 200°C . Изменения массы, формы, механической прочности и внешнего вида таблеток LAGP не было замечено в результате проведенных опытов. Фазовый состав твердого электролита также не изменился, поскольку на дифрактограммах не было обнаружено примесных фаз.

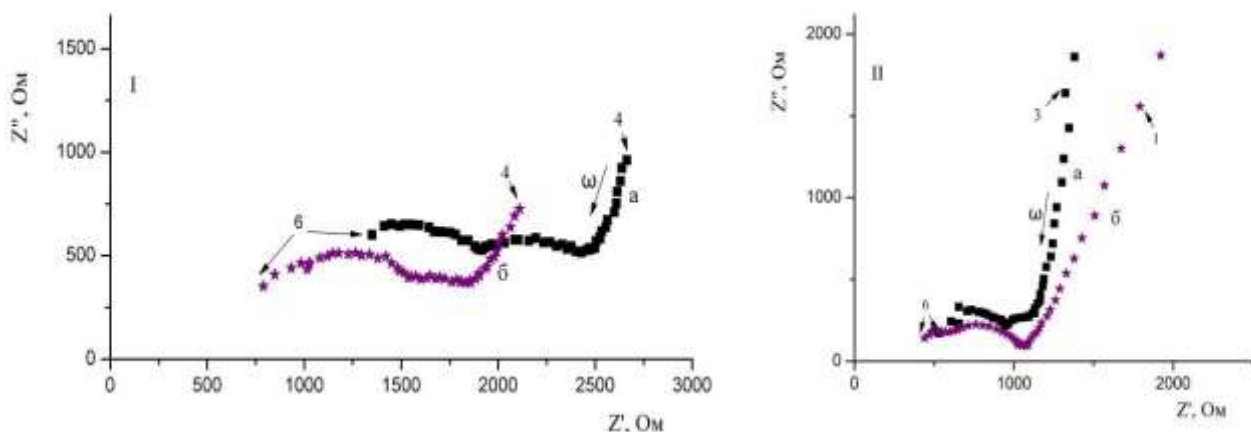


Рис.1. Годограф импеданса LAGP до (а) и после выдержки (б) в H_2O (I) и насыщенном растворе LiNO_3 (II). Цифрами обозначен показатель степени частоты (Гц).

Устойчивость LAGP в растворах определяли по методике, основанной на измерении сопротивления ячейки из исследуемого электролита с блокирующими графитовыми электродами до и после выдержки в H_2O и растворах LiNO_3 и LiOH в течение 7 суток. Общий вид годографов импеданса приведен на рис. 1. Годографы импеданса в ячейке с графитовыми электродами исходного LAGP и после выдержки его в растворах были практически идентичны друг другу. Поскольку существенного изменения сопротивления не происходило, можно сделать заключение, что LAGP является устойчивым в воде и в водных растворах нитрата и гидроксида лития и может быть использован в качестве твердого электролита в водных литий-воздушных аккумуляторах [4].

Автор выражает благодарность к.т.н. старшему научному сотруднику Куншиной Г.Б. за помощь в проведении исследовательской работы и обсуждении результатов.

Список используемой литературы

1. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I. et al. Protected anodes for lithium-air batteries // Solid State Ionics. 2011. V.184. P. 62-64.
2. Журавлев В.Д., Виноградова-Жаброва А.С., Бамбуров В.Г. Комплексонатный синтез германатов // Докл. Академии наук. 2008. Т.422. №2. С. 197-201.

3. Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Иваненко В.И. Получение твердого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ с высокой ионной проводимостью // Перспективные материалы. 2016. №12. С.16-24.

4. Kazazi M., Illbeigi M., Fazlali A., Mohammadi A.H. Preparation, Characterization and Stability of Li-ion Conducting $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Glass-Ceramic with NASICON-Type Structure // Adv. Ceram. Progress. 2016. V.2, No. 1. P. 38-43.

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА БЕТА И МАГНЕТИТА

Бразовская Е. Ю.

Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН Brazovskaya.ics@gmail.com

Целью данной работы является синтез магнитных наноцеолитов с иерархической пористостью на основе цеолита Beta и наночастиц магнетита (Fe_3O_4) в гидротермальных условиях с целью исследования их физико-химических характеристик и возможного применения.

Магнитные наноконкомпозиты на основе алюмосиликатной матрицы благодаря своей структуре обладают уникальными физическими и химическими свойствами и могут применяться в самых разных областях: в органическом катализе, в экологии для сорбции тяжелых металлов и в медицине для создания магнитоуправляемых носителей лекарственных препаратов. Алюмосиликатная матрица предотвращает агрегацию магнитных наночастиц, придает наноконкомпозиту высокую сорбционную емкость, а также является биосовместимой и нетоксичной для организма.

Получение магнитных композитов обычно проводят путем пропитки матриц водными растворами солей железа с последующим осаждением щелочью. Недостатком полученных материалов данным методом является уменьшение сорбционной емкости из-за магнитных частиц, забивающих пористое пространство, а также ненадежный способ закрепления магнетита на поверхности носителя. Предлагаемый способ синтеза магнитного наноконкомпозита позволяет решить данную проблему, получив материал с открытой пористостью благодаря тому, что основная часть магнетита находится внутри цеолитного каркаса и представляет из себя магнитное ядро.

Синтез магнитного наноконкомпозита проводили в гидротермальных условиях в стальных автоклавах с тефлоновым вкладышем. Готовый магнетит, синтезированный методом химического соосаждения добавляли в алюмосиликатный гель перед стадией кристаллизации цеолита.

Особенностью настоящей работы является то, что магнетит предварительно покрывали полимерной оболочкой. Дело в том, что измерение дзета потенциала используемых в исследовании материалов показало, что как цеолит, так и магнетит имеют отрицательные заряды поверхности. Полимерная оболочка меняет заряд поверхности магнетита на положительный. За счет сил притяжения, рост отрицательно заряженного цеолита происходит вокруг положительно заряженного магнетита. В результате были получены магнитные наноконкомпозиты (рис.1,2). Варьирование условий синтеза позволяет изменять структурные характеристики композитов, такие как размер и пористость.

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа, химического анализа, сканирующей электронной микроскопии, была измерена удельная поверхность и пористость методом низкотемпературной адсорбции азота, магнитные свойства, а также измерена сорбционная емкость наноконкомпозитов.

Разработана воспроизводимая методика синтеза магнитных цеолитов на основе цеолита Beta и магнетита. Был получен ряд образцов с различным содержанием Fe_3O_4 и выбран оптимальный состав.

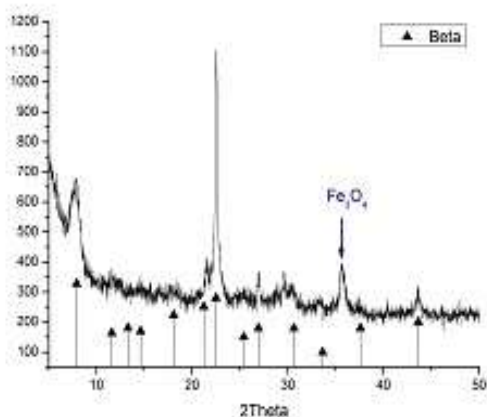


Рисунок 1. Рентгенофазовый анализ Beta- Fe_3O_4

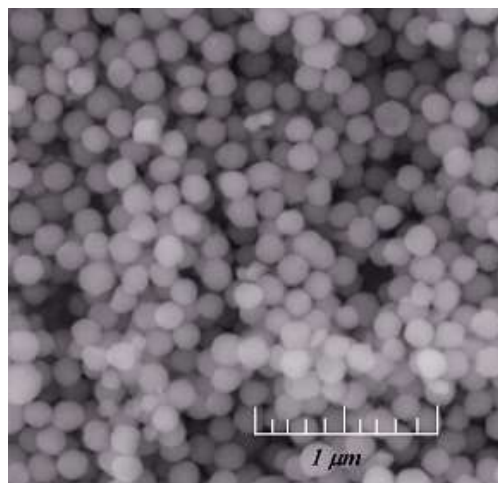


Рисунок 2. Сканирующая электронная микроскопия Beta- Fe_3O_4

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТВЁРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12\pm\Delta}$

Брюзгина А.В.

Российская Федерация, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, anna.brjuzgina@urfu.ru

Ферриты редкоземельных и щелочноземельных металлов и твёрдые растворы на их основе в настоящее время вызывают повышенный интерес, благодаря уникальным физико-химическим свойствам.

Перспектива использования данных соединений в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов и катализаторов дожигания выхлопных газов, ставит задачи по оптимизации условий их синтеза и комплексному изучению свойств.

Настоящая работа посвящена оптимизации условий синтеза и изучению кристаллической структуры перовскитов на основе $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12\pm\delta}$ при 873-1473 К на воздухе.

Синтез образцов для исследования был проведен по керамической технологии и раствором методом с использованием глицерина в качестве органического прекурсора.

Для синтеза использовали оксиды Y_2O_3 (ИтО-В), Fe_2O_3 (ос.ч.) и CoO (ч.д.а.), карбонат бария BaCO_3 (ос.ч.), металлические кобальт и железо, полученные восстановлением из соответствующих оксидов при 600 и 750° С, соответственно, в токе водорода.

По стандартной керамической технологии смесь исходных веществ с определенным соотношением компонентов тщательно перетирали и подвергали ступенчатой термообработке. Заключительный отжиг проводили в течение 120 часов при 1373 К на воздухе с промежуточными перетираниями.

При синтезе через прекурсоры исходные компоненты растворяли в азотной кислоте при нагревании. Далее к раствору добавляли эквимолярное количество глицерина и раствор выпаривали. Полученный сухой остаток медленно нагревали в интервале температур 873 – 1473 К. Дальнейший отжиг проводили при температуре 1373 К в течение 60 часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100°/час, или закалкой на комнатную температуру со скоростью 500°/мин, в зависимости от поставленных задач.

Для определения фазового состава образцы анализировали методом рентгеновской порошковой дифракции, с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Съёмку проводили в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ со скоростью от 1.0 до 0.02 градуса в минуту с выдержкой в точке от 1 до 10 секунд.

Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета “fpeak”.

Параметры элементарных ячеек однофазных оксидов были рассчитаны в программе “Celref 3” и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof 2017”.

Для определения области гомогенности твердого раствора $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13\pm\delta}$ были приготовлены образцы в интервале составов $1.2 \leq x \leq 3.2$ с шагом 0.05.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что однофазные сложные оксиды состава $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13\pm\delta}$ образуются в интервале $1.65 \leq x \leq 2.25$ при закалке на комнатную температуру с 1373 К на воздухе.

Однофазный образец состава $Y_2Ba_3Fe_5O_{12\pm\delta}$ в данных условиях получен не был.

Дифрактограммы однофазных твердых растворов $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13\pm\delta}$ с $1.65 \leq x \leq 2.25$ хорошо описываются тетрагональной ячейкой (пр. гр. $P4/mmm$).

Для всех однофазных образцов были рассчитаны структурные параметры.

Показано, что увеличение содержания кобальта в $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13\pm\delta}$ приводит к незначительному уменьшению параметров и объема ячеек, что можно объяснить размерным эффектом.

Выражаю благодарность своим научным руководителям д.х.н., профессору Черепанову В.А. и к.х.н., ассистенту-исследователю Урусовой А.С.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ И НИТРИДОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ R_2T_{17} , R – SM, ER; T - FE, AL

Веселова С.В.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
sv_veselova@mail.ru

На протяжении нескольких десятилетий остаются актуальными поиски перспективных магнитотвердых материалов для изготовления из них постоянных магнитов. Такие материалы должны обладать одноосной магнитокристаллической анизотропией (МА), высокими значениями температуры Кюри, коэрцитивной силы (H_c), остаточной индукции (B_r), максимальной удельной магнитной энергии (ω_{max}). Большие значения МА необходимы для достижения высоких значений коэрцитивной силы, а высокая температура Кюри сплавов обеспечивает возможность их применения в широком температурном диапазоне. Железообогащенные бинарные соединения R_2Fe_{17} характеризуются низкими значениями температур Кюри и имеют плоскостную анизотропию, что, безусловно, является их существенными недостатками, ограничивающими применение в качестве постоянных магнитов. Тем не менее, было установлено [1,2], направление легкого намагничивания сплавов $Sm_2Fe_{17-x}M_x$ ($M = Ga, Al$) может быть модифицировано введением немагнитных атомов М. Вследствие чего наблюдается возрастание обменных взаимодействий Fe-Fe, соответствующее увеличению вклада МА подрешетки редкой земли в общей анизотропии. $Sm_2Fe_{17}(C, N)_x$ являются перспективными магнитотвердыми материалами благодаря легким атомам внедрения, кардинально меняющих магнитные свойства исходных соединений [3]. Таким образом, замещая атомы железа в сплавах типа $Sm_2Fe_{17-x}T_x$, а также гидрируя и азотируя подобные материалы, можно ожидать трансформацию электронной структуры соединений по сравнению с Sm_2Fe_{17} . Цель работы - синтез сплавов Sm-(Fe, Al) и (Sm, Er)-Fe, проведение реакций взаимодействия образцов с водородом и азотом, а также изучение магнитных свойств исходных материалов, гидридов и нитридов на их основе.

Исходные образцы были получены методом высокочастотной индукционной плавки в атмосфере аргона, давление которого в рабочей камере после вакуумного обезгаживания (до остаточного давления около 10^{-8} атм) составляло 1,5 атм. Для компенсации «угара» общая навеска самария бралась с избытком в количестве 7 масс. % из-за легколетучести этого элемента при высокой температуре. В качестве первичных компонентов, используемых при сплавлении шихты, брались металлы высокой степени чистоты: Sm – 99,95 %, Fe, Al – 99,99 %, Er – 99,97 %. Химический (элементный) состав лигатур и сплавов проводился с помощью волнодисперсионного рентгеноспектрального флуоресцентного спектрометра Rigaku ZSX Primus II. Литые образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при 1000 °С при выдержке 30 и 72-96 часов для сплавов Sm-Fe-Al и (Sm,Er)-Fe соответственно. Полученные образцы

исследовались на сканирующем электронном микроскопе «LEO EVO–50 XVP» («Karl Zeiss») с приставкой для энергодисперсионного анализа «INCA energy 450» («Oxford Instruments») при ускоряющем напряжении 15 кВ. Фазовый состав образцов, а также продуктов их гидрирования и азотирования определялся методом рентгенофазового анализа порошка на дифрактометре типа «ДРОН-4-07» в CoK α -излучении. Расчет структурных параметров осуществлялся по методу Ритвельда с использованием программы «RIETAN-2000».

РФА показал, что все исходные сплавы не являются полностью однофазными, объемная доля фазы альфа-железа варьирует от 2,5 до 7 масс. %. Установлено, синтезированные соединения кристаллизуются в структурном типе Th_2Zn_{17} (пр. гр. $R\bar{3}m$). В случае Sm-Fe-Al сплавов отмечается линейная зависимость увеличения значений параметров и объемов элементарной ячейки от концентрации алюминия. Напротив, в системе (Sm,Er)-Fe по причине лантаноидного сжатия периоды решетки уменьшаются.

Для всех исходных материалов внедрение атомов H и N приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки без изменения структурного типа. Взаимодействие измельченных сплавов с водородом и азотом осуществлялось на экспериментальных установках для синтеза гидридов/нитридов при давлении до 40–50 атм. Указанные процессы не протекают при комнатной температуре; начало реакции гидрирования отмечается при температуре около 180°C, а азотирования – ~350°C. Вследствие низкой диффузионной способности азота для образования развитой поверхности исходного сплава перед непосредственным азотированием применялось гидридное диспергирование (предварительное гидрирование-дегидрирование образца). Уравнение реакций в общем виде, согласно которому проходило взаимодействие псевдобинарного образца типа 2:17 с водородом и азотом: $R_2T_{17} + x/2 \cdot H(N)_2 \rightarrow R_2T_{17}H(N)_{x(y)}$, где R – Sm, Er; T – Fe, Al; x и y – количество поглощенных атомов водорода и азота, приходящихся на формульную единицу образца. Максимальное значение $H/Sm_2Fe_{17-x}Al_x$ составило 2,5 атома на формульную единицу) и азота ($H/ИМС_{max} = 2,6$). Содержание азота и водорода рассчитывалось по уравнению Ван-дер-Ваальса. Механохимическая обработка нитридов проводилась с использованием планетарной монмельницы «Pulverisette 6» (Fritsch GmbH) с целью выявления влияния уменьшения размера частиц материала на магнитные характеристики.

Петли гистерезиса сплавов, гидридов, нитридов и измельченных порошков нитридов были получены в полях 2 Тл при комнатной температуре на установке для измерения физических величин PPMS=Physical Property Measurement System (Ever Cool II, Quantum Design), по которым определялись следующие магнитные характеристики: удельная намагниченность насыщения (σ_s), удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила по намагниченности (H_{cj}).

Список литературы:

1. Cheng Z., Cheng Z., Liang B., Zhang J., Wang F., Zhang S., Gong H. The change in magnetic anisotropy in $R_2Fe_{17-x}Al_x$ compounds (R = Sm or Tb). // J. Phys.: Condens. Matter., 1995, V. 7, pp. 4707–4712.
2. Wang Z., Dunlap R.A. Effects of Al substitutions on the magnetic anisotropy of Sm_2Fe_{17} compounds. // J. Phys.: Condens. Matter., 1993, V. 5, pp. 2407–2414.
3. Гудин С.А., Исупова Н.Н., Терешина И.С. К вопросу о физических механизмах изменения температуры Кюри в соединениях R_2Fe_{17} (R - редкая земля) при внедрении немагнитных атомов C, N, H. // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2007. Т. 1. С. 360—374.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.х.н. Вербецкому В.Н.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА КОБАЛЬТА КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Владимирова С.А.

Россия, МГУ им.М.В.Ломоносова, Химический факультет, vladimirova.lagytina@gmail.com

Полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа находят широкое применение при контроле качества атмосферного воздуха на предприятиях и в жилых зонах. В качестве чувствительного материала наиболее часто используют полупроводниковые оксиды *n*-типа, однако до сих пор существует проблема неблагоприятного влияния влажного воздуха на работу этих материалов. Поэтому актуальным является поиск материалов с другой химией поверхности, которыми являются полупроводники *p*-типа, в частности, оксид кобальта Co_3O_4 . Оксид кобальта

(II,III) проявляет высокую каталитическую активность в процессе окисления CO, в связи с чем представляет интерес как чувствительный материал для детектирования угарного газа.

Окисление CO на поверхности оксида кобальта является сложным процессом, включающим адсорбцию молекул кислорода и CO. Количество свободных центров адсорбции угарного газа (Co^{2+}) и кислорода (Co^{3+}) [1] зависит от многих факторов, в том числе от присутствия функциональных групп на поверхности. Целью настоящей работы был подбор оптимальных условий синтеза оксида кобальта (II, III), а также изучение влияния характеристик поверхности материала на величину сенсорного сигнала по отношению к CO в сухом и влажном воздухе.

Карбонатный прекурсор получали путем добавления по каплям 1М раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ к 1М NH_4HCO_3 в соотношении 1:2. Полученный осадок неоднократно промыли деионизованной водой, а затем высушили на песчаной бане при температуре 110°C . Температуру разложения определяли методом термического анализа с масс-спектральным определением газообразных продуктов (ТА-МС). Порошок отжигали на воздухе при температуре 300 (образец Co_3O_4 -300) или 500°C (образец Co_3O_4 -500) в течение 24 часов, скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Согласно результатам рентгеновской дифракции образцы содержат единственную кристаллическую фазу Co_3O_4 ICDD [42-1467] со структурой шпинели (Рис. 1). Параметры микроструктуры - размер ОКР и величина удельной площади поверхности, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, представлены в Табл. 1.

Состав поверхности изучили методом инфракрасной спектроскопии (ИК). Согласно результатам ИК (Рис. 2) для обоих образцов полосы 568 и 665 см^{-1} относятся к колебаниям $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ в октаэдре и $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ в тетраэдре, соответственно. На поверхности Co_3O_4 -300 также присутствуют нитратные группы, карбонатные (область $1280\text{-}1430\text{ см}^{-1}$; $830\text{-}930\text{ см}^{-1}$) и адсорбированная вода и гидроксильные группы (валентные колебания OH-группы в области $3100\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ и деформационные колебания в области $1580\text{-}1600\text{ см}^{-1}$). Согласно данным ТА-МС при нагревании образца Co_3O_4 -300 выше 300°C происходит выделение оксидов азота, углекислого газа и воды, что объясняет отсутствие NO_3^- , CO_3^{2-} и воды на поверхности Co_3O_4 -500.

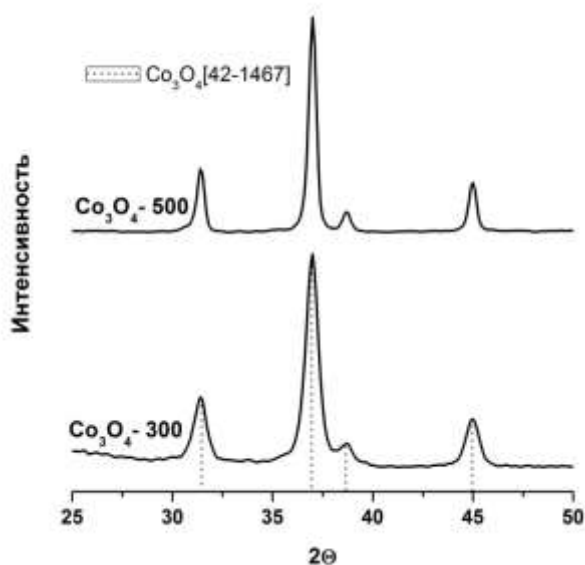


Рис.1. Дифрактограммы образцов Co_3O_4 -300 Co_3O_4 -500.

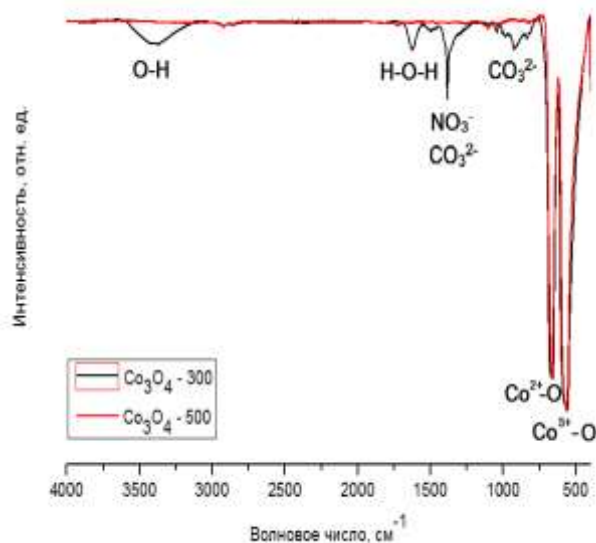


Рис.2. ИК-спектры для Co_3O_4 -300 Co_3O_4 -500.

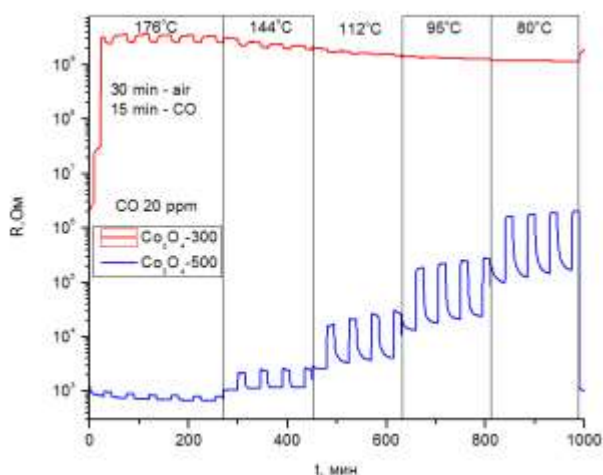


Рис.3. Зависимость сопротивления от времени в при циклическом изменении состава газовой фазы (RH=0%).

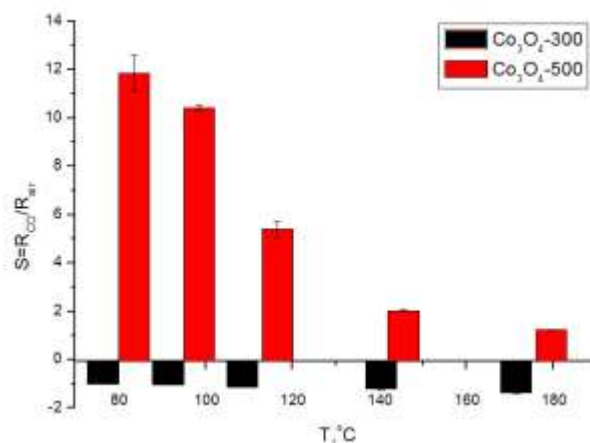


Рис.4. Зависимость величины сенсорного сигнала от температуры по отношению к 20 ppm CO (RH=0%)

Таблица 1. Параметры ячеек и размер ОКР, а также удельная площадь поверхности.

Образец	Размер ОКР, нм	Удельная площадь поверхности, м ² /г
Co ₃ O ₄ -300	12±2	61±5
Co ₃ O ₄ -500	26±3	13±5

Определение сенсорной чувствительности образцов проводили путем измерения электрического сопротивления толстых пленок в присутствии CO (10-20 ppm в сухом воздухе) и в сухом воздухе (Рис.3). Пленки получали по следующей методике: порошки растирали со связующим веществом (раствор терпинеола в этаноле), затем пасту наносили на подложку чипа и 24 часа сушили при 50°C. После проводили отжиг при 300°C в течение 3 часов для удаления связующего. Измерения проводили в автоматизированной установке, позволяющей контролировать температуру и потоки газов, во всех экспериментах поддерживали поток 100 мл/мин. Величину сенсорного сигнала S (Рис. 4) определяли из величин сопротивления на воздухе R_a и в присутствии тестируемого газа R_g по формуле: $S = \frac{R_g}{R_a}$. Большой сигнал наблюдается для образца Co₃O₄-500 во всем диапазоне температур.

Для образца Co₃O₄-300 сопротивление на воздухе выше сопротивления в газе, что не характерно для полупроводников p -типа. Этот факт может быть объяснен образованием обогащенного электронами поверхностного слоя из-за присутствия различных анионов.

В сухом воздухе максимальный сигнал для Co₃O₄-500 наблюдается при 80-100°C. Повышение влажности приводит к смещению температуры, соответствующей максимуму сенсорного сигнала, в область 240-250°C.

Сенсорные свойства по отношению к 6.7 ppm CO во влажном воздухе (RH= 0%, 20% и 60%) исследовали для Co₃O₄-500. С повышением влажности максимальный сигнал ($S \approx 2$) наблюдается при более высокой температуре – 250°C.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., проф. Гаськову А.М. и д.х.н., проф. Румянцевой М.Н. за помощь в работе и обсуждении результатов.

Литература:

S. Royer and D. Duprez. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides // ChemCatChem, 2011, 3, 24–65

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ТРОЙНОГО СУЛЬФИДА $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Ворох А.С.

Россия, Институт химии твердого тела УрО РАН, vorokh@ihim.uran.ru

Снижение себестоимости солнечных элементов заключается в разработке новых материалов без использования дорогих индия и галлия. Тройной сульфид $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) имеет ряд преимуществ, которые делают его привлекательным материалом для массового производства ФЭП третьего поколения. Это соединение содержит широко распространенные в природе, нетоксичные и дешевые элементы, является полупроводником *p*-типа, имеет величину ширины запрещенной зоны, равную 1.5 эВ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [1], содержит Zn и Sn, которые производятся соответственно в количестве 20 000 и 500 раз больше, чем In [2], имеет область гомогенности [3], а сходство кристаллической структуры и физических свойств с CIGS дает возможность производства солнечных батарей путем простой замены слоя CIGS на слой CZTS без разработки новой технологии [4, 5]. Рост эффективности опытных образцов солнечных батарей на основе CZTS составил от 6.7% [6] в 2009 году до 10.1 % в 2011 году [4].

Все методы синтеза CZTS, также как и CIGS, традиционно делятся на вакуумные и невакуумные. В основе вакуумных методов лежат процессы осаждения на подложку атомов, составляющих CZTS, путем распыления [7] или испарения/соиспарения [8, 9] элементарных или бинарных соединений при определенных давлениях и температуре. Эти методы требуют использования сложного оборудования и большого количества электроэнергии, что приводит к высокой стоимости синтезированных соединений. С целью снижения стоимости технологии производства стали активно развиваться невакуумные методы осаждения, такие как пульверизация с последующим пиролизом, электрохимическое осаждение, химическое осаждение из водных растворов, методика которых хорошо отработана при получении полупроводниковых тонких пленок на основе CIGS и CdTe [10]. Теперь эти методы начинают применять и для синтеза CZTS [11-14].

Преимуществами химического метода осаждения пленок из растворов являются простота ведения технологического процесса и применяемого оборудования, получение однородных по физическим характеристикам пленок, экономичность и более высокая производительность, возможность осаждения на большие площади сложной конфигурации. Проведение процесса при температурах не превышающих 90-95 °С и нормальном давлении позволяет применять подложки из материалов, не допускающих нагревания до высоких температур. Процесс получения пленок из раствора легко регулируется изменением концентраций реагирующих веществ, температурой раствора и временем осаждения. Этим способом могут быть получены пленки толщиной от сотен ангстрем до нескольких микрон.

Данное исследование посвящено разработке метода синтеза $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ путем синтеза методом химического осаждения индивидуальных сульфидов Cu_xS , ZnS , SnS_x . Порошки нанокристаллического тройного сульфида $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ получали в две стадии. *Первая стадия* заключается в синтезе индивидуальных сульфидов Cu_xS , ZnS , SnS_x в виде порошков методом химического осаждения из водных растворов. Этот метод был выбран потому, что именно химическое осаждение позволяет получать различные низкоразмерные формы на основе полупроводниковых соединений, например, тонкие пленки, порошки, коллоидные растворы, при этом размер формирующих подобные структуры частиц оказывается меньшим, чем при использовании физических методов осаждения. Среди других преимуществ метода химического осаждения из водных растворов можно указать и его относительную дешевизну. Фазовый состав, кристаллическая структура и размер частиц (областей когерентного рассеяния) синтезированных на первом этапе порошков индивидуальных сульфидов исследовались методом рентгеноструктурного анализа.

Вторая стадия заключается в вакуумного отжиге смесей индивидуальных сульфидов. Основываясь на данных рентгенофазового анализа, были рассчитаны массы 2 моль CuS, 1 моль ZnS и 1 моль SnS_x . Сульфиды CuS , ZnS и SnS_x смешивались, перетирались в ступке и спрессовывались в таблетки. Полученные таблетки отжигались в вакууме при температурах 70 и 300 °С. Присутствие в исходных порошках индивидуальных сульфидов элементарной серы S_8 позволило проводить отжиговые эксперименты без введения в исходную смесь дополнительных количеств кристаллической серы. Фазовый состав и оптические свойства $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ исследовались методами рентгенофазового анализа.

Из полученных дифракционных спектров (Рис.), можно утверждать, что полученная при отжиге 300 °С фаза $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ является основной, но также присутствуют фазы Cu_2SnS_3 , SnS_x , ZnS .

По данным рентгенофазового анализа, полученный порошок представляет собой смесь фаз $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: Cu_2SnS_3 : SnS_2 : ZnS в соотношении 88:2:2:9. Размер частиц $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ составляет около 100 нм.

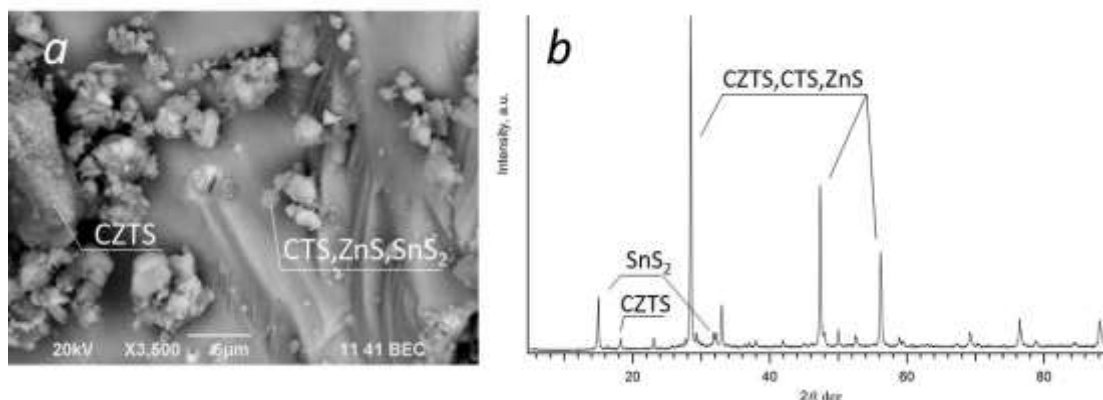


Рис. а – Микрофотография порошка CZTS, полученного отжигом в вакууме при 300 °С. Химический состав указанных областей изучен методом энергодисперсионного анализа; б – дифракционный спектр порошка CZTS. Указаны рефлексы, относящиеся к фазам $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), Cu_2SnS_3 (CTS), ZnS , SnS_2 .

Таким образом, использование нанокристаллических сульфидов CuS , ZnS и SnS_x в качестве промежуточных соединений привело к снижению температуры твердофазного синтеза с традиционных 550°C до 300°C и получению $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в нанокристаллическом состоянии.

Благодарность за совместную работу выражается Кожевниковой Н.С. и Гырдасовой О.И.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проект № 16-03-00566).

Литература

1. S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 041903.
2. USGS, Commodity Statistics and Information, USGS Minerals Information (2010). Электронный ресурс: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>.
3. L. Choubrac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, Y. Moëlo, S. Jobic // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 3346.
4. D.A.R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, D.B. Mitzi // Prog. Photovol. Res. Appl. 2012. V. 20. P. 6.
5. S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, T.K. Todorov, D.B. Mitzi // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 7060.
6. H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2455.
7. K. Ito, T. Nakazawa // Japan. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 2094.
8. H. Katagiri, N. Ishigaki, T. Ishida, K. Saito // Japan. J. Appl. Phys. 2011. V. 40. P. 500.
9. T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa // Phys. Stat. Sol. C. 2006. V. 3. P. 2844.
10. C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, A. N. Tiwari // Prog. Photovolt. 2010. V. 18. P. 434.
11. N. Nakayama, K. Ito // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 92. P. 171.
12. N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 5949.
13. Y. B. K. Kumar, G. S. Babu, P. U. Bhaskar, V. S. Raja // Sol. Energy Mater. Solar Cells. 2009. V. 93. P. 1230.
14. Y. B. K. Kumar, G. S. Babu, P. U. Bhaskar, V. S. Raja // Phys. Stat. Sol. A. 2009. V. 206. P. 1525.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ SM-CA-CO-FE-NI-O

Галайда А.П.

Россия, Уральский федеральный университет, anastasia.galayda@yandex.ru

На сегодняшний день поиск новых перовскитоподобных материалов вызывает большой интерес у исследователей благодаря гибкости состава и кристаллической структуры, что открывает возможности целенаправленного получения соединений, обладающих практически ценными характеристиками. Целью настоящей работы явилось изучение свойств оксидов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$) и $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{MyO}_{4-\delta}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$), образующихся в системе $\text{Sm}-\text{Ca}-\text{Co}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{O}$.

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°C на воздухе с последующей закалкой на комнатную температуру. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородная нестехиометрия сложных оксидов была изучена методами термогравиметрического анализа как функция температуры (в интервале $25 - 1100^\circ\text{C}$) и окислительно-восстановительного титрования.

Твердые растворы $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$). Согласно результатам рентгенофазового анализа, сложный оксид $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ кристаллизуется в орторомбической ячейке пространственной группы *Bmab*. Как показали данные исследования, допирование кобальтом в подрешетку железа приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$). Рентгенограммы составов с $0 \leq x \leq 0.6$ описываются в рамках орторомбической ячейки (пр.гр. *Bmab*), в то время как сложный оксид с содержанием кобальта $x=0.7$ имеет тетрагональную структуру (пр.гр. *I4/mmm*). Установлено, что при увеличении содержания кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Границы существования твердых растворов данного типа, содержащих в составе атомы никеля, существенно ниже, чем в случае с атомами кобальта, и ограничиваются составом $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ (пр.гр. *Bmab*).

Параметры сложных оксидов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$) приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения параметров и объема сложных оксидов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$)

Состав	Пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_4$	<i>Bmab</i>	5.384	5.446	12.024	352.6
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$		5.374	5.439	11.973	350.0
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$		5.357	5.417	11.958	347.0
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$		5.342	5.398	11.939	344.3
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$		5.328	5.376	11.921	341.5
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_4$		5.331	5.302	11.901	336.4
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_4$	<i>I4/mmm</i>	5.298		11.882	333.5
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$	<i>Bmab</i>	5.377	5.445	11.992	351.1

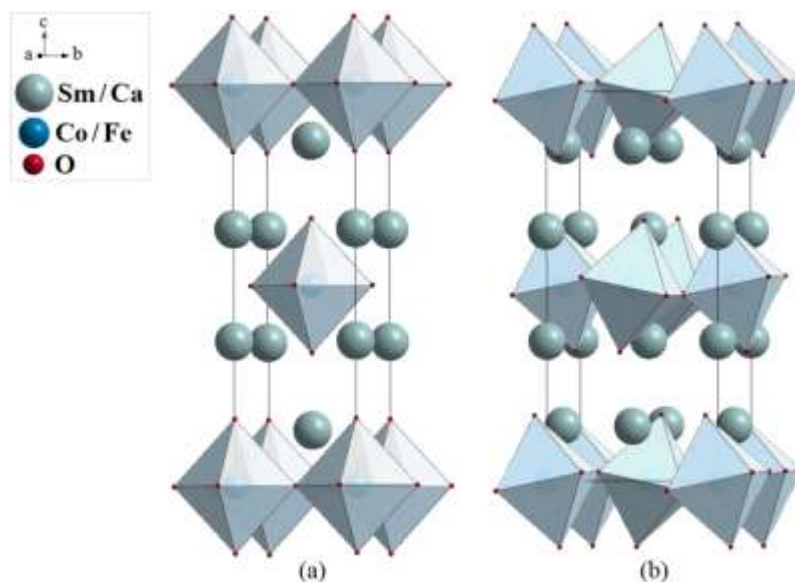


Рисунок 1 – Модели элементарных ячеек сложных оксидов: (а): $\text{SmCaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, пр.гр. $I4/mmm$, $a=3.728 \text{ \AA}$, $c=11.849 \text{ \AA}$;

(б): $\text{SmCaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$, пр.гр. $Bmab$, $a=5.338 \text{ \AA}$, $b=5.304 \text{ \AA}$, $c=11.878 \text{ \AA}$

Абсолютную кислородную нестехиометрию соединений $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0;0.5$) определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке и йодометрического титрования. Установлено, что содержание кислорода в обоих образцах близко к стехиометричному. Изучение кислородной нестехиометрии соединений $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0;0.5$) как функции температуры при 25-1100°C показало, что содержание кислорода в исследованных сложных оксидах мало зависит от температуры во всем изученном интервале.

Твердые растворы $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($M=\text{Fe}, \text{Ni}$). По данным РФА, образцы $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ с $y=0; 0.1$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке (пр.гр. $I4/mmm$). Дальнейшее увеличение содержания железа в образцах приводит к снижению симметрии до орторомбической (пр.гр. $Bmab$). На рисунке 1 приведены модели элементарных ячеек сложных оксидов $\text{SmCaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{SmCaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$, построенные с помощью программного пакета моделирования кристаллических структур Diamond.

Данные РФА показывают, что увеличение содержания железа в образцах $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ вызывает монотонный рост параметров и объема элементарной ячейки (рис. 2).

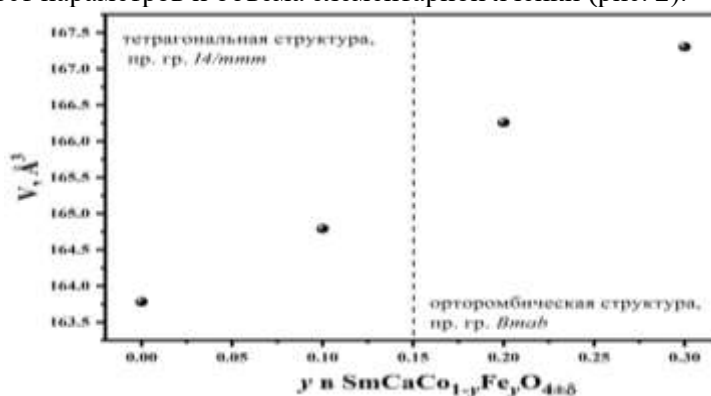


Рисунок 2 – Концентрационная зависимость объема элементарных ячеек сложных оксидов $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.3$)

Как и в случае с образцами ряда $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$), допирование атомами никеля сложного оксида $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ в подрешетку кобальта приводит к образованию твердых растворов $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{4-\delta}$ с границами существования $0 \leq y \leq 0.1$. Сложный оксид $\text{SmCaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке пространственной группы $I4/mmm$ с параметрами $a=3.726 \text{ \AA}$, $c=11.863 \text{ \AA}$.

Содержание кислорода в сложных оксидах $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0; 0.3$) определяли в ТГ-установке и методом йодометрического титрования. Среднее значения содержания кислорода изученных образцов, приведенные к комнатной температуре составляет 3.95 ± 0.05 . Изучение

кислородной нестехиометрии данных образцов как функции температуры при 25–1100°C показало, что содержание кислорода в исследованных сложных оксидах мало зависит от температуры во всем изученном интервале.

Автор выражает благодарность студентке 4 курса УрФУ Морозовой А.Д., а также научным руководителям работы, к.х.н., ассистенту ИЕиМ УрФУ Волковой Н.Е., к.х.н., доценту ИЕиМ УрФУ Гавриловой Л.Я. и д.х.н., профессору ИЕиМ УрФУ Черепанову В.А., Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-53-45010 ИНД_а.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0; 0.125; x=0; 1$)

Головачев И. Б.

*Россия, Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
IB.Golovachev@ya.ru*

Исследование перовскитоподобных фаз состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ (где А – лантаноид, допированный щелочноземельным металлом А', а В и В' – атомы 3d-металла (Fe,Co)) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться как кислородные мембраны, электроды топливных элементов и т.д.

Целью данной работы явились исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и общей проводимости перовскитоподобных материалов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0; 0.125; x=0; 1$) в зависимости от температуры.

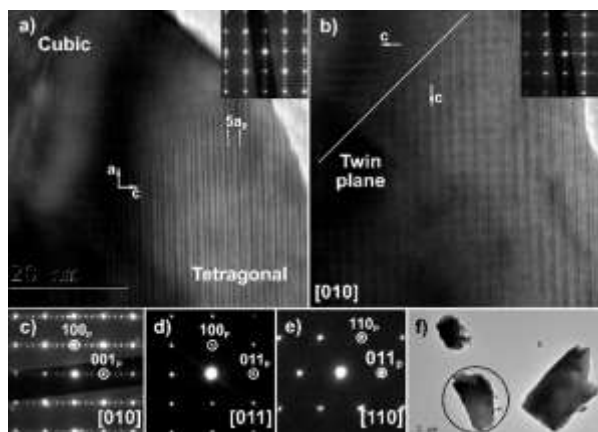


Рисунок 1 – Изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) для образца $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$

Образцы для исследования синтезировали по глицерин-нитратному методу. Заключительный отжиг образцов проводился при температуре 1100°C на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0; 0.125; x=0; 1$) изучали методом кулонометрического титрования как функцию температуры (в интервале 800–1100°C) и парциального давления кислорода (от 10^{-7} до 0.21 атм). Абсолютное содержание кислорода в образце, определяли методами полного восстановления образца в токе водорода непосредственно в ТГ-установке и йодометрического титрования. Общую электропроводность и коэффициент Зеебека оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0; 0.125; x=0; 1$) изучали 4-х контактным методом в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили методом высокотемпературной дилатометрии на воздухе в температурном интервале 25–1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 5°/мин.

Согласно данным РФА образцы $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$ являются однофазными. Кристаллическая структура однофазных сложных оксидов была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр.гр. $R\bar{3}m$). Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения зафиксировано утяжеление параметра с кристаллической решетки

относительно параметра кубического перовскита. Оно вызвано чередованием слоев, содержащих Sm и Ba типа Sm-Ba-Sm/Ba-Sm/Ba-Sm (рисунок 1).

Абсолютные значения кислородной нестехиометрии (δ) сложных оксидов $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$, рассчитанные при комнатной температуре на воздухе, методом йодометрического титрования, составляют 1.30 ± 0.05 и 1.25 ± 0.05 , соответственно. На рисунке 2 приведена зависимость содержания кислорода от парциального давления кислорода для $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$, приведенная к структуре обыкновенного перовскита $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$.

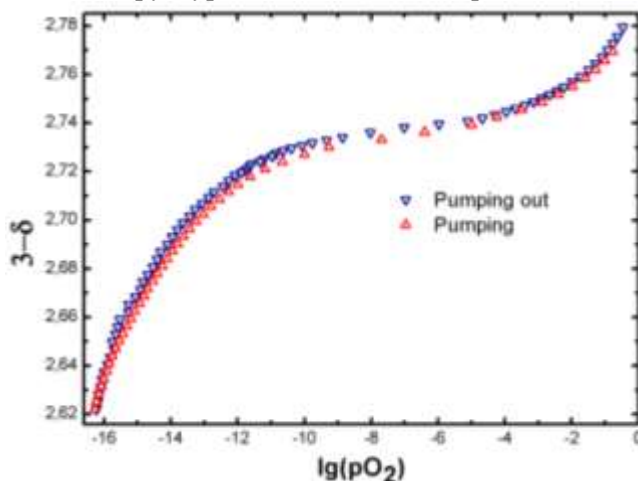


Рисунок 2 – Зависимость содержания кислорода в образце $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$) от парциального давления кислорода при температуре 900°C

Полученные данные по зависимости общей электропроводности от температуры показывают (рисунок 3), что проводимости данных образцов имеют схожие тенденции. На (рисунке 3) видно, что максимальное значение проводимости достигается при температуре 550°C для $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$, далее уменьшается, а для $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$ значение становится практически постоянным при температуре 450°C .

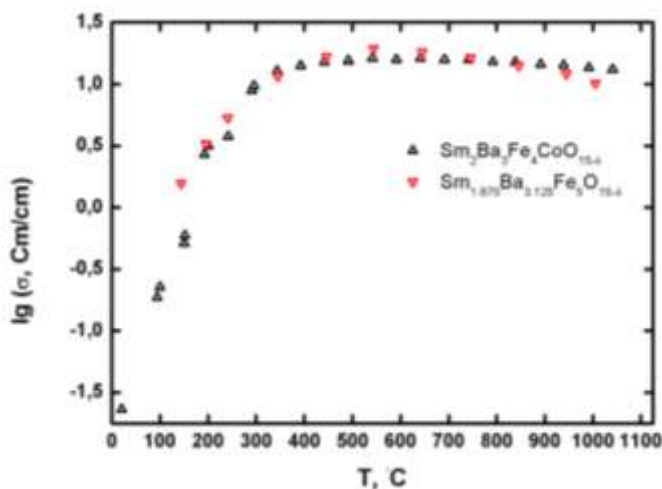


Рисунок 3 – Зависимости общей электропроводности от температуры образцов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0$; 0.125 ; $x=0$; 1) полученные на воздухе

Монотонный характер дилатометрической зависимости для $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ свидетельствует об отсутствии фазовых переходов. Показано, что зависимости при нагреве и охлаждении хорошо коррелируют друг с другом. Коэффициент термического расширения, рассчитанные из экспериментальных данных, составили $17.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $19.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$, соответственно. На рисунке 4 приведена зависимость относительного термического расширения при охлаждении $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$

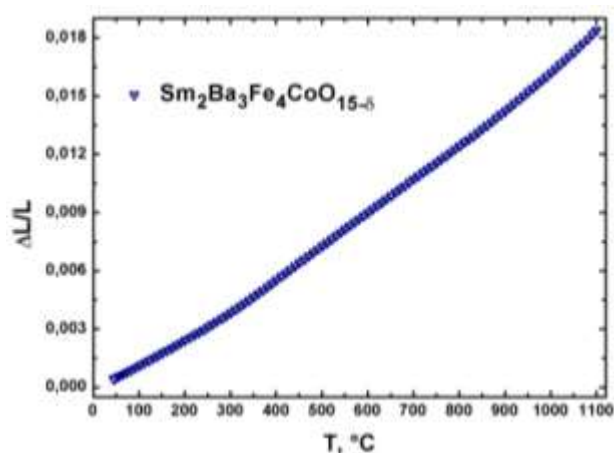


Рисунок 4 – Зависимость относительного линейного расширения от температуры при охлаждении для состава $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$

Автор выражает благодарность научным руководителям работы, Мычинко М.Ю. и к.х.н., ассистенту ИЕиМ УрФУ Волковой Н.Е. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-53-45010 ИНД_а.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ-28 ПО РЕАКЦИИ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ-28 И ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ(III)

Гребеньков К.С.

Россия, Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского; Нижний Новгород, E-mail: constantin.grebencov@yandex.ru

Изотопнообогащенный тетрахлорид кремния ($^{28}\text{SiCl}_4$, $^{29}\text{SiCl}_4$, $^{30}\text{SiCl}_4$) является перспективным материалом для получения кварцевых световодов с измененным изотопным составом, которые, согласно литературным расчетным данным, обладают лучшими оптическими свойствами (меньшими оптическими потерями, более широким окном прозрачности, большим коэффициентом преломления) по сравнению со световодами на основе кремния естественного изотопного состава [1].

Для разделения изотопов кремния широко применяется газовое центрифугирование с использованием SiF_4 , а распространенными методами получения высокочистого диоксида кремния являются MCVD-технология, золь-гель метод и ряд других, в которых применяются тетрахлорид кремния. Таким образом, актуальной задачей является разработка способов получения SiO_2 с модифицированным изотопным составом из моноизотопного SiF_4 .

Целью работы является разработка методики получения $^{28}\text{SiCl}_4$ из $^{28}\text{SiF}_4$, обеспечивающей высокий выход продукта, низкое содержание примесей и отсутствие изотопного разбавления кремния.

Опыты по изучению влияния внешних факторов (начального давления $^{28}\text{SiF}_4$, температуры и мольного соотношения реагентов) на практический выход $^{28}\text{SiCl}_4$ проводили в статических условиях с использованием AlCl_3 в качестве хлорирующего агента при температуре 200-350°C, начальном давлении $P_0(\text{SiF}_4)$ 1-12 абс. атм. и мольном соотношении $n(^{28}\text{SiF}_4)/(\text{AlCl}_3)=1:1\div 1:10$. Установлено, что оптимальными условиями синтеза являются: температура 350°C, начальное давление $^{28}\text{SiF}_4$ 12 абс. атм. и мольное соотношение реагентов 1:10; практический выход $^{28}\text{SiCl}_4$ составляет $92\pm 2\%$.

Очистку полученного $^{28}\text{SiCl}_4$ проводили на ректификационной колонне с нижним кубом. Определение примесного состава $^{28}\text{SiCl}_4$ и изотопного состава кремния проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (лаборатория ФМИ ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН). По данным анализа содержание примесей Ba, Co, Cs, Cu, Li, Mn, Pb, Te, Tl U, V составляет $n\cdot 10^{-7}$ - $n\cdot 10^{-8}$ масс. %, Al, As, Be, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Na, Ni, Sn, Sr, Zn - $n\cdot 10^{-4}$ - $n\cdot 10^{-6}$ масс. %. Изотопный состав кремния в $^{28}\text{SiF}_4$, синтезированном $^{28}\text{SiCl}_4$ и очищенном $^{28}\text{SiCl}_4$ приведен в табл. 1.

Таблица 1. Результаты определения изотопного состава кремния в составе тетрафторида и тетрахлорида кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Вещество	^{28}Si , ат.%	^{29}Si , ат.%	^{30}Si , ат.%

$^{28}\text{SiF}_4$ (исходный)	99.8543 ± 0.0185	0.1444 ± 0.0185	0.0012 ± 0.0004
$^{28}\text{SiCl}_4$ (синтез.)	99.8683 ± 0.0188	0.1288 ± 0.0182	0.0029 ± 0.0008
$^{28}\text{SiCl}_4$ (дистил.)	99.8505 ± 0.0148	0.1458 ± 0.0148	0.0037 ± 0.0007

Из табл. 1 видно, что изотопного разбавления кремния на стадиях синтеза и очистки в пределах погрешности анализа не наблюдается.

Список литературы

[1] C. D Allan, J. Brown. / Isotopically altered optical fiber // US Patent № 2005/0022562. Feb 3, 2005.

АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ Fe-Co-Ni В РАЗНЫХ ФАЗОВЫХ ОБЛАСТЯХ

Датий К. А.^{1,2}

Россия, 1 Кемеровский государственный университет, 2 Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, E-mail: datiy-kseniya@mail.ru

Основные достижения, в том числе прорывного характера в наноэлектронике, нелинейной оптике, медицине, магнитотехнике, катализе и в ряде других важнейших областей техники и жизнедеятельности человека в настоящее время основаны на успехах в синтезе, изучении, регулировании и использовании свойств наноразмерных и наноструктурированных полиметаллических систем. В качестве объектов исследования выбраны металлические наносистемы Fe-Co-Ni. Впервые химическим методом (восстановление гидразингидратом в сильнощелочной среде свежесажженных смешанных гидроксидов) получены наноструктурированные (размеры кристаллитов 10-35 нм для разных составов) порошки системы Fe-Co-Ni во всей области составов (шаг изменения содержания компонентов 10 масс.%, вблизи фазовых границ 3-5 масс.%). На основе результатов рентгенофазового анализа 150 образцов (разного состава, с моделированием рефлексов) построена диаграмма фазовых состояний, соответствующая условиям синтеза, в том числе температуре (363-368 K), установлены и обсуждены ее особенности в сравнении с известными вариантами фазовой диаграммы этой системы, связанные с наноструктурированностью и неравновесностью (рис.1).

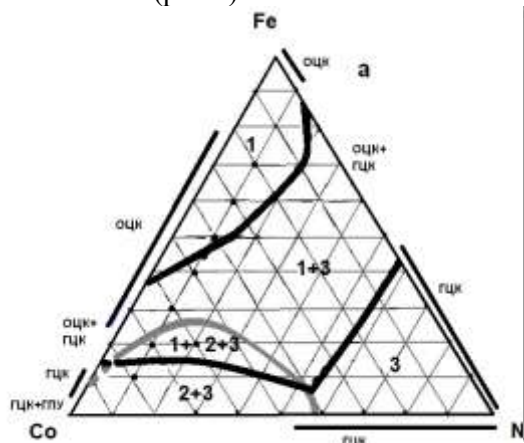


Рис.1. Диаграмма фазовых состояний НС системы, отвечающая условиям синтеза. 1,2, 3- соответственно ОЦК, ГПУ и ГЦК фазы, полифазные области обозначены суммами соответствующих цифр

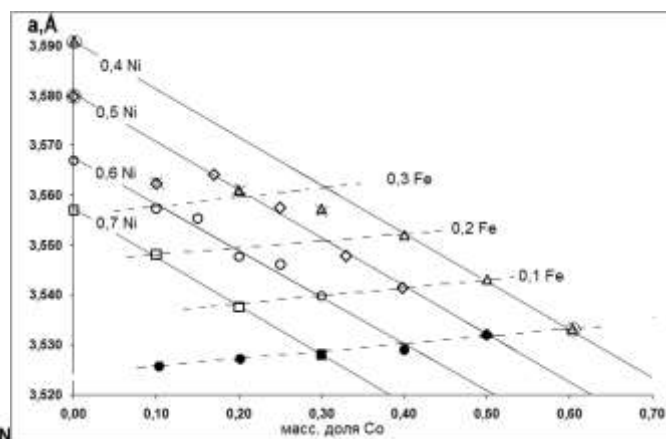


Рис.2. Зависимости при 300 K параметра решетки от массовой доли Co в монофазной ГЦК-области для Fe-Co-Ni

Установлено, что в области ГЦК твердого раствора зависимость «параметр решетки - состав» описывается уравнением плоской поверхности (трехмерный аналог закона Вегарда)(рис.2). Для серии составов, содержащих 10 масс.% Ni, в диапазоне 5-300 K измерены магнитные характеристики; наблюдаемые особенности выше температуры блокировки суперпарамагнитной составляющей связаны с размерными характеристиками кристаллитов и фазовым составом образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант мол_a_№ 16-33-00829.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В СПЛАВЕ AL-16AT.%SI ПРИ БАРОТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Дедаева Е.В.

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

Проведена баротермическая обработка минислитков двойного сплава 16 ат.% Si-Al при температуре 560 °С и давлении 100 МПа в течение 3 часов, совмещенная с регистрацией тепловых эффектов при охлаждении [1-4].

В результате обработки достигается высокая степень гомогенизации химически и структурно неоднородного исходного сплава. При 560 °С в сплаве происходило термодинамически промотированное растворение кремния в алюминиевой матрице до ~ 10 ат.% с образованием метастабильного пересыщенного твердого раствора, и последующий его распад при охлаждении. Дифференциальным баротермическим анализом, металлографией, электронной сканирующей микроскопией, а также рентгеноструктурным анализом было показано, что в процессе цикла баротермического воздействия в сплаве 16 ат.% Si-Al формируется бимодальное распределение по размерам кремниевой фазовой составляющей. Полагая, что размеры части кремниевых наночастиц могут находиться за пределами разрешающей способности обычной сканирующей электронной микроскопии, применили просвечивающую электронную микроскопию. В результате анализа данных ПЭМ установили, что в процессе баротермической обработки, начиная со стадии нагрева, и затем при изобарно-изотермической экспозиции, в объеме сплава 16Si-Al происходит термодинамически мотивированная генерация краевых дислокаций, в которых при охлаждении и распаде твердого раствора (Al) происходит выделение наночастиц кремния. Установлено, что в структуре сплава после БТО присутствуют микрочастицы кремния со средним размером 3,6 мкм, и наночастицы с минимальным диаметром ~ 1 нм.

После цикла БТО коэффициент термического расширения снижается и значительно уменьшается микротвердость заэвтектического сплава после баротермической обработки.

Твердофазная баротермическая обработка сплава 16 ат.%Si-Al является эффективным инструментом для удаления микропористости, достижения высокой степени гомогенизации и формирования близкой к оптимальной микроструктуры, а также позволяет существенно изменять кристаллическую структуру с образованием высокой плотности дислокаций в алюминиевой матрице, что сравнимо и превосходит результаты обычной термической обработки материала при атмосферном и пониженном давлении.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований 2ОХ Отделения химии и наук о материалах РАН.

Автор выражает признательность научному руководителю, д.х.н. А.Г.Падалко.

Литература

1. А.Г. Падалко, Е.В. Дедаева, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Фазовые превращения в бинарном сплаве 10 ат.%Si-90 ат.%Al при высоких давлениях и температурах. М.: Металлы. № 3 (2014) 15-22
2. А.Г. Падалко, Е.В. Дедаева, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Влияние давления на фазовые превращения и структуру сплава Al с 12 ат. % Si. М.: Неорганические материалы, 2014, том 50, № 7, с. 719–725
3. Е.В. Дедаева, А.Г. Падалко, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Баротермография фазовых превращений и структура заэвтектического сплава Al-16ат.%Si. М.: Цветные металлы. №7 (2014) 76-80
4. Е.В. Дедаева. Термический анализ фазовых переходов при высоком давлении и структура высококремнистого сплава 20Si-80Al. XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ 13-16 октября 2015 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ И ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЫ НА МОЛИБДЕН.

Демин А.С.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, casha@bk.ru

Молибден и его сплавы рассматриваются как перспективный материал в атомной, авиационной, космической, электротехнической, химической, медицинской и других отраслях промышленности. Он применяется как чистый металл, основной элемент сплава и как легирующая сплав добавка.

Целью работы являлось исследование повреждаемости и особенностей модифицирования поверхностного слоя молибдена при воздействии мощных импульсных потоков ионов дейтерия и дейтериевой плазмы в установке плазменный фокус.

Облучаемый образец Мо имел форму пластины размером 15см*15см*0,05см. Эксперименты проводились на установке Плазменный фокус (ПФ) PF-1000 с использованием дейтерия в качестве рабочего газа. Плотность мощности потока ионов дейтерия в центре пластины составляла $q_i \sim 10^{11} - 10^{12}$ Вт/см², а потока дейтериевой плазмы (ДП) $q_{pl} \sim 10^9 - 10^{10}$ Вт/см². Длительность ионного импульса $\tau_i \sim 10-50$ нс, импульса ДП $\tau_{pl} \sim 50-100$ нс. Периферийная зона пластины облучалась только потоком плазмы при $q_{pl} \sim 10^6-10^7$ Вт/см². Число импульсных воздействий на мишень $N = 1$.

После облучения, в зоне максимальной интенсивности облучения Мо пластины экстремальными энергетическими потоками (ЭЭП) ИД и ДП можно выделить два вида повреждаемости участков в оплавленных поверхностных слоях (ПС). К первому виду относятся участки с волнообразным рельефом поверхности, в которых преобладают волны преимущественно в виде наплывов и каплеобразных фрагментов, а также присутствуют поры и микротрещины. Второй вид повреждаемости ПС связан с образованием на волнообразной поверхности пузырей, часть из которых содержит микротрещины, а другие - разрушенные оболочки купола пузыря, под которыми видны следы разрушенных блистеров. На поперечном шлифе образца в зоне с максимальной интенсивностью облучения наблюдается более сильное растрескивание по сравнению с исходным образцом. Эти изменения связаны с процессами эрозии и плавления поверхностного слоя, возникновением термических напряжений при кристаллизации жидкой фазы, а также с имплантацией дейтерия, «кипением» тонкого поверхностного расплавленного слоя и влиянием ударно-волнового воздействия.

Установлено два вида повреждаемости поверхностного слоя в результате его плавления, частичного испарения и закалки расплава: один из них связан с формированием капельных структур, пор и микротрещин, другой – с образованием пузырей, часть из которых содержит микротрещины, а другие - следы разрушения куполов оболочек.

Рассмотрено воздействие на Мо пластину ударных волн, возникающих в реализованном режиме жесткого облучения мишени мощными потоками энергии, и вызванные ими изменения микроструктуры поверхностного слоя. Методом численного моделирования в сочетании с данными оптической и электронной микроскопии показано, что воздействие ударных волн на зоны с высокой концентрацией «технологических» дефектов типа пор, раковин, несплошностей и т.п., созданных на стадии приготовления материала, приводит к образованию микротрещин в поверхностном слое и способствует расслоению Мо пластины.

Установлено, что обработка Мо пластины мощным пучково-плазменным воздействием приводит к дополнительному упрочнению облученного поверхностного слоя, связанному с его плавлением и созданием дисперсной структуры при закалке расплава, а также с возникающими при этом термическими напряжениями.

Автор благодарен сотрудникам лаборатории «Воздействие излучений на металлы» ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.А. Грибкову, к.ф.-м.н. С.А. Масляеву и д.ф.-м.н. В.Н. Пименову за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 16-08-00189) и МАГАТЭ (грант IAEA CRP № 19248)

МАГНИТНОЕ ТВЕРДЕНИЕ СПЛАВОВ (SM,ZR)(CO,CU,FE)_z

Дормидонтов Н.А.

Россия, Институт металлургии и металловедения им. А.А.Байкова РАН, ontip@mail.ru

Постоянные магниты на основе дисперсионно-твердеющих сплавов типа (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z обладают уникальным сочетанием гистерезисных характеристик и их температурной стабильности. При расширении интервала рабочих температур выше 100°C, применение этих магнитов становится зачастую коммерчески более оправданным, чем магнитов с рекордными энергетическими характеристиками типа NdFeB.

Сплавы (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z являются сложными металлургическими системами, гистерезисные свойства и структурное состояние которых тесно связаны с химическим составом и режимами термических обработок (ТО). Причем магниты на основе данных сплавов должны быть изготовлены из порошков микронных размеров, в противном случае полная реализация энергетического потенциала композиции невозможна. Эти обстоятельства являются причинами того, что природа высококоэрцитивного состояния (ВКС) в сплавах (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z и процессы его формирования до конца не выяснены.

ВКС сплавов (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z достигается в результате ТО на твердый раствор и закалки (SSHT, ≥1150 °C), и двух последовательных отпусков — изотермического (ИТА, 750–900°C), и отпуска при медленном охлаждении (РТА, T_{ИТА}→400°C). Вклад каждого из этих отпусков в формировании ВКС порошковых магнитов конкретного состава являлось целью настоящей работы.

Образцы изготовлены по стандартной порошковой технологии производства спеченных редкоземельных магнитов. Сплав Sm_{0,84}Zr_{0,16}(Co_{0,70}Cu_{0,07}Fe_{0,23})_{6,25} получен методом индукционного переплава в защитной атмосфере из чистых компонентов. Химический состав контролировался спектрометрично-эмиссионным методом с емкостным микроволновым плазменным разрядом. Порошок со средним размером частиц 4 мкм, полученный шаровым виброразмолом в среде абсолютированного изопропилового спирта, прессовался в магнитном поле 16 кЭ изостатически, в полиуретановой матрице, с усилием 75 кг/мм². Порошковые заготовки спекались в протоке водорода при 1200°C и имели окончательные размеры Ø15×14 мм с плотностью 8,3 г/см³. ТО проводились в печи сопротивления с избыточным давлением аргона +0,1 атм. и закалкой в протоке гелия. Температуры ИТА – 760, 800, 840 и 880°C, последующее охлаждение до 400°C (РТА) – со скоростью 1,5°/мин. Магнитные свойства исследовали при помощи гистерезисграфа в полях ± 30 кЭ в замкнутой магнитной цепи.

Гистерезисные свойства образцов после ТО представлены на рисунке: 1 - размагничивающие части полных петель гистерезиса образцов после полного цикла ТО (T_{ИТА} = 760°C); 2 – то же после кратковременного нагрева до температуры ИТА и закалки; числа на кривых – время ИТА. Для остальных температур наблюдалась аналогичная динамика изменения свойств. Сводные результаты по всем исследованным температурам представлены на полях 3-5: 3 и 4 – коэрцитивная сила H_{cj} и критическое поле H_k, соответственно, после кратковременного нагрева до температуры ИТА и закалки (здесь и в дальнейшем а – параметры образцов отпущенных при 760, b – 800, c – 840 и d – 880°C); 5 – зависимость параметра H_k образцов в ВКС.

Т.к. после полной обработки на ВКС H_{cj} большинства образцов существенно выше возможностей использованной методики измерений, в качестве критерия коэрцитивности вынужденно принят параметр H_k – поле начала перемагничивания, при котором остаточная намагниченность снижается на 10% (0,9×4πJ_r).

Динамика формирования ВКС на стадии изотермического отпуска полностью соответствует известным представлениям об эвтектоидном распаде пересыщенного твердого раствора на основе разупорядоченной фазы типа 1:7 на три структурные составляющие: ячейки (2:17), границы ячеек (1:{5+Δ}) и тонкие (ламельные) пластины Z-фазы. Процессы перемагничивания (коэрцитивность сплава) контролируются соотношениями основных магнитных констант на межфазных поверхностях «ячейка – граница ячейки», то есть напрямую зависят от развития и регулярности ячеистой структуры [1-5]. Рост коэрцитивной силы в период ИТА связан с развитием и огрублением ячеистой структуры (см. рис.). До определенного предела, при прочих равных условиях, чем толще граница ячейки, тем сложнее доменной стенке ее преодолеть. Чем выше температура ИТА, тем быстрее растет толщина границы, тем быстрее рост коэрцитивной силы в начальный период обработки и тем скорее наступает этап коалесценции выделений, вызывающий статистическую неоднородность толщины границ ячеек и приводящий к потере прямоугольности петли гистерезиса образцов.

Удивительна несимметричность процессов, происходящих при медленном охлаждении (РТА). Кратковременный (всего на 15 мин.) нагрев до $T_{\text{ТА}}$ приводит к падению $H_{\text{с}}$ в 2-4 раза (рис., поля 1↔2 и 4↔5). На аналогичных сплавах для высокотемпературных применений это падение превышает 18 [2, 5], 22 [3] и даже 30 раз [4]. При этом, для возвращения уровня $H_{\text{с}}$ до прежнего ВКС, прежних 15 минут недостаточно, необходимо повторить РТА, т.е. вновь затратить на ТО 5-10 часов. Правда, после повторного РТА, свойства полностью восстанавливаются [1-5].

Сегодня нет однозначного описания фазовых превращений, сопровождающих эту асимметрию.

Сложность исследований связана с масштабами происходящих фазовых трансформаций – период ячеистой структуры в оптимальном ВКС 50-200 нм, а ширина границ ячеек ~10 нм. Однозначно определено, что процессы, контролирующие изменение $H_{\text{с}}$ и $H_{\text{к}}$ в таких широких пределах, происходят в рамках ± 20 нм от середины структурной составляющей границ ячеек. Ряд авторов полагает, что в процессе РТА структурная составляющая, формирующая границу ячеек (или область, примыкающая к межфазной поверхности «ячейка – граница ячейки»), претерпевает спинодальный распад [1-3], другие отрицают возможность подобного превращения в границах ячеек [4]. Ясно одно, объективное толкование процессов, происходящих при отмеченном, асимметричном процессе возврата, позволит не только усовершенствовать сплавы типа $(\text{Sm,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$, но и значительно приблизит возможность конструирования постоянных магнитов на принципе магнитостатического взаимодействия чередующихся слоев.

Литература

1. Структура и магнитные свойства сплавов Sm-Zr-Co-Cu-Fe в высококоэрцитивном состоянии.
2. Модель формирования структуры / Н.П.Супонев, А.Г.Дормидонтов, В.В.Левандовский, Е.Б.Шаморикова, Е.М.Некрасова // Физика магнитных материалов. – Тверь, 1992. – С.78-98.
2. Microchemistry and magnetization reversal mechanism in melt-spun 2:17-type Sm-Co magnets / A.Yan, O.Gutfleisch, T.Gemming, K.-H.Mueller // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol.83, No.11. – P.2208-2210.
3. The microstructure of sintered $\text{Sm}(\text{Co}_{0,72}\text{Fe}_{0,20}\text{Cu}_{0,055}\text{Zr}_{0,025})_{7,5}$ permanent magnet studied by atom probe / X.Y.Xiong, T.Ohkubo, T.Koyama, K.Ohashi, Y.Tawara, K.Hono // Acta Materialia. – 2004. – Vol.52. – P.737-748.
4. Goll D. Micromagnetism and the microstructure of high-temperature permanent magnets / D. Goll, H. Kronmüller, H. N. Stadelmaier // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol.96, No.11. – P.6534-6545.
5. Correlation of microchemistry of cell boundary phase and interface structure to the coercivity of $\text{Sm}(\text{Co}_{0,784}\text{Fe}_{0,100}\text{Cu}_{0,088}\text{Zr}_{0,028})_{7,19}$ sintered magnets / H.Sepehri-Amin, J.Thielsch, J.Fischbacher, T.Ohkubo, T.Schrefl, O.Gutfleisch, K.Hono // Acta Materialia. – 2017. – Vol.126. – P.1-10.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ ДОМЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ МАГНИТНО-ИНДУКЦИОННОГО ПОМОЛА

Дружинина М.Э.

Россия, ФГАОУ ВПО Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», ms.marina.druzhinina@mail.ru

Металлургическое производство является важной составляющей экономики страны, но также приводит к возникновению ряда экологических проблем. Важно не только модифицировать производство с целью уменьшения технологических отходов, но и решать проблему их накопления с помощью своевременной утилизации. Решением проблемы промышленных отходов является внедрение безотходных технологий, когда отходы или побочные продукты одних предприятий являются исходными материалами других.

Металлургические шлаки – это продукты высокотемпературного взаимодействия компонентов исходных материалов (топлива, руды, плавней, газовой среды); основные промышленные отходы, которые подразделяются на шлаки цветной и чёрной металлургии. Шлаки черной металлургии – наибольший по объёму отход. Десятилетиями в нашей стране накапливаются шлаки в виде отвалов, которые занимают значительные территории (тысячи гектар), которые могли бы быть использованы более рационально. Превращение металлургических шлаков и других отходов в вяжущие материалы малоэнергетическими безотходными способами является актуальной задачей.

Перспективным является применение доменных шлаков в качестве сырья для производства шлакопортландцемента, шлакощелочных бетонов, заполнителя цементных и асфальтовых бетонов, – получения вяжущих для дорожного и гражданского строительства.

Для создания технологии получения вяжущих путём переработки доменных шлаков в данной работе используется аппарат вихревого слоя (АВС). Главным достоинством является энергоэффективность и меньшее время обработки материала по сравнению с валковой мельницей. Возможно получение вяжущего с размером частиц менее 20 мкм и удельной поверхностью более 2 м²/г.

Основа вяжущего материала – гранулированный доменный шлак с добавлением портландцемента марки М500 (10 – 50 масс %). Данная смесь проходит магнитно-индукционный помол. Исследована зависимость прочности получаемого вяжущего от количества добавляемого портландцемента. Марочность получаемого вяжущего должна соответствовать марке М400 – М500.

Таким образом, получены вяжущие, сопоставимые с рыночными аналогами. Благодаря использованию магнитно-индукционного помола и гранулированного шлака в качестве основы вяжущего, снизятся количество этапов производства и энергозатраты, следовательно, повысятся экономические показатели технологии, кроме того, улучшится экологическая ситуация в регионах с металлургическими предприятиями, будут высвобождены значительные площади земельных угодий.

Выражаю благодарность Кузнецову Д.В., Хайдарову Б.Б., Суворову Д.С., Лучниковой Г.Г.

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК CZTS МЕТОДОМ ОДНОСТАДИЙНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ ПРИ МАЛЫХ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ СЕРЫ

Желтов К.А.

Россия, Институт проблем химической физики РАН, kirillzheltov@gmail.com

На протяжении последних десяти лет тонкие плёнки четверных соединений меди типа кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) представляют большой интерес для использования их в качестве поглощающих слоёв в солнечных элементах. Эти плёнки относятся к прямозонным полупроводникам *p*-типа, их преимуществами являются высокий коэффициент поглощения света – более 10⁴ см⁻¹, и оптимальное значение ширины запрещённой зоны – 1,5 эВ. В данной работе представляло интерес исследование влияния малых парциальных давлений серы на структуру и свойства тонких плёнок кестеритов, полученных методом одностадийного электрохимического осаждения.

Синтез методом одностадийного электрохимического осаждения осуществлялся в трёхэлектродной электрохимической ячейке при постоянном потенциале $E = -1,04$ В в течение 45 минут. В качестве рабочего электрода выступала подложка стекло/Мо, противоелектрода – графитовый стержень, электрода сравнения – электрод ЭСр-0101-3,0. В качестве рабочего раствора использовалась смесь 0,02 М CuSO_4 + 0,01 М ZnSO_4 + 0,02 М SnSO_4 + 0,02 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, буферный раствор и комплексообразователь состоял из 0,2 М Na_3Cit + 0,1 М H_3Cit (рН = 5,5). Отжиг полученных прекурсорных плёнок осуществлялся в трёхзонной печи в активной атмосфере серы, содержание которой в реакторе варьировалось в количестве $m(\text{S}) = 1 \div 10$ мг. Центральная зона печи нагревалась до $t_1 = 550$ °С, температура боковых зон поддерживалась на уровне $t_2 = 200$ °С. Время отжига τ составляло 30 минут.

Данные РФА позволили установить, что соотношение кестеритной и примесных фаз в полученных тонких плёнках зависит от парциального давления серы в реакторе – увеличение количества серы во время отжига позволяет получать однофазные образцы (кривые 4 и 5 на рис. 1а). Однако из-за совпадения пиков кестеритной и некоторых примесных фаз, таких как ZnS и Cu_2SnS_3 , рентгенофазовый анализ не всегда позволяет однозначно определить фазовый состав, поэтому для более точного анализа необходимо проведение исследования методом спектроскопией комбинационного рассеяния.

Анализ спектров КР показал, что однофазными были тонкие плёнки, полученные при отжиге в условиях наибольших парциальных давлений серы $p(\text{S}) = 3 \div 6$ кПа (кривые 4 и 5 на рис. 1б). В отсутствие серы кестеритные пики (сдвиг КР 337–338 см⁻¹, 287–289 см⁻¹) не наблюдаются (кривая 0 на рис. 1б). Характерный для фазы SnS пик (сдвиги КР 189 см⁻¹ и 220 см⁻¹) может являться признаком образования дефектной структуры тонкой плёнки CZTS (кривая 3 на рис. 1б). Факт образования фазы MoS_2 (сдвиги КР 410 см⁻¹ и 384 см⁻¹; кривая 3 на рис. 2) отмечается в ряде

публикаций однако однозначное влияние этой фазы на оптические и электрофизические свойства до сих пор не установлено. Её формирование можно объяснить нехваткой серы для образования кестеритной фазы.

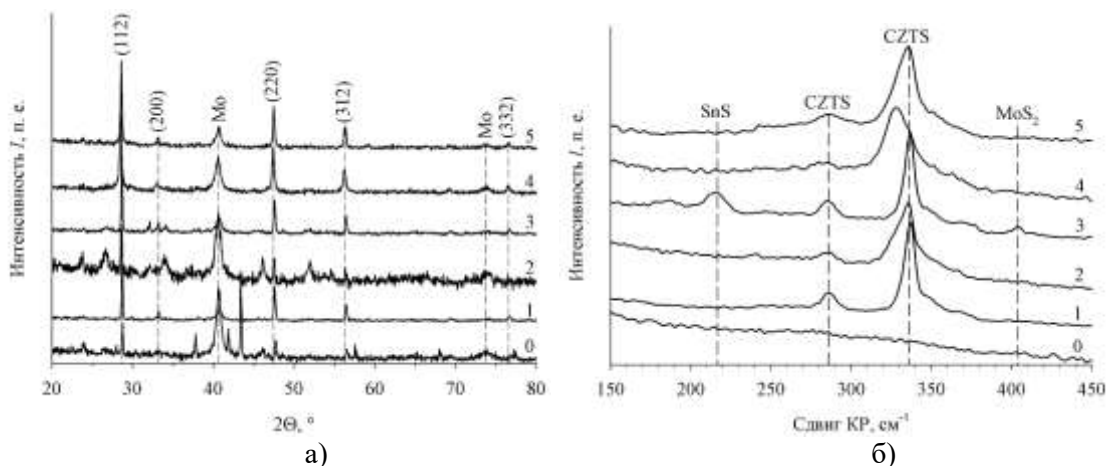


Рисунок 1 – Дифрактограммы (а) и спектры комбинационного рассеяния (б) образцов CZTS, полученных из цитратного буферного раствора при потенциале $E = -1,04$ В и отожжённых при различном парциальном давлении паров серы в реакторе: 0 – 0 кПа; 1 – 0,6 кПа; 2 – 1,2 кПа; 3 – 1,8 кПа; 4 – 3 кПа; 5 – 6 кПа.

На основе спектров отражения по методике было установлено, что ширина запрещённой зоны E_g тонких плёнок CZTS в среднем составила 1,5 эВ, что согласуется с результатами предыдущих работ.

Методом РЕС было установлено, что поглощающие слои CZTS, полученные в ходе жидкофазного синтеза, являются фотопроводящими. Это подтверждается периодическим возрастанием плотности тока в катодной области на вольтамперной зависимости в условиях импульсного освещения образцов (кривая 1, рис. 2). Полученные образцы являлись полупроводниками p -типа, так как фотоотклик наблюдался в области отрицательных потенциалов [Ошибка! Закладка не определена.]. Можно предположить, что отсутствие побочной фазы MoS_2 положительно сказывается на фоточувствительности. Для сравнения на рис. 2 (кривая 2) приведён пример вольтамперной зависимости для образца, не обладающего фоточувствительностью.

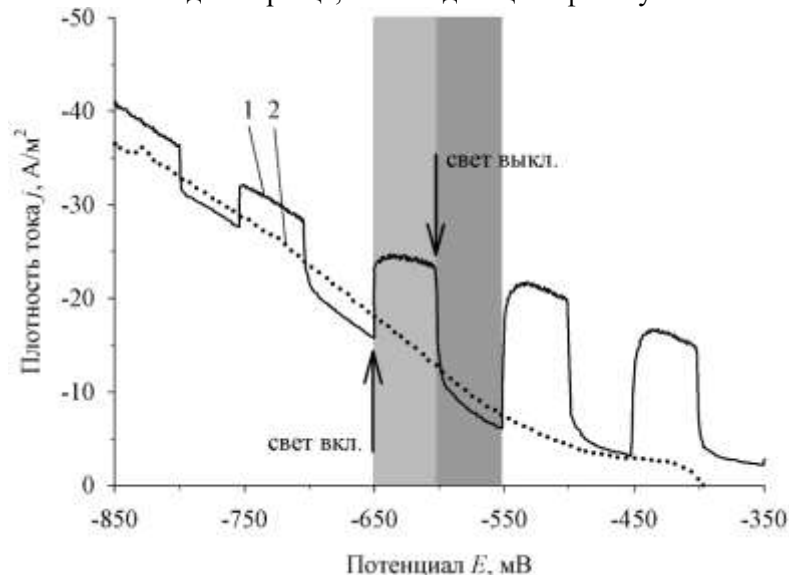


Рисунок 2 – Вольтамперная зависимость в фотоэлектрохимической ячейке (РЕС) в условиях импульсного освещения для образцов, полученных методами: 1 – одностадийного электрохимического осаждения; 2 – PVD-синтеза. Стрелками на рисунке показаны периодические моменты включения и выключения света.

Таким образом, было установлено, что метод одностадийного электрохимического осаждения из цитратного буферного раствора при потенциале $E = -1,04$ В с последующей стадией отжига в активной атмосфере серы при температуре $t = 550$ °С и парциальном давлении паров серы в реакторе

$p = 3 \div 6$ кПа позволяет получать фоточувствительные однофазные тонкие плёнки CZTS с минимальным содержанием примесных фаз и энергией запрещённой зоны $E_g \approx 1,5$ эВ.

Автор выражает признательность к.х.н. Ракитину В.В. и д.ф.-м.н., проф. Новикову Г.Ф. за интерес к работе и ценные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: грант № 16-08-01234.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАНГАНИТОВ $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Заспанова Ю. А.

Россия, ИХТТ УрО РАН, e-mail: julia1804zaspanova@gmail.com

Манганиты с перовскитоподобной структурой привлекают к себе внимание как перспективные термоэлектрические, катодные и каталитические материалы. Введение кремния в такие манганиты вызывает образование кислородных вакансий и смешанную валентность марганца [1]. В настоящей работе синтезированы манганиты $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $0.05 \leq x \leq 0.15$, и проведено исследование влияния содержания кремния на их структуру и электрофизические свойства.

Исследуемые образцы получали методом твердофазного синтеза из карбонатов кальция и стронция, диоксида кремния и оксида Mn_2O_3 при температурах $900\text{--}1380^\circ\text{C}$ с гомогенизацией промежуточных продуктов. Рентгенограммы полученных образцов $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ показывают образование однофазных манганитов с перовскитоподобной структурой, рисунок 1. При комнатной температуре образцы ($0.05 \leq x \leq 0.15$) имеют орторомбическую структуру (пр. гр. $Pnma$). Увеличение параметров элементарной ячейки с ростом содержания кремния (таблица 1) отражает соответствующее увеличение концентрации ионов трехзарядного марганца, имеющих больший ионный радиус ($0.645 \text{ \AA}$), чем исходные ионы Mn^{4+} ($0.53 \text{ \AA}$).

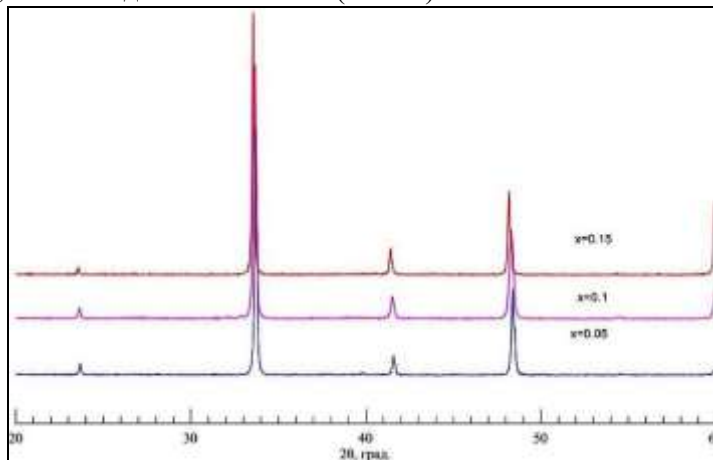


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки и объем образцов $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$

x	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
0.05	5.3320	7.5209	5.3166	213.2033
0.10	5.3461	7.5400	5.3228	214.5599
0.15	5.3464	7.5517	5.3397	215.5872

На рисунке 2 представлены температурные зависимости электропроводности образцов $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ в координатах Аррениуса. Электропроводность образцов увеличивается с ростом температуры, что указывает на активационный характер зависимости электропроводности, что согласуется с прыжковым механизмом переноса электронов. Энергия

активации увеличивается с ростом содержания кремния и для образца с $x=0.05$ составляет 9.4 кДж/моль, для $x=0.1$ – 11.1 кДж/моль, а для $x=0.15$ – 16.6 кДж/моль.

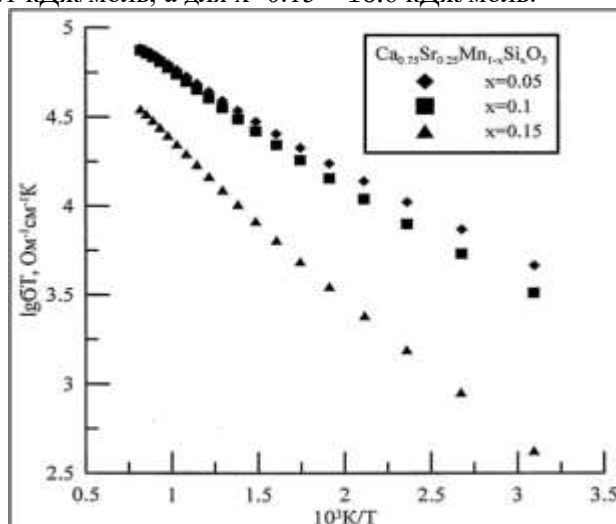


Рисунок 2 – Зависимость электропроводности образцов $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ от обратной температуры

Отрицательные значения термоЭДС обусловлены образованием в исследуемых образцах носителей заряда n – типа, рисунок 3. Уменьшение абсолютных значений термоЭДС при повышении температуры объясняется активационным характером электропереноса и образованием дополнительного количества ионов Mn^{3+} при удалении кислорода из образцов по реакции (1) выше 600°C:

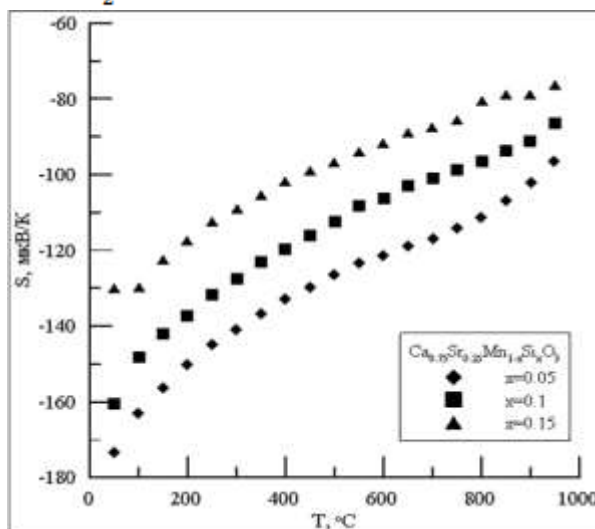


Рисунок 3 – Зависимости термоЭДС образцов $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ от температуры

На основе результатов измерений электропроводности и термоЭДС в манганитах $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ рассчитаны температурные зависимости фактора мощности $S^2\sigma$. Максимальная величина $S^2\sigma$ получена для манганита с $x=0.05$ около 600°C.

Результаты исследования показывают перспективность использования кремния в качестве модифицирующей добавки для регулирования электрофизических свойств манганитов со структурой перовскита, а также использование синтезируемых образцов в качестве материалов с n – типом проводимости для термоэлектрических преобразователей в интервале температур 25 – 700°C.

Porras-Vazquez J.M. Investigation into the effect of Si doping on the performance of $\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ SOFC cathode materials/ J.M. Porras-Vazquez, E.R. Losilla, P.J. Keenan, C.A. Hancock, T.F. Kemp, J.V. Hanna, P.R. Slater // Dalton Transactions. – 2013. – V. 42. – P. 5421–5429.

Выражение благодарности. Леонидов И. А.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-08-01395 «Разработка принципов создания термоэлектрических генераторов на основе новых оксидных материалов».

ВЯЗКОСТЬ НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ РЗЭ

Иванов А. В.

Россия, Институт металлургии УрО РАН, fair_spirit@list.ru

При выращивании полупроводниковых монокристаллов в качестве флюсов широко применяются боратные расплавы, в состав которых для микролегирования кристаллов вводят оксиды редкоземельных элементов лантанидного ряда [1–2]. Большой интерес вызывает вязкость расплавленных флюсов, определяющая процессы, протекающие на границе расплав-кристалл. Вязкость боратных расплавов зависит от состава и структурных единиц, определяющих особенности межчастичных взаимодействий.

Методика эксперимента.

Измерения вязкости проводили вибрационным методом в печи сопротивления в платиновых тиглях, при этом использовали измерительный щуп из платины диаметром 1 мм. Относительная ошибка составила $\pm 5\%$.

Для исследований применяли материалы: B_2O_3 , Na_2O – о. с. ч.; La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 – х.ч.

Оксиды РЗЭ подвергали механоактивации, воздействием на частицы порошка ударной сжимающей нагрузки. Механоактивацию оксидов РЗЭ проводили на установке АГО-2С в течение 3 мин. Перемешивание компонентов с оксидом бора проводили на центробежной мельнице «Fritsch» в течение 5 мин. В дальнейшем при плавлении добавляли Na_2CO_3 в количестве, необходимом для получения в расплавах концентрации 8.7, 22.07 и 30.3 мас. % Na_2O .

Результаты измерений и обсуждение.

Плавление оксида бора происходит при температурах выше 843 К, поэтому гидроксильная группа OH^- вносится в расплавы B_2O_3 – M_2O_3 (M_2O_3 – оксид РЗЭ) в основном с гидратированным B_2O_3 . В расплавах B_2O_3 – M_2O_3 концентрация гидроксильных групп будет зависеть от времени нахождения B_2O_3 на воздухе и его степени измельчения. Надо отметить, что при нагреве до 1500 К значительная часть гидроксильных групп останется, но часть уходит из расплава.

Вязкость (η) расплавленного оксида бора при температуре 1550 К составляет 1.6 Па·с, а энергия активации вязкого течения (E_η) по экспериментальным данным – 62 кДж/моль. Введение 1 мас. % механоактивированных оксидов РЗЭ в B_2O_3 незначительно изменяет η и энергии активации вязкого течения, а также сдвигает температуру начала затвердевания в область более высоких температур [3]. Вязкость боратных расплавов при 1580 К составляет 1.23–2.07 Па·с. С ростом содержания Na_2O до 8.7 мас. % значения η снижаются до 0.2–0.85 Па·с. С увеличением содержания Na_2O до 22.07 мас. % вязкость принимает значения 0.04–0.08 Па·с. Добавки до 30.3 мас. % мало изменяют η , которая составляет 0.03–0.09 Па·с. Введение в расплавы оксида натрия вызывает изменение температуры начала затвердевания. По сравнению с расплавами B_2O_3 – M_2O_3 в натриевоборатных системах с оксидами РЗЭ наблюдается снижение температуры затвердевания на ~150 К.

Температурная зависимость вязкости боратных расплавов коррелирует с характером изменения базовых и надструктурных единиц в зависимости от состава [4]. Изменения строения расплавов, как от состава, так и от температуры меняют межчастичные взаимодействия, которые определяют η расплава.

В изученных расплавах с содержанием 8.7 мас. % Na_2O с ростом температуры наблюдается распад бороксольных колец с преобразованием их в неупорядоченную сетку из треугольников BO_3 . С изменением температуры происходит перестройка структуры среднего порядка, что приводит к понижению вязкости.

В боратных расплавах, содержащих 22.07 мас. % Na_2O , с ростом температур такие группировки как тетраборатные распадаются на бороксольные кольца, диборатные группы и симметричные треугольники. В расплавах координационное число иона РЗЭ становится максимальным и равным 8.

В расплавах с содержанием Na_2O 30.3 мас. % бороксольные кольца практически отсутствуют. Основными надструктурными единицами являются диборатные и ди-триборатные группировки. В этой области составов происходит разрушение мостиковых связей в кольцевых группировках и образование метаборатных групп BO_2O^- . Также начинает возрастать координационное число катионов натрия. Происходит увеличение числа ионных связей, что вызывает снижение вязкости. Повышение температуры способствует ускорению этих процессов.

На логарифмических зависимостях вязкости от обратной температуры для исследованных расплавов установлены высоко- и низкотемпературные участки с различной энергией активации вязкого течения (E_η). В изученных системах при добавках 8.7 мас. % Na_2O E_η составляет 43–70 кДж/моль для высокотемпературных участков и 68–112 кДж/моль для низкотемпературных участков. Рост концентрации Na_2O до 22.07–30.3 мас. % значительно повышает энергию активации вязкого течения: до 50–130 кДж/моль на высокотемпературном участке и до 150–225 кДж/моль на низкотемпературном.

Положение низкотемпературного участка указывает на разрушение крупных полиборатных групп типа тетраборатных и их преобразование в более простые группировки, т.е. в этом температурном интервале меняется структура среднего порядка. На высокотемпературном участке наряду с продолжающимся процессом разрушения крупных группировок, включая бороксольные кольца, происходит перестройка структуры ближнего порядка, т.е. преобразование метабортных тетраэдров $\text{BO}_{4/2}\text{O}^-$ в асимметричные треугольники $\text{BO}_{3/2}\text{O}^-$ [4].

Увеличение концентрации оксида натрия в боратном расплаве увеличивает число ионных связей, а повышение температуры разрушает крупные полиборатные группировки, переводя их в более простые фрагменты. Эти изменения структуры ближнего и среднего порядка снижают вязкость боратных расплавов.

Наблюдается периодическая зависимость вязкости при увеличении атомного номера лантанида, которая определяется тетрадным эффектом. Области с минимумами значений вязкости приходятся на ионы Ce (III), Eu (III), Dy (III) и Tm (III) с наибольшей энергией стабилизации. Тетрадный эффект связан с соответствующим изменением энергий электронных термов в ряду лантанидов.

Работа выполнена по программе в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме 0396-2015-0077.

Выражаю благодарность за помощь в проведении научных исследований Корчемкиной Н.В., Рябову В.В.

Список публикаций:

- [1] Руденко В.В. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 12. С. 1483–1485.
- [2] Светлякова Т.Н., Кононова Н.Г., Кох А.Е. и др. // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 1. С. 117–121.
- [3] Истомин С.А., Хохряков А.А., Рябов В.В. и др. // Расплавы. 2014. № 5. С. 69–77.
- [4] Истомин С.А., Иванов А.В., Рябов В.В. и др. // Расплавы. 2011. № 4. С. 11–16.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА БЕМИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.

Козерожец И.В.

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Irina135714@yandex.ru

Получение наноразмерных порошков бемита является самостоятельной задачей, важной для реализации в промышленности. Наноразмерный порошок бемита имеет как самостоятельное применение в области технической керамики, при создании покрытий, как адсорбент вредных веществ из стоков производств, а также является переходной формой при синтезе корунда с заданным размером частиц.

Сущность разработанной технологии заключается в последовательном синтезе наноразмерного порошка γ – оксида алюминия по целлюлозной технологии с его последующей гидротермальной обработкой.

Гидротермальная обработка синтезированного γ – оксида алюминия с насыпной плотностью 0,018 г/см³, с теплопроводностью при комнатной температуре 0,03 Вт/(м·К), пористостью 99,5% и значением удельной поверхности 160 м²/г, проводилась в лабораторных автоклавах объемом 18 см³ в 1,5 масс. % растворе HCl .

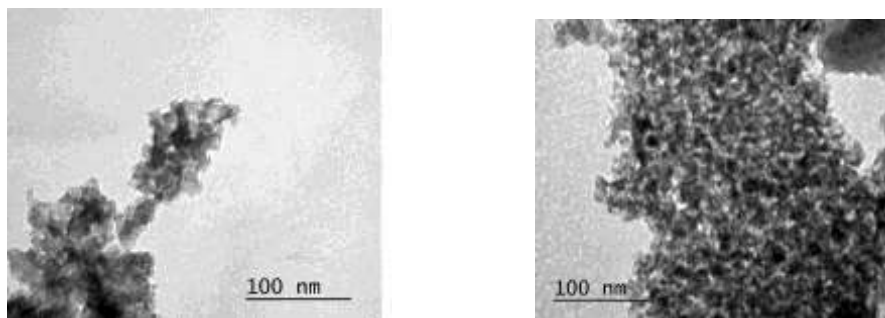


Рис. 1. ПЭМ – изображения γ – Al_2O_3 , полученного по целлюлозной технологии.

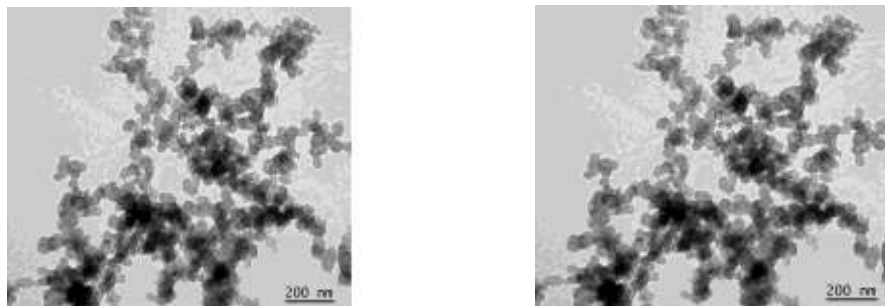


Рис. 2. ПЭМ – изображения бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ – Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 15,9 атм. в течение 24 ч.

После гидротермальной обработки наноразмерного порошка γ – Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 15,9 атм. в течение 0,5 ч. размеры и формы кристаллов не изменяются. На дифрактограмме этого образца присутствует только фаза бемита (AlOOH), что подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре этого образца появляются полосы, присущие бемиту: 3300 см^{-1} и 3083 см^{-1} , что характерно для межслоевых и внутрислоевых колебаний (ОН)-групп бемита соответственно. Полоса деформационных колебаний молекулярной воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (при 1613 см^{-1}) выражена более интенсивно. Так, проявляются значения полос при 1146 см^{-1} и 1074 см^{-1} , которые соответствуют ассиметричным и симметричным деформационным колебаниям связи $\delta_{\text{as}}\text{ Al-OH}$ и $\delta_{\text{s}}\text{ Al-OH}$. Полосы поглощения 726 см^{-1} и 624 см^{-1} , являющиеся компонентами моды AlO_6 , соответствуют симметричным ($\nu_{\text{s}}\text{ Al-O}$) и ассиметричным ($\nu_{\text{as}}\text{ Al-O}$) деформационным колебаниям связи алюминий-кислород (Al=O). Полоса поглощения при 480 см^{-1} выражена слабо и представляет собой плечо. ПЭМ-изображение бемита (AlOOH), полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ – Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды 15,9 атм. в течение 0,5 ч., представлено на рис.2.

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОСУЛЬФАТФОСФАТОВ ЦЕЗИЯ

Коморников В. А.

Россия, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, v.a.kom@mail.ru

Отработана методика получения композиционных материалов с принципиально новым типом добавки - полиалюмофосфатом (« AlPO_4 »). Впервые получены протонпроводящие композиционные материалы $x\text{CsH}_2\text{PO}_4-(1-x)\text{AlPO}_4$; $x\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)-(1-x)\text{AlPO}_4$; $x\text{Cs}_6(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4-(1-x)\text{AlPO}_4$ в широком интервале составов. С применением широкого спектра инструментальных методов анализа проведено комплексное сравнительное исследование их физико-химических и транспортных свойств.

Одним из направлений развития экологически безопасных энергетических технологий является разработка топливных элементов на водороде (водородная энергетика). Наиболее важным компонентом любого водородного топливного элемента является протонообменная мембрана, к свойствам которой предъявляются определенные технические требования: высокая ионная проводимость при температуре эксплуатации, низкая газопроницаемость, низкий коэффициент диэлектрических потерь. Необходимо отметить, что параметр проводимости для материала мембраны является ключевым и напрямую влияет на энергоэффективность топливного элемента.

Перспективными для указанных применений материалами являются соединения семейства с общей формулой $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M=K, Rb, Cs, NH_4$; $XO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$). Одним из уникальных свойств кристаллов этого семейства, названного суперпротониками, является аномально высокая протонная проводимость при относительно невысокой температуре, проявляющаяся в следствие фазового перехода. Причем суперпротонная проводимость в них связана только со структурными особенностями данных соединений и не зависит от влажности, дефектов реальной структуры или влияния легирующих добавок. Впервые аномально высокая протонная проводимость кристаллов $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$ была экспериментально обнаружена и исследована в ИК РАН [1].

О перспективности использования материалов на основе кристаллов-суперпротоников для мембран топливных элементов на водороде упоминалось в ведущих научных журналах "Nature" [2], "Physics Today" [3].

Технологически важным является вопрос о получении и исследовании новых кристаллов, структурной обусловленности их уникальных свойств, возможности расширения температурного диапазона существования суперпротонной фазы. Такие исследования активно ведутся как в России [4, 5], так и в других странах [6, 7].

С применением специальной методики препаративного синтеза получены композиционные материалы $xCsH_2PO_4-(1-x)AlPO_4$; $xCs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)-(1-x)AlPO_4$; $xCs_6(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4-(1-x)AlPO_4$ в широком интервале составов. Особенностью применяемого при синтезе подхода является образование протонпроводящей фазы и армирующей полиалюмофосфатной добавки в одном объеме. Применение данной методики на макроуровне позволяет получать упомянутые материалы в виде сравнительно тонких прозрачных пленок с заданной геометрией (Рис.1).

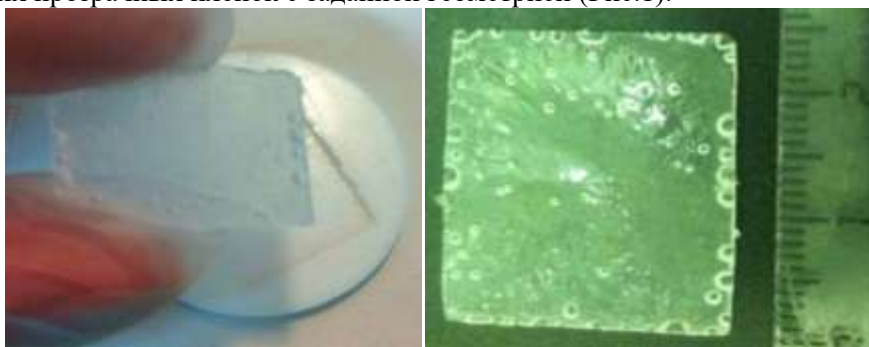
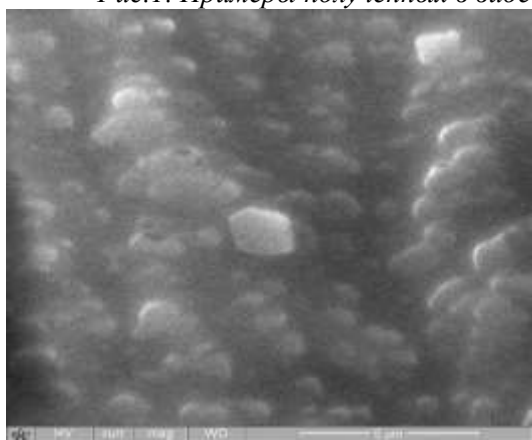
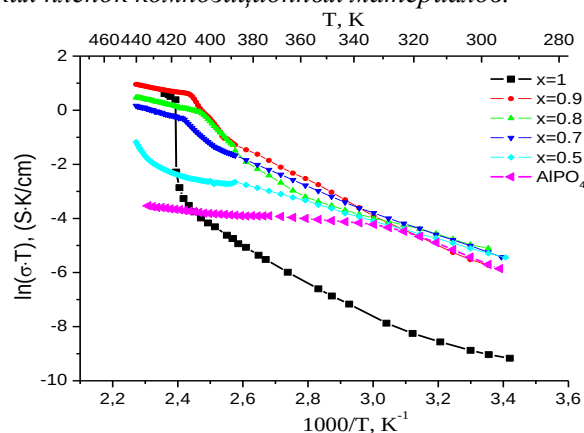


Рис.1. Примеры полученных в виде тонких пленок композиционных материалов.



a)



b)

Рис.2. а) Результаты SEM поверхности образцов композиционного материала. Величина нормировочного отрезка - 5 мкм, видны кристаллиты проводящей фазы, показано отсутствие пор и пустот; б) Температурная зависимость проводимости для материалов на примере $xCs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)-(1-x)AlPO_4$ в сравнении с монокристаллом

При этом на микроуровне (Рис. 2а) применение такого подхода приводит к получению материалов с большей плотностью и большей площадью межфазной границы (в сравнении с протонпроводящими композиционными материалами на оксидных добавках типа $xM_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2} - (1-x)SiO_2/TiO_2/SnO_2$, ($M=K, Rb, Cs, NH_4$; $XO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$)). Эта особенность реализована за счет заполнения пространства между образующимися в первую очередь кристаллитами проводящей фазы в значительной степени аморфной фазой полиалюмофосфата (условно - $AlPO_4$).

Сравнительный анализ температурной зависимости проводимости для исследуемых материалов выявил повышенные в сравнении с однофазным кристаллом-суперпротоником показатели (Рис.2b), при этом за счет собственной проводимости полиалюмофосфатной добавки происходит снижение энергии активации проводимости.

Выводы:

Благодаря примененному подходу образование протонпроводящей фазы и фазы $AlPO_4$ происходит в одном объеме. Вариативность параметров сушки образцов, соотношения катионов алюминия и фосфат-анионов в составе алюмофосфатной добавки позволяет регулировать свойства композиционных материалов в широких пределах.

Повышенная проводимость исследованных материалов в сравнении с монокристаллами соединений-суперпротоников указывает на дополнительный вклад в проводимость алюмофосфатной добавки наряду с проводимостью по межфазной границе. Это позволяет предполагать способность алюмофосфатной добавки участвовать в процессе протонного транспорта наряду с используемой протонпроводящей фазой.

В значительной степени аморфное состояние фазы $AlPO_4$ в составе композиционного материала положительно сказывается на его механических (высокая однородность, прозрачность материала) и проводящих (за счет большей площади межфазной границы, более сильного поверхностного взаимодействия между частицами разных фаз) свойствах.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента МК-3403.2017.3 «ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КИСЛЫХ СОЛЕЙ ОДНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62114X0005).

Список литературы

1. А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Шагина // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т.36. № 11. С. 381.
2. Norby T., Haile S.M., Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Merle R.V. // Nature. 2001. V.410. P.877
3. Fitzgerald R. // Physics Today. 2001. V.54. P.21
4. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2.
5. Баранов А.И. // Кристаллография. 2003. Т. 48. №6. С. 1081
6. Haile S.M., Chisholm C.R.I., Sasaki K., Boysen D.A., Uda T. // Faraday Discussions. 2007. V.134. P.17.
7. Varga A., Brunelli N.A., Louie M.W., Giapis K.P., Haile S.M. // J. Materials Chem. 2010. V.20. P.2190

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ И ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

Коняев И.В.

Россия, Воронежский Государственный Университет, www.450_asd@mail.ru

На современном этапе развития невозможно представить микроэлектронику без плазменных технологий обработки. Она находит свое применение на различных этапах производства, таких как очистка, формирования рельефа, удаление нарушенных слоев и др.

В настоящей работе представлен сравнительный анализ влияния основных технологических параметров, таких как подводимая мощность и давление в реакционно-разрядной камере на кинетику травления ниобата и танталата лития во фторсодержащей плазме. Рассматриваемые материалы имеют широкое применение при производстве устройств опто- и акустоэлектроники, микросистемной техники и функциональной электроники. Процессы плазменного травления образцов проводились на установке Corial D250 с термостатическим реактором диодного типа, позволяющим поддерживать температуру с точностью $\pm 1^\circ C$. Морфология поверхности оценивалась

методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на SOLVER P47 (NT-MDT, Россия) совместно с ЦКПНО ВГУ.

Мощность является основным энергетическим фактором, определяющим внутренние характеристики газоразрядной плазмы – энергию, концентрацию, функцию распределения частиц по энергиям и др. С изменением мощности могут изменяться не только физические характеристики, но и химический состав газоразрядной плазмы, что сказывается как на абсолютных, так и на относительных скоростях травления [1]. По результатам экспериментов наблюдается нелинейный рост скорости травления с увеличением подводимой мощности, который объясняется увеличением скорости генерации химически активных частиц (ХАЧ) в разрядной камере в результате электронного удара. Стоит отметить сохранение общей динамики изменения скоростей во всем исследуемом диапазоне мощностей для ниобата и танталата лития. При этом имеет место существенная разница (в 8-15 раз) в скоростях травления ниобата и танталата лития при одинаковых технологических параметрах.

Давление – параметр, определяющий концентрацию исходных молекул SF_6 , а также ионов, электронов и радикалов в реакционно-разрядной камере. Наблюдается спад скоростей травления как для ниобата, так и для танталата лития с увеличением давления. Это обусловлено прежде всего уменьшением длины свободного пробега и, как следствие, уменьшением энергии электронов и вероятности образования радикалов фтора (основной компоненты плазмы, осуществляющей травление).

В качестве эталонного образца при анализе качества поверхности использовались исходные полированные образцы ниобата и танталата лития, значение шероховатости для которых составляло менее 5 нм. Анализ морфологии поверхности после процесса травления на глубину 10 мкм, проведенный на атомно-силовом микроскопе показал увеличение средних значений шероховатости до значений 250-300 нм. Данные результаты можно считать вполне приемлемыми для технологии производства приборов микросистемной техники и функциональной электроники.

Таким образом, можно с уверенностью отметить, что процесс плазменной обработки позволяет достигнуть как приемлемых скоростей обработки, так и достаточно высокого качества морфологии поверхности.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Бормонтову Евгению Николаевичу и консультанту кандидату технических наук Дикареву Юрию Ивановичу за помощь в подготовке материалов работы.

Список литературы:

1. Гуляев, В.В. Особенности травления ниобата лития фторсодержащими радикалами / В.В. Гуляев, Ю.И. Дикарев, С.М. Цветков, Е.Н. Бормонтов // Вестник ВГТУ. – 2009. – Т. 5, № 7. – С. 143-147.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ЕГО СОДЕРЖАЩИХ.

Кравченко К. Н.

*Россия, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,
daimon1605@mail.ru*

Ванадий находится в V группе периодической таблицы. Валентное состояние элемента может быть 2, 3, 4, 5. Соединения двух- и трехвалентного ванадия неустойчивы, являются сильными восстановителями.

Наибольшее практическое значение имеют производные пятивалентного ванадия. Характерен переход от валентности V^{5+} к валентности V^{4+} и обратно.

Нормальный электродный потенциал системы $V^{5+}/V^{4+} = +1,01\text{В}$.

Известны четыре оксида ванадия: закись VO (или V_2O_2), полуторный оксид V_2O_3 , диоксид VO_2 (его же называют четырехокисью, обозначая V_2O_4) и, наконец, пентаоксид V_2O_5 .

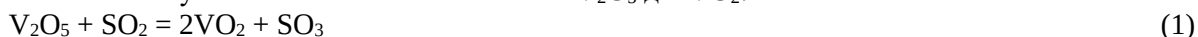
Пентаоксид ванадия или ванадиевый ангидрид V_2O_5 - наиболее важное из всех соединений ванадия.

Растворимость V_2O_5 в воде невелика и при 25°C составляет 0,005-0,07 вес.%. Водные растворы V_2O_5 имеют кислую реакцию и, реагируя со щелочами, дают соли. В зависимости от кислотного раствора, гидратированный пентаоксид ванадия выпадает в осадок в виде $V_2O_5 \cdot 3H_2O$; $V_2O_5 \cdot 2H_2O$; $V_2O_5 \cdot H_2O$, что соответствует орто-, пиро-, метаванадиевым кислотам.

Таблица 1.
Некоторые свойства оксидов ванадатов.

Формула	Цвет	Удельный вес	Температура плавления, °С	Теплота образования, ккал/моль
VO	серый	5,23-5,76	-	106±6
V ₂ O ₃	черный	4,84	2000	300±9
VO ₂	темно-синий	4,26	1967	171±2
V ₂ O ₅	красно-желтый	3,32	675	373±2

Пентаоксид ванадия и его растворы в кислой среде в ряде случаев являются окисляющими агентами. Степень восстановления ванадия зависит от природы восстановителя, концентрации. Так, сернистый газ в отсутствии влаги восстанавливает V₂O₅ до VO₂:



Эта реакция лежит в основе действия ванадиевых катализаторов в производстве серной кислоты. Сухой HCl в присутствии водоотнимающего средства образует оксихлорид VOCl₃:



Концентрированные растворы HCl при нагревании растворяют V₂O₅ с выделением хлора:



В водных растворах, подкисленных серной кислотой, ванадий восстанавливается амальгамой висмута до четырехвалентного состояния, магнием – до трехвалентного и цинковой амальгамой – до двухвалентного.

Пентаоксид ванадия содержится в минерале щербинаита и в составе ванадиевых руд, в отработанных ванадиевых катализаторах сернокислотного производства и в составе сплавов.

Ограниченность ванадийсодержащих руд предполагает извлечение пентаоксида ванадия из вторичного сырья, содержание в которых в десятки раз превышает содержание в рудах., сокращает расходы по добыче и транспортировке.

Предложены несколько методов извлечения.

Метод получения пентаоксида ванадия прокаливанием на воздухе метаванадата аммония (для производства катализатора органического синтеза):



Метод получения пентаоксида ванадия из отработанного катализатора производства серной кислоты, проводится окислением H₂SO₄, по реакции:



После отделения калиевых остатков и примесей, реакцией выщелачивания осаждают готовый пентаоксид:



Данный метод эффективен для производства регенерированного катализатора, приближение метода к сернокислотному производству позволит снизить расходы на продукты и вернуть катализатор обратно на стадию окисления диоксида серы.

Получение пентаоксида ванадия в токе воздуха:



Представленные методы позволяют получать пентаоксид ванадия, регулируя образования отходов и сокращая их количество. Позволяют получать дополнительную прибыль от их реализации.

Приближение данных методов к производствам с образованием отходов содержащих пентаоксид ванадия, позволяет использовать ресурсы данных предприятий, для производства дополнительных продуктов, экономя реагенты.

Полученный таким образом пентаоксид ванадия возможно использовать повторно в производстве, либо получать металлический ванадий.

Металлический ванадий получают несколькими способами, например, восстановлением его пятиоксида сильным восстановителем. Восстановитель не должен вступать в реакцию с ванадием и растворяться в нем. Наиболее пригодным восстановителем оказался металлический кальций. Процесс восстановления ведут в герметичной стальной бомбе. Качество получаемого металла сильно зависит

от содержания в нем азота и других газов, которые переходят в металл из исходных веществ - пятиокси ванадия и металлического кальция. Поэтому для получения пластического металла, содержащего минимальное количество примесей, требуется тщательно очищать исходные материалы и, кроме того, применять большой избыток кальция.

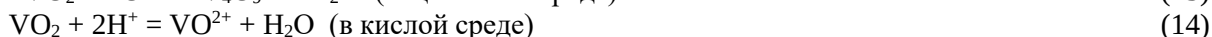
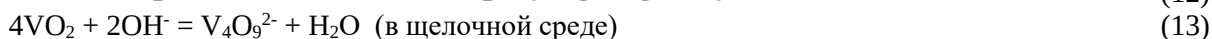
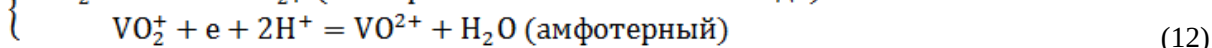
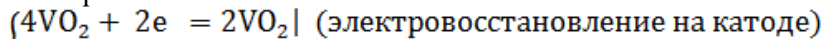


Выход ванадия составляет 99,3 - 99,8 %-ного металлического ванадия в виде шариков или дробин диаметром не более 9,5 мм по приведенной реакции.

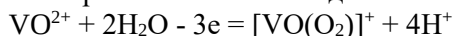
Применение ванадия возможно в производстве легированных сталей.

Извлечение ванадия из растворов содержащих ионы ванадия проводится методом электролиза.

Электролиз:



Электроокисление на аноде:



растворов, ванадиевых кислот и электролитов.

Соединения ванадия являются перспективным материалом для микроэлектроники, тепловых и механических сенсоров, так как обладает уникально низкой температурой перехода полупроводник-проводник 68°C.

Только экономически выгодной технологией возможно решить проблему образования большого количества отходов. Внедрение и разработка методов извлечения редких рассеянных элементов из материалов их содержащих позволяет снизить образование токсичных отходов (соединения ванадия токсичны и относятся к 3 классу опасности), позволяет экономить редкий рассеянный металл и производить продукцию не уступающую заграничной, при этом соответствуя государственным стандартам.

Выражаю благодарность научному руководителю к.х.н., ст. преподавателю Суровой В. Э.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА И ТИПА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА НА СТАБИЛИЗАЦИЮ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ SiO_2

Кретинина В.Н.

Россия, ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет

E-mail: biktorij@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания высокопрочных структур цементных композитов, устойчивых к различным видам механических воздействий. Одним из наиболее распространенных способов модифицирования структуры цементных композитов является введение высокоактивных микродобавок на основе аморфизированных оксидов, входящих в состав микрокремнезема, микроглинозема, метакаолина и других. Микро- и нанодисперсный кремнезем благодаря своей высокой реакционной способности легко взаимодействует с компонентами цементной системы, а также может выступать в качестве микронаполнителя, всё это позволяет получать модифицированные плотные структуры цементного камня с небольшим содержанием микропор [1].

Целью данной работы являлось изучение процесса синтеза комплексных устойчивых во времени нанодобавок (КНД) на основе SiO_2 . Объектом исследования являлись комплексные добавки, состоящие из нанодисперсного кремнезема, стабилизированного различными типами суперпластификаторов Sika®ViscoCrete®20 HE, GLENIUM®ACE 30, Sikament®FF.

Исходными компонентами для получения НРЧ SiO_2 являлись силикат натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), марки ХЧ, ГОСТ 50418-992; соляная кислота (HCl), марки ХЧ, ГОСТ – 3118 – 77; дистиллированная вода, ГОСТ 6709; СП – Sika®ViscoCrete®20 HE (на основе водных композиций модифицированных поликарбоксилатных эфиров), СП GLENIUM®ACE 30 (на основе сульфированных меламинаформальдегидных эфиров), СП Sikament®FF (на основе поликарбоксилатных эфиров).

В основе получения наночастиц гидратированных оксидов кремния из водных растворов их солей лежит создание условий, обеспечивающих гидролиз ионов и их дальнейшую поликонденсацию [2]. В процессе синтеза было необходимо достигнуть минимальной агломерации частиц, для чего в

ходе эксперимента производилась стабилизация НРЧ суперпластификатором. Варьировалась массовая доля синтезированных НРЧ, массовая доля СП принималась равной 0,2 %.

Таблица 1

Параметры золь-гель процесса синтеза комплексной добавки на основе наночастиц SiO_2

п/п	Система	Прекурсоры						Условия синтеза		pH по окончании синтеза
		Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O		Кислота		СП		t, мин	T, °C	
		ω _{SiO₂} , %	m, г	моль/л	V, мл	V, мл	ω, %			
1	КНД-1: SiO ₂ – СП Sika [®] ViscoCrete [®] 20 HE	0,1	0,8606	0,05	62	0,73	0,2	25	20	5
2		0,01	0,0861	0,05	62	0,73	0,2	30	20	7
3		0,001	0,0086	0,05	62	0,73	0,2	40	20	6
4	КНД-2: SiO ₂ – СП GLENIUM [®] ACE 30	0,1	0,8606	0,05	62	0,66	0,2	35	20	7
5		0,01	0,0861	0,05	62	0,66	0,2	40	20	7
6		0,001	0,0086	0,05	62	0,66	0,2	45	20	7
7	КНД-3: SiO ₂ – СП Sikament [®] FF	0,1	0,8606	0,05	62	0,68	0,2	30	20	6
8		0,01	0,0861	0,05	62	0,68	0,2	35	20	6
9		0,001	0,0086	0,05	62	0,68	0,2	40	20	7

Технологическую цепочку получения наноразмерных частиц SiO_2 , можно разделить на следующие этапы: растворение исходной соли силиката натрия в воде, синтез наноразмерного золя SiO_2 методом обратного титрования (при стабилизации золя СП), созревание полученной добавки, более подробно методика изложена в работе [3]. Параметры золь-гель процесса синтеза комплексной добавки на основе наночастиц SiO_2 представлены в таблице 1.

В работе использовались следующие современные физико-химические методы исследования: лазерной дифракции (лазерный анализатор «Анализетте 22») и просвечивающей электронной микроскопии (Transmission Electron Microscope H - 9500 с 75 кВ) определялись форма и размер наночастиц; динамического светорассеяния (спектрометр Photocor Complex) изучали процессы агломерации частиц в полученных системах; рентгенофазовый анализ (дифрактометр ARL X'TRA) использовали для определения качественного состава системы.

По данным рентгенодифрактометрических исследований все полученные системы являются рентгеноаморфными.

Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что средний размер частиц в синтезированных системах составляет 5 – 30 нм, в зависимости от состава системы. Стоит отметить, что наиболее однородные по размерам частицы, наблюдаются в системах с массовой долей SiO_2 равной 0.01 %. Эти результаты хорошо коррелируют с данными, полученными с помощью метода динамического светорассеяния (табл. 2). Изучение синтезированных систем с помощью динамического светорассеяния позволило оценить процессы агломерации частиц в полученных образцах. В пределах одной системы размер частиц SiO_2 увеличивается с течением времени, причем наименьший размер частиц наблюдается в системе КНД-1. Наиболее интенсивно процесс агломерации протекает в системе КНД-3, очевидно, это связано с типом вводимого суперпластификатора. Однако, практически все системы устойчивы к агломерации в течение 7 суток.

Таблица 2

Экспериментальные данные роста НРЧ гидрозоля кремния ($\omega_{\text{SiO}_2} = 0.01$ %), синтезированного золь – гель методом

	Система	Количество суток от начала синтеза	Данные динамического светорассеяния	
			Содержание частиц в растворе, %	Размер частиц, нм
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HCl, СП 1 ($\omega_{\text{масс}} = 0,2\%$)	1	15,1	6.05
		3	14,1	7.5
		7	41,1	8.1
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HCl, СП 2 ($\omega_{\text{масс}} = 0,2\%$)	1	15,9	7.9
		3	38,2	9.2
		7	51,1	11.4
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HCl, СП 3 ($\omega_{\text{масс}} = 0,2\%$)	1	13,6	6.6
		3	34,1	20.6
		7	46,5	27.5

Изучение системы КНД-1 с помощью лазерного анализатора позволило определить форму и размеры частиц гидрозоля кремнезема в системе. Средний размер частиц через 12 часов после синтеза приблизительно равен 0.3 – 5 нм, а через 7 суток после синтеза – 5 – 10 нм. Форма частицы гидрозоля кремния представляет собой шар.

Таким образом, из всех изученных систем наиболее стабильной и низкоразмерной является система НРЧ SiO₂ с массовой долей равной 0,01 %, стабилизированная суперпластификатором марки – Sika®ViscoCrete®20 HE.

Литература

1. Золь-гель синтез наноразмерных частиц SiO₂ для модифицирования структуры цементного камня / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, Д.Н. Коротких, Е.М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет – журнал. – 2010. – № 1. – С.97 – 105.

2. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.

3. Артамонова, О.В. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO₂ для цементных композитов / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, И.В. Останкова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. №2. – С.152 – 162.

Выражаю особую благодарность научному руководителю к.х.н, доценту кафедры химии и химической технологии материалов О.В. Артамоновой, к.т.н., доценту кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Н.А. Бельковой ВГТУ.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НУЛЬВАЛЕНТНОГО СЕЛЕНА

Кузнецова Т.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, e-mail:
tatkuznechik@yandex.ru*

Селен - важный элемент антиоксидантной защиты организма, обладает иммуномодулирующим действием. Дефицит селена приводит к серьезным заболеваниям опорно-двигательного аппарата и кровеносной системы. Физиологическая потребность в селене для человека варьируется от 30 до 75 мкг/сутки в зависимости от пола, возраста и региона проживания. Для обеспечения физиологических потребностей человека перспективным является использование элементарного (нульвалентного) селена в наноразмерном состоянии. На основе коллоидных растворов селена возможно приготовление функциональных продуктов питания, применяемых для профилактики и лечения селенодефицита.

Одними из самых перспективных методов получения селена являются лазерная абляция и ультразвуковая диспергация.

Лазерная абляция представляет собой выбивание частиц с поверхности мишени в водной среде под воздействием лазерного импульса с образованием коллоидного раствора. Этот метод позволяет контролировать образование наноразмерных частиц. Скорость выноса вещества из мишени и механизм абляции зависят от интенсивности и времени воздействия лазерного импульса. Концентрация побочных продуктов в зоне формирования наночастиц контролируется подбором жидкости и материала мишени.

Как мишени использовался элементарный селен марки ОСЧ (ТУ 6-09-2521-77). Длина волны излучения твердотельного импульсного лазера составляла 1064 нм при длительности импульса 12 нс. Перемешивание жидкости в процессе не производилось.

В растворе образовались три группы частиц различных размеров: 15 нм, более 100 нм и частицы микронных размеров. Последнюю группу отфильтровывали. Крупные частицы имеют кристаллическую структуру, в то время как наноразмерные - аморфную.

Альтернативным методом получения наночастиц селена является ультразвуковая диспергация с использованием воды как экологически чистого растворителя. Рассматриваемый метод применяется для получения частиц размером около 100 нм. Источником ультразвука служила ультразвуковая ванна с рабочей частотой 35 кГц. В эксперименте облучению ультразвуком в водной среде подвергался элементарный селен марки ОСЧ. Показано, что с увеличением продолжительности облучения ультразвуком повышается концентрация селена в растворе и появляется более узкое

распределение частиц по размерам. Средний размер наночастиц составляет 100 нм. Данный метод позволяет получить химически чистые наночастицы.

Селен, полученный методами лазерной абляции и ультразвукового диспергирования, в виде коллоидного раствора применялся для обогащения растений микроэлементом посредством обрызгивания стеблей. Содержание селена в корнях, стеблях и плодах увеличилось более чем в 1,5 раза.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Федотову М.А., а также д.т.н., профессору Коваленко Л.В., д.т.н. Фолманису Г.Э. за помощь в проведении экспериментов обсуждении результатов работы.

Литература:

1.Фолманис Г.Э. Ультразвуковая диспергация селена // Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. № 1 . г. Астрахань, 2016. – С. 134-139.

2.Казилин Е.Е.,Фолманис Г.Э., Иванов Л.И., Коваленко Л.В. Формирование методом лазерной абляции коллоидного раствора селена в воде. // Перспективные материалы, 2006. - №3, С.30-33.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР БЕМИТА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ НАНОВОЛОКОН В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Ложкомоев А.С.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН),
asl@ispms.tsc.ru*

В настоящее время разработка новых наноматериалов остается актуальным направлением исследований в науке и технике. Перспективными являются полые наноструктуры, так как они обладают низкой объемной плотностью и высокой удельной поверхностью и все шире используются в качестве катализаторов [1], для доставки лекарств [2], как химические реакторы [3], для контролируемого высвобождения различных веществ [4], для разработки органо/неорганических гибридных материалов [5]. Существует четыре стратегии получения полых наноструктур, которые включают синтез с использованием твердых и мягких матриц, с использованием жертвенных матриц и безматричные методы[6]. При этом основные исследования посвящены синтезу полых наноструктур сферической формы и в виде трубок. Одним из направлений исследований является синтез полых нанотрубок или полых нановолокон, покрытых пористой оболочкой [7].

В нашей работе мы разработали методы синтеза, позволяющие получать нановолокна и полые нановолокна, покрытые мезопористой оболочкой из складчатых наночастиц бемита, исследовали их физико-химические и адсорбционные характеристики.

На рисунке 1 представлены ПЭМ изображения продуктов гидротермального окисления наночастиц Al, на поверхности стеклянных нановолокон в различных условиях.

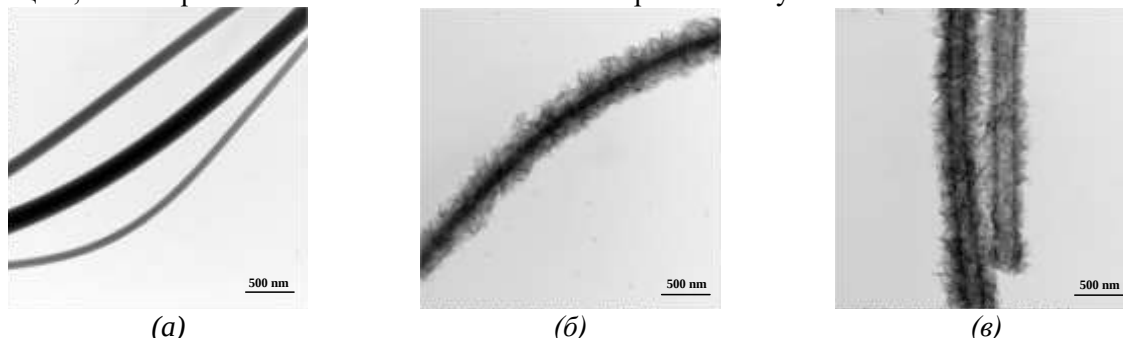


Рис. 1. ПЭМ изображения стеклянных нановолокон (а) и нановолокон, полученных в результате окисления на их поверхности наночастиц алюминия при 100 °С (б) и 200 °С (в).

Продукты окисления, полученные при 100 °С представлены ТЕМ-изображением рис. 1 а. Как видно, нановолокна покрыты сплошным слоем складчатых наночастиц бемита ($\text{Al}(\text{OH})_3$) размером 100-200 нм. В результате окисления при 200 °С синтезированные продукты также имеют волокнистую структуру, однако в результате реакции происходит растворение стекловолокна, что

приводит к образованию полых трубок (рис. 1 б). При этом, структура покрытия полых трубок аналогична покрытию, полученному при 100 °С. Полые нановолокна покрываются сплошным слоем складчатых нанолистов размером 100-200 нм.

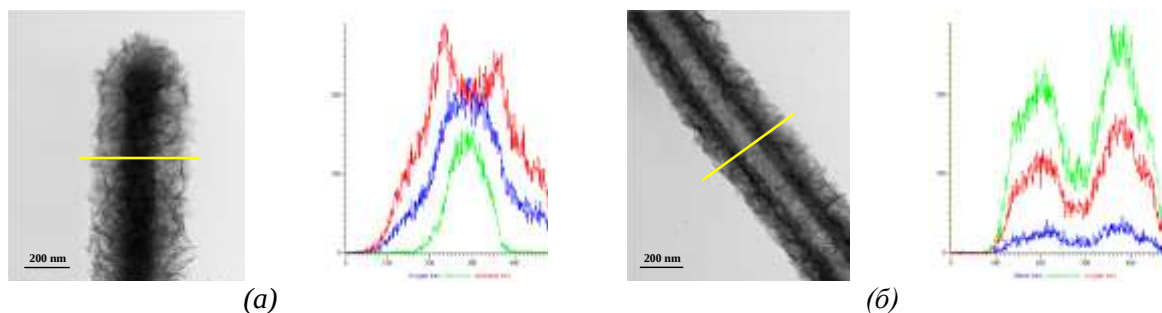


Рис. 2. ПЭМ изображение и распределение элементов по линии нановолокон, полученных в результате окисления на их поверхности наночастиц алюминия при 100 °С (а) and 200 °С (б).

Наличие полости внутри волокон подтверждается исследованием элементного состава продуктов, полученное по линии, перпендикулярной оси волокон (рис. 2). На рис. 1 а видно, что для продуктов, полученных при 100 °С, интенсивность элементов кремния и кислорода увеличивается к центру, а интенсивность алюминия имеет провал по центру волокон. Это говорит о том, что содержание кремния и кислорода максимально по центру волокон. При этом распределение элементов по линии для продуктов, полученных при 200 °С, имеет провал для всех элементов по центру волокон, что свидетельствует о наличии полости внутри волокон. Синтезированные наноструктуры имеют мезопористую структуру. Величина удельной поверхности наноструктур, полученных при 100 °С составила 254 м²/г, наноструктур, полученных при 200 °С - 260 м²/г. При этом, дзета-потенциал агломератов нанолистов бемита, полученных при окислении наночастиц алюминия без стекловолокон составил 293 мВ, величина удельной поверхности стекловолокон составила 14 м²/г. Дзета-потенциал для стекловолокон, покрытых мезопористой оболочкой составил +14 мВ, полых нановолокон – -39 мВ, исходных стекловолокон – -53 мВ, агломератов нанолистов бемита – +30,8 мВ. Как видно, в результате гидротермальной обработки при 200 °С заряд наноструктур становится отрицательным, при этом величина удельной поверхности и морфология нанолистов практически одинаковые. Характеристики синтезированных нановолокон показывают их перспективность в качестве адсорбентов различных ионов и молекул. Различия зарядовых характеристик могут быть использованы для селективной адсорбции катионов или анионов из водных сред.

Были проведены исследования сорбционной способности на примере анионного и катионного красителей. Для этого были получены изотермы адсорбции эозина и метиленового голубого на стекловолоконках, агломератах нанолистов бемита, стекловолоконках, покрытых мезопористой оболочкой бемита и полых нановолокон, покрытых мезопористой оболочкой бемита (рис. 3).

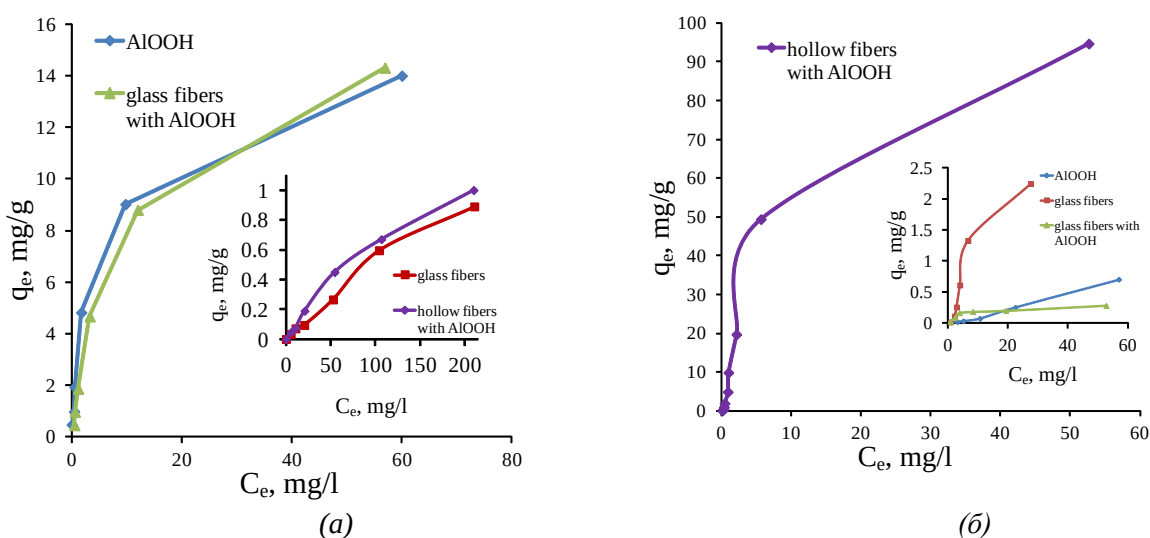


Рис. 3. Изотермы адсорбции эозина (а) и метиленового голубого (б), полученные для синтезированных наноструктур

Из рис. 3 видно, что агломераты наночастиц бемита и стекловолокна, покрытые наночастицами бемита практически в равной степени адсорбируют эозин (14 мг/г). При этом эозина адсорбируется в 50 раз больше. Что касается полых нановолокон, покрытых наночастицами бемита, то их сорбционная емкость по отношению к эозину, также как и для стеклянных нановолокон, составила менее 1 мг/г (рис. 3 а). Сорбционная емкость полых нановолокон по отношению к метиленовому голубому составила около 90 мг/г, стекловолокон 2,2 мг/г. Агломераты наночастиц AlOOH адсорбировали 0,2 мг/г метиленового голубого, стекловолокон покрытые наночастицами AlOOH – 0,6 мг/г.

Таким образом, мы установили, что при окислении наночастиц Al на поверхности стекловолокон в гидротермальных условиях при 100 °С, образуется пористое покрытие из наночастиц бемита размером до 200 нм и толщиной 2-5 нм. В результате гидротермального окисления при 200 °С происходит растворение стекловолокон с образованием полых трубки, покрытой пористым слоем из наночастиц бемита. Синтезированные наноструктуры проявляют селективные сорбционные свойства по отношению к катионным и анионным красителям. Полученные результаты могут найти применение в технологиях очистки воды, катализе, биомедицинских приложениях.

Список литературы:

- 1.H.G. Yu, J.G. Yu, S.W. Liu, S. Mann. Template-free Hydrothermal Synthesis of $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ Composite Hollow Microspheres // Chem. Mater. 2007. V. 19(17). P. 4327-4334. DOI: 10.1021/cm070386d.
- 2.M. Arruebo, M. Galán, N. Navascués, C. Téllez, C. Marquina, M. R. Ibarra, and J. Santamaría. Development of Magnetic Nanostructured Silica-Based Materials as Potential Vectors for Drug-Delivery Applications // Chem. Mater. 2006. V. 18(7). P. 1911–1919. DOI: 10.1021/cm051646z.
- 3.Y. Liu, X. Tan, K. Li. Oxidative Coupling of Methane in a Perovskite Hollow-Fiber Membrane Reactor // Ind. Eng. Chem. Res. 2006 V. 45(1). P. 142-149. DOI: 10.1021/ie0506320.
- 4.S.W. Cao, Y.J. Zhu, M.Y. Ma, L. Li, L. Zhang. Hierarchically Nanostructured Magnetic Hollow Spheres of Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Preparation and Potential Application in Drug Delivery // J Phys. Chem. C. 2008. V. 112(6). P. 1851-1856. DOI: 10.1021/jp077468+.
- 5.T. Nakashima, N. Kimizuka. Interfacial Synthesis of Hollow TiO_2 Microspheres in Ionic Liquids // J Am. Chem. Soc. 2003. V. 125(21). P. 6386-6387. DOI: 10.1021/ja034954b.
- 6.Y. Xie, J. X. Huang, B. Li, Y. Liu, Y. T. Qian, Adv. Mater.12, 1523 (2000).
- 7.A. S. Lozhkomoiev, E. A. Glazkova, O. V. Bakina, I. Gotman, E. Y. Gutmanas, S. O. Kazantsev, S. G. Psakhie, Nanotechnology 27(20), 205603 (2016).

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ HfIr_3 В СИСТЕМЕ $\text{HfC} - \text{Ir}$

Лозанов В. В.

Россия, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
lozanov.25@gmail.com

Интерметаллические фазы MeIr_3 обладают высокой окислительной стойкостью и прочностью, что позволяет рассматривать их в качестве компонентов сверхвысокотемпературных материалов и покрытий.[1] Наибольшее внимание уделяется интерметаллиду состава HfIr_3 , так как в результате окисления образуется HfO_2 , имеющий наименьшее давление паров из известных оксидов при температурах около 2000°С. В настоящее время сплавление чистых металлов при высокой температуре остаётся единственным методом получения HfIr_3 . Однако данный способ сопряжён с необходимостью использования стехиометрических смесей элементов. Ранее было показано, что при взаимодействии иридия с HfC формируется только соединение HfIr_3 независимо от изначального состава смеси [2,3]. Предполагалось, что формирование иных интерметаллидов не происходит вследствие большого градиента термодинамических активностей гафния между карбидом и HfIr_3 ($8.8 \cdot 10^{-6}$ и $1.4 \cdot 10^{-10}$ соответственно). Однако никаких механизмов, объясняющих данную особенность взаимодействия не приводилось. В работе [4] было высказано предположение о существовании области гомогенности у HfIr_3 . На это указывает расхождение в параметрах решётки в работах [4] и [5] (3.935Å и 3.926Å соответственно). К сожалению, исследований, подтверждающих или опровергающих возможное наличие твёрдых растворов на основе HfIr_3 , проведено не было. Таким образом, целью настоящей работы стало изучение механизма взаимодействия в системе $\text{HfC} - \text{Ir}$ и подтверждение возможного наличия твёрдых растворов на основе HfIr_3 .

В процессе исследования брались смеси в мольном соотношении $\text{HfC}:\text{Ir} = 1:1$ и $1:3$. В процессе исследования менялись следующие параметры: температура и время отжига, скорость нагрева, наличие или отсутствие растирания исходной смеси порошков.

Методом рентгенофазового анализа было показано, что иридий взаимодействует с карбидом гафния с образованием ряда твёрдых растворов на основе HfIr_3 . Начало взаимодействия наблюдается при температуре 1000°C . Установлено, что твёрдых растворов на основе HfC в системе не образуется. Следует отметить, что параметр решётки в области гомогенности кубического твёрдого раствора на основе HfIr_3 изменяется в пределах: $3.961\text{\AA} > a > 3.922\text{\AA}$. Из литературных данных известно, что для стехиометрического HfIr_3 параметр решётки составляет $3.935\text{\AA}$ [4] и максимальная область гомогенности, предположительно, составляет 5%, на основании данных [4,5]. Исходя из этого, а также основываясь на полученных нами экспериментальных данных, по правилу Вегарда можно предположительно рассчитать, что состав твёрдых растворов на основе HfIr_3 меняется от $\text{HfIr}_{1.71}$ до $\text{HfIr}_{3.64}$. Следует отметить, что иных интерметаллических фаз обнаружено не было. В то же время, в ряде экспериментов реакция не успевает пройти до конца и остаётся твёрдый раствор на основе иридия. Параметр решётки при этом увеличивается до $3.853\text{\AA}$ (для чистого иридия параметр решётки $3.840\text{\AA}$). Однако, растирание исходных порошков увеличивает выход интерметаллида вследствие механической активации иридия. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии было показано, что углерод в результате реакции выделяется в свободной форме. При температуре 1600°C и длительной выдержке наблюдается незначительное количество иридия с параметрами решётки меньше, чем для чистого (достигает $3.823\text{\AA}$), что может объясняться вероятным образованием метастабильного твёрдого раствора замещения углерода в иридии.[6]

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Баклановой Н.И.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №16-33-00613 мол_а «Теоретическое и экспериментальное исследование фазообразования в системах $\text{Hf} - \text{C} - \text{Ir}$ и $\text{Ta} - \text{C} - \text{Ir}$ в условиях химических транспортных реакций».

Список использованной литературы:

- 1.Yamabe-Mitarai Y., Gu Y., Huang C., Völkl R., Harada H. JOM, 56, 34 (2004)
- 2.Pierre G.St. Final report, 1988, <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a207907.pdf>
- 3.Strife J.R., Smeggil J.G., Worrel W.L. J. Am. Ceram. Soc., 73, 4, 838 (1990)
- 4.Copeland M.I., Goodrich D. J. Less-Common Metals, 19, 347 (1969)
- 5.Raman A., Schubert K. Z. Metallkunde, 55, 11, 704 (1964)
- 6.Миронова Т.В. Особенности взаимодействия Ti , Fe , Ni , Cu с атомами внедрения C , N , O при импульсных воздействиях. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Самара, 2011

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ФАЗ $(\text{Ti,V})\text{-N}(\text{Ni,Co})$ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АЗОТНОЙ ПЛАЗМЕ И ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ПРОВОДНИКА В РЕГУЛИРУЕМОЙ ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ

Лужкова И.В.

Россия, ИХТТ УрО РАН, ermakovihim@yandex.ru

Первичные сведения о формировании метастабильных фаз на основе нитридов титана с никелем и кобальтом были изложены в работе [1]. Наличие таких соединений может благотворно сказываться на формировании в процессе экстремального воздействия тугоплавких нанокристаллических композиций, имеющих «core-shell» - структуру. В данном случае, в качестве методик получения нанокристаллических композиций предложено рассматривать плазмохимический синтез по схеме плазменной переконденсации в низкотемпературной ($4000\text{--}6000^\circ\text{C}$) азотной плазме или электровзрыв проводника в регулируемой газовой атмосфере.

В ходе экспериментов была проведена плазменная переконденсация порошков никелида титана, механических порошковых смесей карбидов и нитридов титана, а также ванадия с никелем или кобальтом. Для экспериментального подтверждения закономерностей формирования метастабильных титан-никелевых, титан-кобальтовых или ванадий-никелевых нитридов были проведены опыты по электровзрыву тонкой проволоки никелида титана в атмосфере азота.

В результате опытных работ были получены нанокристаллические порошковые композиции TiN – Ni, VN – Ni, TiN – Co. Все они были исследованы методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Рентгенографически было установлено наличие многокомпонентных фаз $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$, $V_{0,7}Ni_{0,3}N$, $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$. Следует отметить, что в соответствии с [2], все вышеперечисленные метастабильные фазы находились в вынужденно ориентированном состоянии в направлении [101], что связано с интенсивными деформационными процессами в ходе синтеза. Методики просвечивающей электронной микроскопии, включающие в себя профилометрию атомно-слоевых пакетов и электронографию, подтверждают наличие «core-shell» - структур и наличие сложнелегированных по металлической подрешетке нитридов во всех полученных нанокристаллических композициях.

Литература

1. Schönberg N. The tungsten carbide and nickel arsenide structures // Acta Metallica, 1954, v.2, P. 427 – 432.

2. Фульц Б., Хау Дж. М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов. М.: Техносфера, 2011. 904 с.

Автор выражает благодарность научному руководителю, г.н.с., д.х.н. Зайнулину Ю.Г., старшему научному сотруднику лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН к.х.н. Ермакову А.Н, ведущему научному сотруднику ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, к.т.н. Добринскому Э.К., а также сотрудникам лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН, оказывающим содействие в выполнении научной работы в лице м.н.с. Багазеева А.В., к.ф.-м.н. Мурзакаева А.М. и к.т.н. Бекетова И.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КРУПНОТОННАЖНЫХ ДОМЕННЫХ ОТХОДОВ

Лучникова Г.Г.

*Российская Федерация, ФГАОУ ВПО Национальный Исследовательский Технологический
Университет «МИСиС», g.lychnik@gmail.com*

В процессе производства металлургической промышленности образуется большое количество таких технологических отходов, как керамический лом, шламы, шлаки, окислы, пыль и др. Количество отходов, хранящихся на предприятиях в отвалах, достигает 98 %, что приводит к ухудшению экологической обстановки, повышению расходов на утилизацию и т.д. Последнее время доменный шлак востребован среди потребителей строительной индустрии из-за его цены, прочности и веса. Его используют в качестве компонентов или исходного сырья для получения вяжущих смесей.

Помимо проблемы утилизации отходов производства существует ещё одна, не менее важная и актуальная – создание энергоэффективного метода переработки шлака. Энергоэффективность метода магнитно-индукционного помола по сравнению с шаровой мельницей значительно выше. Применение данного метода позволяет снизить энергозатраты при производстве минеральных вяжущих материалов до 2 раз.

Принцип работы аппаратов вихревого электромагнитного перемешивания основан на возникновении вихревого слоя электромагнитных частиц при действии на них движущегося электромагнитного поля. В качестве активаторов обычно используются металлические цилиндрические тела. Метод магнитно-индукционного помола позволяет получать тонкомолотый гранулированный шлак, свойства которого сопоставимы с аналогичными технологиями, но при меньших затратах энергии.

В работе проведено исследование вяжущих материалов, полученных при обработке магнитно-индукционным методом доменного гранулированного шлака с добавлением золы-уноса, которая образуется на электростанциях в процессе сжигания пылевидного угля. В её состав при этом попадают примеси расплавленного полевого шпата, кварца и глины.

Выражение благодарности

Дружинина М.Э., Суворов Д.С., Хайдаров Б.Б., Кузнецов Д.В.

ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Лысенков А. С.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, toxa55@bk.ru

Нитрид кремния обладает устойчивостью к кислотам, парам воды, многим расплавленным металлам: Al, Pb, Zn, Sn и др., достаточно устойчив к окислению при умеренных температурах. Это позволяет применять его в качестве основной фазы при изготовлении резцов для обработки нержавеющей сталей, цветных металлов и их сплавов. Шариковые подшипники из нитрида кремния успешно используют до 800°C , в то время как металлические - не выше 120°C [1]. Хорошие электроизолирующие свойства позволяют использовать нитрид кремния для изготовления свечей зажигания. Малая истинная плотность Si_3N_4 является дополнительным преимуществом при использовании керамики в двигателях и, особенно, в авиационной и ракетно-космической технике [2, 3].

Получение плотноспечённой керамики на основе нитрида кремния затруднено в связи с высокой степенью его диссоциации при обжиге. Поэтому для получения плотноспечённого нитрида кремния требуются добавки, способствующие уплотнению образцов при температурах ниже температуры начала значительной диссоциации нитрида кремния. Чаще всего, для уплотнения нитридкремниевой керамики, используют оксиды алюминия, иттрия, магния и их смеси [4]. Но использование выше перечисленных тугоплавких оксидов увеличивает стоимость конечных изделий за счет высокой температуры обжига. В работах [5, 6] проведены исследования возможности использования легкоплавких оксидов натрия и иттрия для получения плотной и прочной керамики на основе нитрида кремния при температурах обжига $1600-1700^\circ\text{C}$. Нами ранее также проводились исследования по применению спекающей добавки в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ эвтектического состава E_2 с температурой плавления 1597°C [7]. Методом горячего прессования в интервале температур $1600 - 1750^\circ\text{C}$ были получены керамические материалы на основе нитрида кремния со следующими характеристиками: относительная плотность до 98 %, предел прочности на изгиб до 850 МПа, предел прочности на изгиб при 1400°C до 400 МПа, микротвердость до 19 ГПа [8].

В качестве исходного материала в данной работе использовали порошки нитрида кремния нитрида алюминия, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (ИСМАН РАН). Технология СВС основана на инициировании экзотермической химической реакции кремния с азотом и дальнейшем самопроизвольном распространении фронта горения в порошковых смесях с образованием нитрида кремния [9].

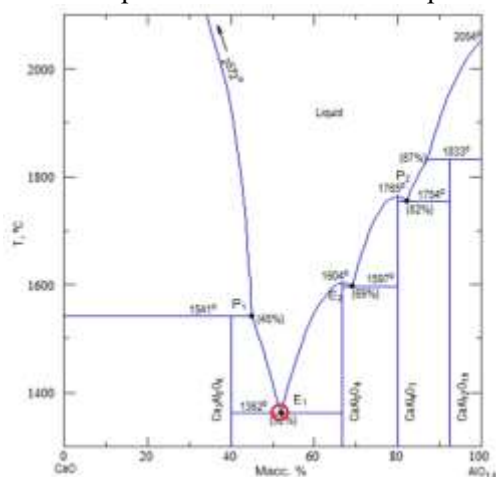


Рис.1 Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [9]

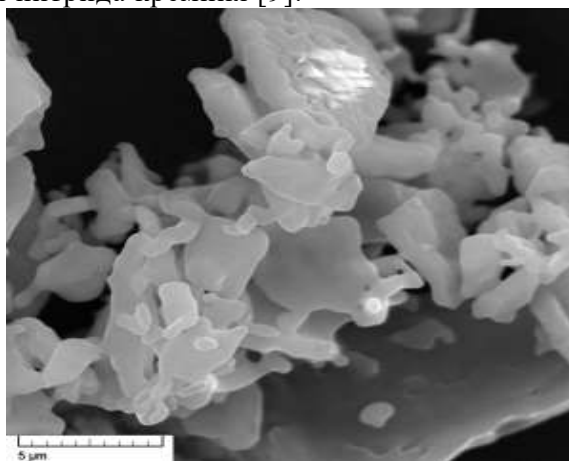


Рис.2 Фотография микроструктуры порошка добавки $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Порошок Si_3N_4 был представлен хорошо закристаллизованными волокнистыми частицами нитрида кремния, со средним размером в длину около $1,5-2\text{ мкм}$ и толщиной до 200 нм . Содержание α -нитрида кремния не менее 95 %, удельная поверхность порошка - $8,6\text{ м}^2/\text{г}$. Содержание примесей: $\text{O}_2=1,62\text{ масс. \%}$, $\text{Fe}=0,023\text{ масс. \%}$.

В качестве спекающей использовали добавку эвтектического состава E_1 в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ с температурой плавления 1362°C (рис.1). Добавку получали методом твердофазного синтеза. Первоначально смешивали заранее рассчитанные количества гидроксида алюминия и карбоната кальция марки ХЧ. Смешение проводили мокрым способом в шаровой мельнице в течение 6 часов. Затем полученную смесь, термообработывали при температуре 1150°C , измельчали в планетарной в течение 4 часов и повторно термообработывали при температуре 1150°C . После синтеза, добавка представляла собой агломераты, со средним размером кристаллов 2-3 мкм (рис. 2).

Далее полученную добавку в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в количестве 7 и 10 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 30 - 60 мин. в среде азота в интервале температур $1600 - 1700^\circ\text{C}$ под давлением до 30 МПа. Полученные керамические образцы имели форму диска диаметром 25 мм.

В результате получена керамика на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Изучены прочность, твердость и микроструктура полученных керамических образцов в зависимости от содержания спекающей добавки E_1

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Ю.Ф. Каргину, всем сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН и В.В. Закоржевскому из ИСМАН РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН 1.14 П.

Литература

1. Химическая технология керамики: Учебное пособие / Под ред. И. Я. Гузмана. – Москва. – 2003. – 514 с.
2. Popp M, Sternagel R, Pfeifer W, Blug B, Meier S, Wotting G, Frasseck L (2000) Hybrid- and Ceramic Rolling Bearings with Modified Surface and Low friction Rolling Contact. In: Muller G (ed) Ceramics - Processing, Reliability, Tribology and Wear, Euromat 99 Vol 12. Wiley VCH, Weinheim, p 449.
3. Jack KH (2000) Nitrogen Ceramics for Engine Applications. In: Hampshire S, Pomoroy MJ (eds) Nitrides and Oxynitrides, Mat Sci Forum 325-326. Trans Tech Publications, Switzerland, p 255.
4. Перевислов С.Н. Жидкофазно-спеченные материалы на основе нитрида кремния с оксидными добавками в системе $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, 10, 2013, с. 47-53.
5. Zafer Tatli, Derek P. Thompson. Low temperature densification of silicon nitride materials // Journal of the European Ceramic Society, 27, 2007, pp. 791–795.
6. Zafer Tatli, Derek P. Thompson. Low temperature densification of silicon nitride using Li_2O -based surface coatings // Ceramics International, 38, 2012, pp. 15–21.
7. Yu.F. Kargin, A.S. Lysenkov, S.N. Ivicheva, V.V. Zakorzhevskii, I.P. Borovinskaya, S.V. Kutsev, K.A. Solntsev. Hot-pressed Si_3N_4 ceramics containing $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ modifying additives // Neorganicheskie Materialy, 2012, Vol. 48, No. 11, pp. 1291–1296.
8. Лысенков А.С. ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Si_3N_4 С 7% ДОБАВКИ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ // X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 22-25 октября 2013г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2013, с. 160-161.
9. V. V. Zakorzhevskii, I. P. Borovinskaya. Combustion synthesis of silicon nitride using ultrafine silicon powders // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, v. 48, 7-8, 2009, pp. 375-380.
10. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы // Наука, 1969. 822 с.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ (GD, SM)-SR-CO-O

Маклакова А. В.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина

Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системах Ln-Me-Me/-O (где Ln – лантанид, Me – щелочноземельный металл, Me/ – 3-d металл) зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода. В связи с этим информация о методах получения, физико-химических свойствах и стабильности оксидов при варьировании химического состава на сегодняшний день является актуальной.

Поэтому целью настоящей работы явились определение фазовых равновесий в системах Ln-Sr-Co-O (Ln = Sm, Gd), а так же оптимизация условий синтеза, определение кристаллической структуры и физико-химических свойств соединений, образующихся в данных системах.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Согласно результатам РФА в системах Ln-Sr-Co-O (Ln = Sm, Gd) на воздухе установлено образование двух типов твердых растворов: $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4-\delta}$ (Ln = Sm, Gd). Установлено, что однофазные сложные оксиды $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ образуются при $0.1 \leq x \leq 0.4$ и $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4-\delta}$ - при $0.8 \leq y \leq 1.2$. Для твердых растворов $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Sm_yCoO_{4-\delta}$ область гомогенности лежит в следующем интервале составов: $0.05 \leq x \leq 0.50$ и $0.9 \leq y \leq 1.3$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы I4/mmm.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов Sm (Gd) наблюдается уменьшение параметров и объема элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Величину содержания кислорода оксидов определяли методами термогравиметрического анализа и йодометрического титрования. Показано, что кислородная нестехиометрия δ увеличивается с ростом содержания самария в $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ и повышением температуры, а содержание кислорода в кобальтите $Sm_{1.2}Sr_{0.8}CoO_{4-\delta}$ близко к стехиометричному во всем исследованном интервале температур.

Относительное линейное удлинение измеряли дилатометрически. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) твердых растворов $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3$), $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), $Sr_{2-y}Sm_yCoO_{4-\delta}$ ($y = 1.1, 1.2$). Показано, что величина КТР не зависит от содержания ионов кобальта в образцах.

Для исследования химической совместимости были выбраны твердые растворы $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$). Установлено, что все выбранные сложные оксиды индифферентны к электролиту на основе оксида церия вплоть до температуры 1100°C, а со стабилизированным оксидом циркония взаимодействуют уже при 900°C, основная образующаяся фаза $SrZrO_3$.

Фазовые равновесия в системах Ln-Sr-Co-O (Ln = Sm, Gd) изучали при давлении 0.21 атм и 1100°C. По глицерин-нитратной технологии были приготовлены 50 образцов с различным содержанием металлических компонентов.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы Sm-Sr-Co-O при 1100°C на воздухе была разбита на 10 фазовых полей, системы

Gd-Sr-Co-O на 8 фазовых полей.

ЭКСТРАКЦИЯ СКАНДИЯ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД

Мальцева И.Е.

Россия, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина РАН,

E-mail: irine4593berd@mail.ru

Среди редких и редкоземельных элементов особое место занимает скандий. Это рассеянный элемент, не имеющий собственных месторождений, в связи с чем масштабы его применения ограничены сложностями, возникающими при его концентрировании и выделении, и, как следствие, высокой стоимостью скандиевой продукции. Экстракция на сегодняшний день является одним из наиболее эффективных методов извлечения, концентрирования и очистки скандия. Этот метод отличается высокой селективностью и производительностью, простотой аппаратного оформления и другими преимуществами. Актуальным направлением исследований является поиск экстракционных систем с использованием промышленно доступных в нашей стране экстрагентов, селективных для выделения скандия.

В последние годы в России налажено производство тетраоктилдигликольамида (ТОДГА), который обладает высокой растворимостью в алифатических углеводородах и характеризуется высокими значениями коэффициентов распределения при экстракции актинидов (III) и лантанидов (III) из азотнокислых растворов.

На настоящий момент не было найдено публикаций, описывающих экстракционную способность ТОДГА по отношению к скандию.

Было проведено систематическое исследование возможности экстракционного извлечения скандия из растворов минеральных кислот при использовании в качестве экстрагента 0,1М раствора ТОДГА в декане. В качестве элемента, который часто сопутствует скандию в различных сырьевых источниках и ведет себя в экстракционных системах подобно скандию, был рассмотрен торий.

Концентрация ТОДГА 0,1 М была выбрана по той причине, что имеющейся литературе были данные по жидкостной экстракции актинидов ТОДГА именно такой концентрации.

Нами были получены зависимости величин коэффициентов распределения (D) скандия и тория от концентраций соляной, серной и азотной кислот в равновесной водной фазе.

При любой концентрации минеральных кислот в равновесной водной фазе в органическую фазу ни одна кислота практически не переходит, в силу чего некоторые элементы могут выпадать в осадок в органической фазе.

Скандий лучше всего экстрагируется из азотнокислых растворов: при концентрации HNO_3 1 М $D_{\text{Sc}}=5,5$; при $[\text{HNO}_3]=2$ М $D_{\text{Sc}}=62$; при больших концентрациях кислоты $D_{\text{Sc}}>100$.

При использовании серноазотнокислых растворов в интервале концентрации HCl от 1 до 6 моль/л величины коэффициентов распределения скандия плавно увеличиваются с 0,37 до 1,62.

Из сернокислых растворов скандий практически не экстрагируется: даже при $[\text{H}_2\text{SO}_4]=4$ М $D_{\text{Sc}}=0,58$, что не позволит выделить весь скандий из раствора.

Торий весьма существенно экстрагируется ТОДГА. При концентрации $\text{HNO}_3 >2$ М $D_{\text{Th}}>10$; при $\text{HNO}_3 >7$ М $D_{\text{Th}}>100$. При экстракции тория из серноазотнокислых растворов в интервале концентраций от 2 М до 6 М D_{Th} увеличивается от 5,5 до 42; при этом при $[\text{HCl}]=0,92$ М $D_{\text{Th}}=0,08$. Отчасти это вызвано образованием осадков хлорида тория в нейтральной среде органической фазы и соответствующим смещением равновесия.

Из сернокислых растворов торий практически не экстрагируется ($D_{\text{Th}} < 0,05$). Вместе с тем даже небольшое количество сульфата тория в органической фазе приводит к выпадению осадка и изменению концентрации экстрагента.

Таким образом, можно сделать вывод, что экстракционное извлечение скандия ТОДГА возможно только из азотнокислых растворов.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Костиковой Г.В. и д.х.н. В.В. Милютину за помощь в постановке эксперимента и интерпретации результатов.

Работа выполнена в рамках программы IV.5.6 ОХНМ «Создание новых видов продукции из минерального сырья» проект: «Научные основы применения экстракционных методов в процессах конверсии, концентрирования и выделения индивидуальных РЗЭ, Sc и радиоактивных элементов из различных видов сырья, оборотных и сбросных растворов»

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ТИПА W ИЗ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА НАХЧЫВАНА

Мамедова Г.А.

Азербайджан, Нахчыванское отделение Национальной Академии Наук Азербайджана
Институт природных ресурсов, guneltamadova@mail.ru

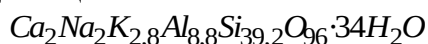
Высокий интерес к цеолитам обусловлен их особым значением как нового вида минерального сырья. Вряд ли существует более важный класс неорганических соединений, применяемых в качестве катализатора, адсорбента, ионообменника, носителя и т. д., чем цеолитовые молекулярные сита, и более перспективное направление, чем химия цеолитов. Важное значение имеет изучение кинетики и механизма процессов цеолитообразования, а также исследование влияния состояния исходных материалов на эти процессы. При этом ожидается получение цеолитов с новыми практически важными свойствами и цеолитов, синтез которых традиционными методами осуществить трудно или вовсе невозможно.

Нами впервые из природного минерала Нахчывана был получен цеолит типа W. Согласно рентгенофазовому анализу природный образец Нахчывана состоит из 78,5 % морденитовой фазы, 19,5 % кварца и 2,00 % анортитовой фазы.

Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита проводили в автоклавах типа «Мори» объемом 18 см³ в течение 3 суток, коэффициент заполнения автоклавов F=0,8, температура 150°C. Концентрация термального раствора КОН составляет 1 N.

Фазовый и химический состав исходных и конечных продуктов определяли рентгенографическим 2DPHASER «Bruker» (Cu, K α , 2 θ , 20-80 град), ИК-спектроскопическим («Nicolette IS-10» в диапазоне частот 400–5000 см⁻¹), элементным (Launch of Triton XL ditution refrigerator – Oxford instrument), дериватографическим (пирометр НТР-75) и электронно-микроскопическим (микроскоп Hitachi TM-3000) методами анализа.

На основании рентгенофазового и элементного анализов установлен химический состав исходного цеолита Нахчывана:



Согласно рентгенографическому анализу цеолит Нахчывана – морденит кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки a=18,094 Å; b=20,516 Å; c=7,524 Å. Рентгенограмма природного цеолита Нахчывана дана на рисунке 1.

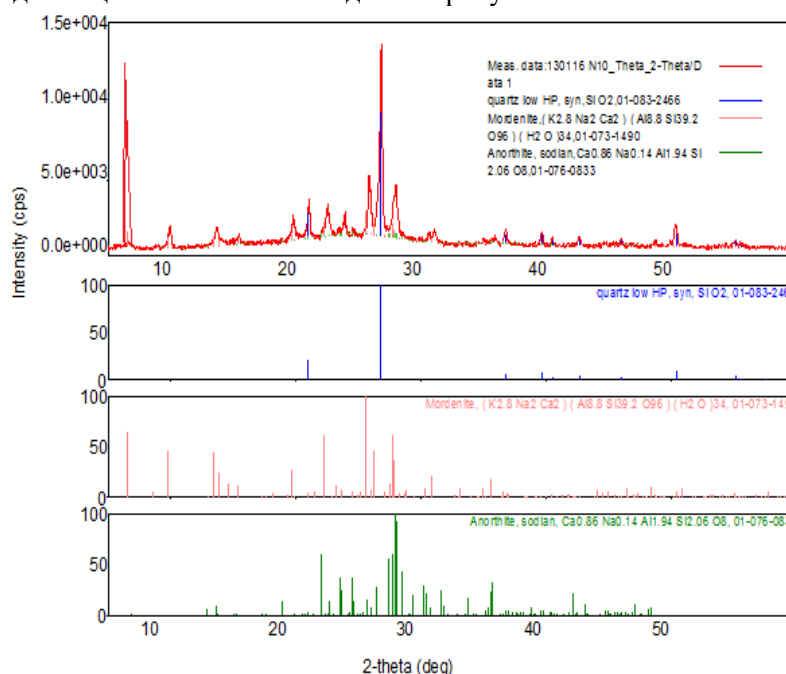
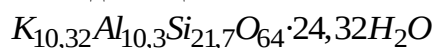


Рис. 1. Дифрактограмма природного образца Нахчывана

Гидротермальным методом на основе природного образца цеолита Нахчывана был получен цеолит типа W. На основании рентгенофазового и элементного анализов установлен химический состав исходного цеолита Нахчывана:



Элементный анализ представлен в таблице.

Рентгенограмма цеолита W представлена на рисунке 2. Цеолит W кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a=20,1 \text{ \AA}$.

Как видно из химического состава и элементного состава полученного цеолита типа W, после гидротермальной обработки исходного природного минерала Нахчывана морденита катионы натрия и кальция удаляются из состава, и получается минерал с катионами калия. Это можно объяснить тем, что катионы калия находятся в труднодоступных канкринитовых ячейках и их выход из состава затрудняется. Тем самым ионы Натрия и кальция с легкостью покидают каркас.

ИК-спектроскопический анализ также подтверждено получение цеолита типа W. ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolette IS-10». Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку толщиной 1 мм. Таблетку прижимали двумя рампами и помещали на место измерительной кюветы. Вторая кювета (сравнения) оставалась свободной, т.е. образцом сравнения служил воздух. Съемка проводилась в автоматическом режиме.

Таблица

Процентное содержание элементов и оксидов в составе полученного цеолита типа W				
Элементы	Вес. %	Атом. %	Количество оксидов, %	Формула
Mg	0,59	0,53	0,97	MgO
Al	7,21	5,89	13,92	Al ₂ O ₃
Si	30,88	23,68	62,79	SiO ₂
K	12,15	6,73	15,48	K ₂ O
Ca	2,49	1,37	3,48	CaO
Ti	0,18	0,08	0,30	TiO ₂
Fe	1,22	0,48	1,57	FeO
Cu	0,77	0,27	0,98	CuO
O	44,38	61,17		
Итого	100,00			

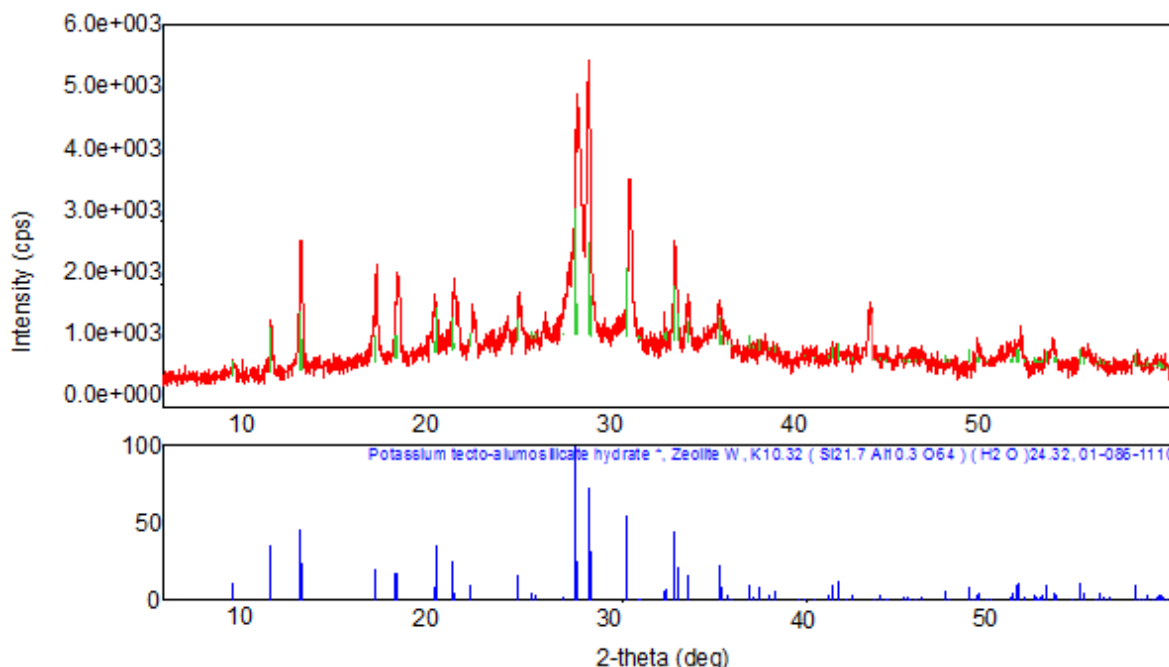


Рис. 2. Дифрактограмма цеолита W

В заключение выражаю с искренней признательностью благодарность научному консультанту д.х.-м.н., профессору Чирагову Мамеду Иса оглы.

УДК 546.62:54.057

СИНТЕЗ ГИДРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ В СРЕДЕ Н-ДИБУТИЛОВОГО ЭФИРА

Менькова П.С.

Россия, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, menkova-polina@yandex.ru

Существующая технология получения несольватированного гидрида алюминия основана на протекании реакции Шлезингера, заключающейся во взаимодействии литийалюмогидрида и хлористого алюминия в среде смеси диэтилового эфира и толуола. Одним из основных недостатков данной технологии является использование диэтилового эфира, так как данный растворитель является прекурсором и низкокипящим. В технологическом плане одним из недостатков является использование смеси растворителей, что затрудняет их регенерацию. В связи с этим возникла необходимость замены системы растворителей на индивидуальный. В качестве монорастворителя был выбран н-дибутиловый эфир, так как данный растворитель является высококипящим, не является прекурсором, кроме того использование индивидуального растворителя позволит увеличить эффективную концентрацию гидрида алюминия.

В связи с высокими требованиями к качеству исходного сырья, применяемого в синтезе гидридных соединений, был разработан метод глубокой очистки дибутилового эфира от таких примесей как перекисные соединения, *t*-BuOH, BuOH и вода. Так же было изучено влияние примесей, образующихся при разложении дибутилового эфира, на процесс синтеза и последующей кристаллизации гидрида алюминия.

Было исследовано влияние следующих параметров на процесс синтеза и кристаллизации гидрида алюминия: изменение эффективной концентрации гидрида алюминия, избытка литийалюминийгидрида, температурного режима проведения синтеза и кристаллизации гидрида алюминия, а так же вида затравки. В результате исследований была получена β - и α -модификация гидрида алюминия (рис. 1 а,б).

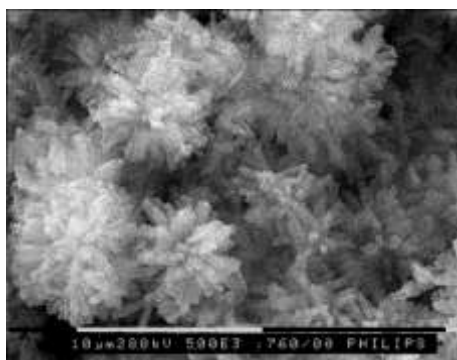


Рис. 1а. Электронная микроскопия β -модификации гидрида алюминия.

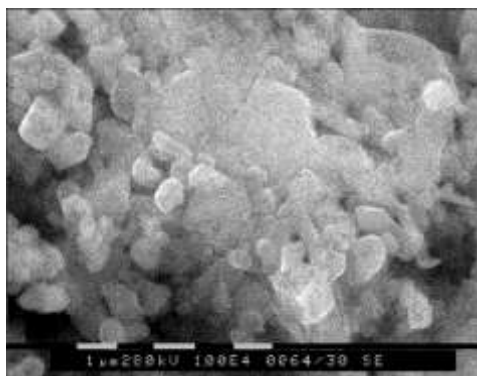


Рис. 1б. Электронная микроскопия α -модификации гидрида алюминия.

На основании проведенных исследований были выбраны условия проведения синтеза и последующей кристаллизации гидрида алюминия в среде дибутилового эфира.

Автор выражает благодарность д.х.н., член.корр. РАН П.А. Стороженко, в.н.с., к.х.н. О.Г. Шутовой.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ДОБАВЛЕНИЯ ЗАКИСИ-ОКИСИ УРАНА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ КЕРАМИЧЕСКОГО УРАНОВОГО ОКСИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Миссорин Д.С.

Россия, Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. Академика А.А. Бочвара, dsmissorin@bochvar.ru

Пористая и зеренная структура таблеток диоксида урана (UO_2) оказывают значительное влияние на изменение размеров топлива при облучении (доспекание, набухание), выход газообразных продуктов деления (ГПД) и взаимодействие топлива с оболочкой твэла [1]. Использование крупнозернистого топлива позволяет сдерживать выход ГПД и набухание топлива, что связано с замедлением диффузии ГПД из внутреннего пространства до границ зерен [2]. Широко применяемым способом повышения размера зерна является легирование топлива добавками Al_2O_3 и SiO_2 . Однако легирование добавками Al_2O_3 и SiO_2 также приводит к уменьшению доспекаемости таблеток UO_2 , что может быть связано с изменением содержания мелких пор с эффективным диаметром менее 2 мкм [3]. В качестве эффективного способа получения модифицированной микроструктуры таблеток предложено добавление закиси-окиси урана (U_3O_8) при изготовлении пресспорошка [4].

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование параметров пористой структуры таблеток UO_2 , легированных SiO_2 и Al_2O_3 , в зависимости от содержания Al и добавления U_3O_8 . Данные исследования являлись частью работы по экспериментальному обоснованию верхней границы условной массовой доли (УМД) Al и допустимого размера зерна в топливе ВВЭР.

Таблетки UO_2 с УМД Al 0, 200, 400 и 600 ppm и УМД Si 75 ppm готовили в лабораторных условиях. Легирующие добавки вводили через «богатую» смесь, представляющую собой измельченную в планетарной шаровой мельнице смесь порошка U_3O_8 (8 мас. %) и расчетного количества легирующих добавок Al_2O_3 и SiO_2 . «Сухое» прессование и высокотемпературное спекание осуществляли по классической схеме при температуре около 1750 °C в течение 4 часов. Таблетки с U_3O_8 (далее таблетки типа А) спекали без предварительного восстановления. Таблетки без U_3O_8 (далее таблетки типа Б) перед спеканием восстанавливали в динамической атмосфере водорода при температуре около 730 °C в течение 2 часов для уменьшения начальной гиперстехиометрии порошка UO_{2+x} и восстановления U_3O_8 до UO_2 .

Плотность таблеток определяли методом гидростатического взвешивания. Металлографический контроль параметров зеренной и пористой структуры осуществляли с помощью оптического микроскопа Leica и электронного микроскопа Phenom Pige, работающего в режиме регистрации обратно-рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Для каждого образца снимали 48 снимков при увеличениях от $\times 100$ до $\times 5400$, которые затем обрабатывали с использованием программного обеспечения IRBIS [5].

Исследование плотности таблеток показало, что с увеличением УМД Al в таблетках плотность снижается с $\sim 10,65 \text{ г/см}^3$ для таблеток без легирующих добавок до $\sim 10,55 \text{ г/см}^3$ для таблеток с 600 ppm Al и 75 ppm Si. Плотность таблеток типа А ниже плотности таблеток типа Б на $\sim 0,02 \text{ г/см}^3$.

На рисунке 1 для примера представлены снимки при увеличении $\times 2200$ пористой структуры таблеток без добавок и легированных таблеток с УМД Al 600 ppm и Si 75 ppm, соответственно.

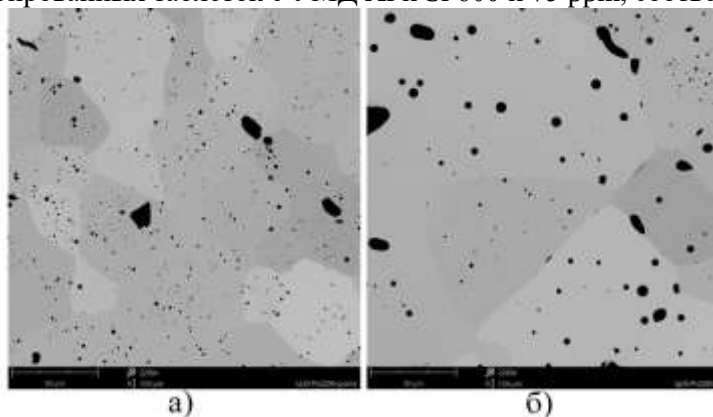


Рис.1. Фотографии пористой структуры таблеток UO_2 : а) Таблетки без добавок; б) легированные таблетки с УМД Al 600 ppm и Si 75 ppm

Исследование параметров зеренной структуры показало, что средний эффективный диаметр зерна (СЭДЗ) таблеток без легирующих добавок составил 31 мкм, СЭДЗ легированных таблеток выше, чем у реперных таблеток, и составлял 39-43 мкм. В пределах погрешности определения не выявлено влияния увеличения УМД Al с 200 до 600 ppm на СЭДЗ, что свидетельствует о том, что лишь небольшое количество легирующей добавки Al_2O_3 (200 ppm Al) необходимо для повышения СЭДЗ, а избыточное легирование не способствует дальнейшему росту зерна, но приводит к сдерживанию процесса уплотнения таблеток, которое проявляется в снижении плотности таблеток.

Анализ результатов распределения поверхностной концентрации пор в зависимости от их эффективного диаметра (рис. 2) показал, что добавление U_3O_8 способствует увеличению поверхностной концентрации субмикронных пор в среднем на 15-35 %. Также установлено, что с увеличением УМД Al: 1) наблюдается тенденция снижения поверхностной концентрации субмикронных пор, так, например, при легировании таблеток 600 ppm Al поверхностная концентрация субмикронных пор уменьшается в 2 раза по сравнению с нелегированными образцами; 2) в 1,4 раза увеличивается поверхностная концентрация малых пор с размером от 1 до 10 мкм и в 1,3 раза увеличивается поверхностная концентрация средних пор с размером от 10 до 100 мкм.

Установлено, что введение добавок Al_2O_3 и SiO_2 влияет на параметры пористой структуры таблеток, что может привести к уменьшению их дроспаемости в связи с уменьшением концентрации субмикронных пор.

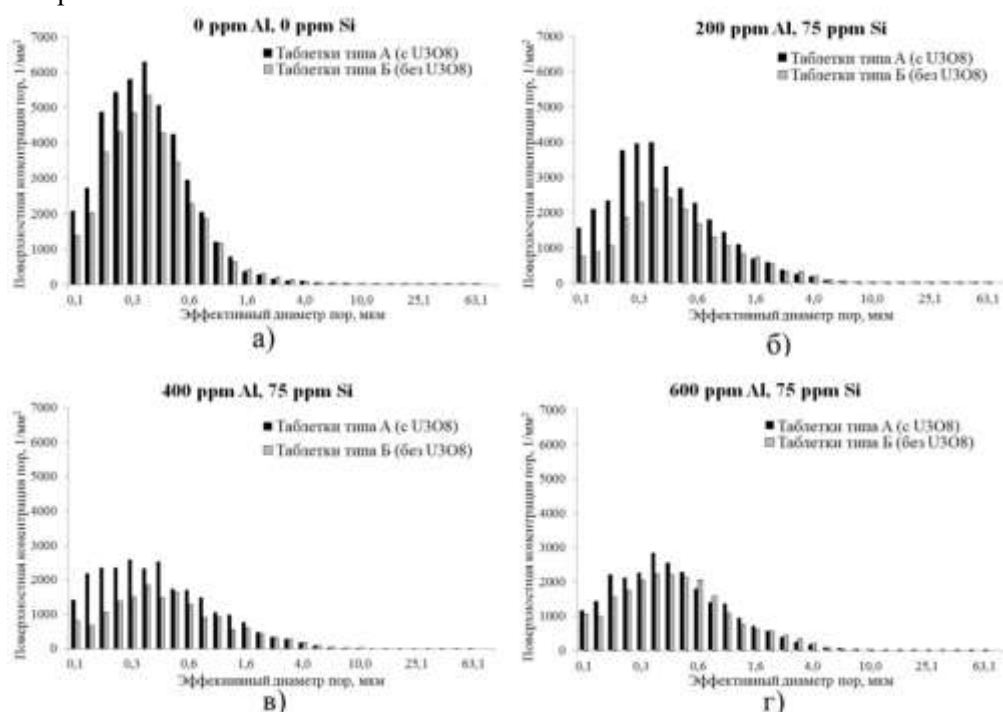


Рис. 2. Гистограмма распределения поверхностной концентрации пор в зависимости от их эффективного диаметра: а) 0 ppm Al; б) 200 ppm Al; в) 400 ppm Al; г) 600 ppm Al

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, к.т.н., Михееву Евгению Николаевичу.

Литература:

- 1 Assmann H., Doerr W., Peehs M. Oxide fuels with controlled microstructure – Journal of the American Ceramic Society. v.67, № 9 (1984) pp. 631-636.
- 2 Yuda R. et al. Effects of pellet microstructure on irradiation behavior of UO_2 fuel - Journal of Nuclear Materials, v.248 (1997) pp. 262-267.
- 3 Radford K. C., Pope J.M. UO_2 fuel pellet microstructure modification through impurity additions - Journal of Nuclear Materials, v.116 (1983) pp. 305-313.
- 4 Kang K.W. et al. Improvement of UO_2 pellet Properties by controlling the powder morphology of recycled U_3O_8 powder – Journal of Nuclear Science and Technology, v.45, № 11 (2008) pp. 1150-1154.
- 5 Бахтеев О.А., Лысиков А.В., Михеев Е.Н. Программное обеспечение IRBIS для анализа изображений субмикронной пористости // Программа для ЭВМ № 2013660806, 2013 г.

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ИОНОВ, ПЛАЗМЫ И ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕСС БЛИСТЕРИНГА НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА И ВАНАДИЯ

Морозов Е.В.

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

Представлены результаты исследования изменений поверхностного слоя вольфрама, приготовленного с использованием двустороннего прессования, и холоднодеформированного ванадиевого сплава ВнМ-1 при воздействии импульсных потоков энергии высокой мощности. Выбранные металлы являются перспективными малоактивируемыми конструкционными материалами, и исследование воздействия на них мощных импульсных плазменных и ионных потоков представляет практический интерес в плане использования их в перспективных установках термоядерного синтеза. Важное значение имеет выявление особенности повреждаемости поверхностного слоя данных металлов при различных параметрах воздействия концентрированных потоков энергии (типа и энергии ионов, длительности и мощности импульсов и др.) Установки Плазменный фокус и импульсные лазерные установки являются удобным инструментом моделирования таких потоков для создания условий близких к параметрам тепловой и радиационной нагрузки на элементы конструкции в строящихся и перспективных реакторах термоядерного синтеза.

Облучение образцов ванадия проводилось на установке Плазменный фокус ПФ-6 (Польша). Энергетический запас установки 2 кДж; рабочий газ – дейтерий; плотность частиц в потоке плазмы $n_{пл} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$; плотность потока ионов – в диапазоне $q = 10^{10} - 10^{12} \text{ Вт/см}^2$ скорость движения плазменного сгустка $v_{пл} \sim 10^7 \text{ см/с}$; длительность плазменного импульса – 50 нс.

Эксперименты по воздействию ЛИ на вольфрам выполнены на воздухе с использованием лазерной аппаратуры (установка ГОС 1001) в двух режимах импульсного облучения – свободной генерации (СГ) и модулированной добротности (МД). В режиме СГ применяли два варианта облучения: с плотностью мощности $q = 10^5 \text{ Вт/см}^2$, длительностью импульса $\tau_0 = 0,7 \text{ мс}$ и с диаметром зоны воздействия $\Phi \approx 0,6 \text{ см}$ (число импульсных воздействий $N = 2$), а также с более высокой плотностью мощности $q = 5 \times 10^6 \text{ Вт/см}^2$, $\tau_0 = 0,7 \text{ мс}$ и с малой площадью облучения (диаметр пятна $\Phi \approx 0,2 \text{ см}$, $N = 8$). Режим МД был реализован с параметрами облучения: $q = 10^9\text{-}10^{10} \text{ Вт/см}^2$, $\tau_0 = 80 \text{ нс}$, $\Phi \approx (0,1 - 0,3) \text{ см}$, $N = 8$.

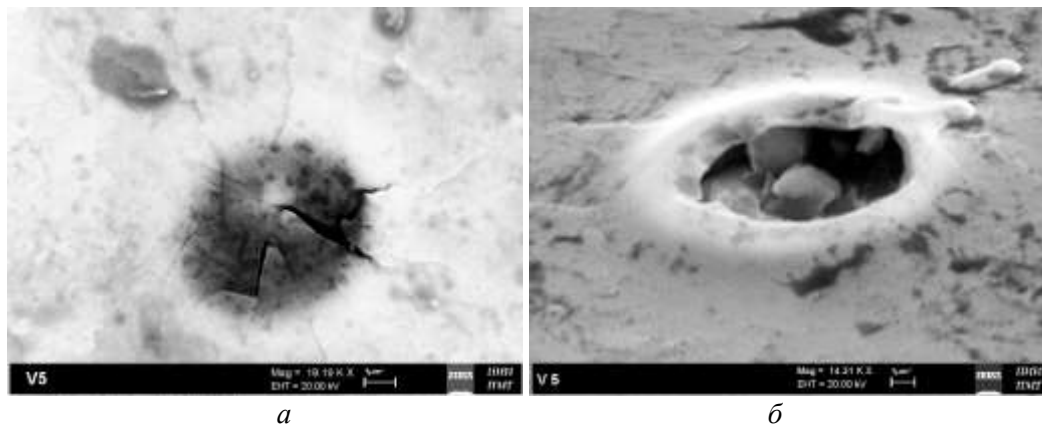


Рис. 1. Блистеры, образующиеся на поверхности ванадия при облучении на ПФ.

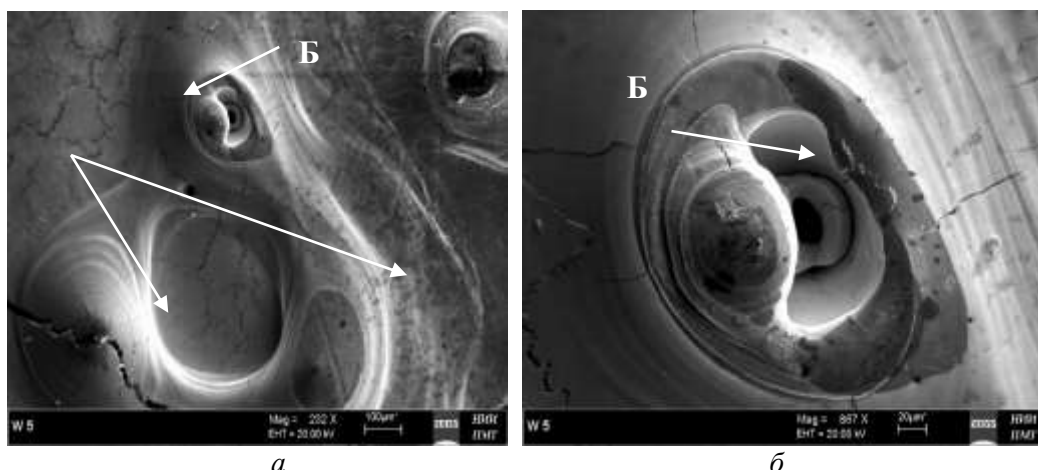


Рис. 2. Микрофотография участка поверхности *W* в зоне воздействия ЛИ в режиме свободной генерации, содержащего волнообразный наплыв *A* и кратер *Б* при различном увеличении (*a* и *б*) – $N = 8$ имп., $q = 5 \times 10^6$ Вт/см².

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов ванадия, на которых видны блистеры с разрушенными куполами. Видно, что у образцов ванадия, который является достаточно пластичным материалом, купола имеют разрыв преимущественно в центральной зоне. Поскольку в процессе облучения происходит разогрев крышки блистера, имеющей плохой тепловой контакт с основной массой образца, на краях многих блистеров видны следы оплавления (рис. 1б). В наших экспериментах (так же, как это наблюдалось при стационарном ионном облучении) после отрыва крышек блистеров в ряде случаев происходит образование блистеров следующего поколения, при этом они оказываются «вложенными» в кратеры, оставшиеся от блистеров предыдущих поколений, а их диаметр, соответственно, становится все меньше и меньше.

На рис.2 представлено воздействие на образцы *W* импульсного ЛИ. Здесь отсутствует ионный поток, а в зоне действия ЛИ происходит плавление облученного *ПС*. При этом, как видно из рис. 2б, внутри наиболее крупного кратера находятся более мелкие кратеры второго и третьего поколений, возникшие, по-видимому, в результате многократных импульсных воздействий ЛИ. Можно полагать, что наблюдаемые кратеры зарождаются в процессе кипения расплавленного *ПС* и «всплывают» в поле высокого градиента температур к разогретой поверхности пузырей.

Выводы. Проведено исследование структурных изменений поверхностях ванадия и вольфрама в зависимости от режимов облучения импульсными потоками ионов дейтерия и высокотемпературной дейтериевой плазмы в установке Плазменный фокус и лазерного излучения в установке ГОС-1001. Обнаружено, что при плотности мощности потока плазмы в интервале $q = 10^8 - 10^{10}$ Вт/см², а потока ионов – в диапазоне $q = 10^{10} - 10^{12}$ Вт/см², происходят процессы частичного испарения, плавления и кристаллизации поверхностных слоёв ванадия и вольфрама. На их поверхности формируется волнообразный рельеф, присутствуют поры, микротрещины, а также газонаполненные пузыри (блистеры) и следы их разрушения. Разрушение блистеров реализуется в твердом состоянии.

Автор благодарит проф. Бондаренко Г.Г., проф. Грибкова В.А., д.ф.-м.н. Пименова В.Н., к.ф.-м.н. Боровицкую И.В. и к.ф.-м.н. Масляева С.А. за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 16-08-00189)

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ ПРОТОНООБМЕННЫХ СЛОЕВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

Мушинский С.С.

Пермский государственный научно-исследовательский университет
Пермь, Россия;

Кристаллы ниобата лития широко применяются в интегральной оптике для изготовления интегрально-оптических фазовых модуляторов [1]. Для этого в поверхностных слоях кристалла

LiNbO_3 методом протонного обмена формируются волноводы с отличающимся от объемного значения показателем преломления.

Для протонного обмена широко используется расплав бензойной кислоты, в результате чего часть ионов лития в кристалле замещается на ионы водорода. В зависимости от условий протонного обмена и отжига возможно образование до 7 различных протонообменных фаз твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ [2], с различным содержанием протонов и различающихся величиной напряжений. Для получения волноводов со стабильными характеристиками и низкими оптическими потерями проводится отжиг протонообменных слоев при температурах 330-400°C. При этом образуется α -фаза твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ [2]. В том случае, если при отжиге фазовое превращение в α -фазу происходит не в полной мере, из-за наличия в протонообменных слоях остатков κ -фазы волноводы характеризуются высокими оптическими потерями.

В работе изучена последовательность фазовых превращений при отжиге (330°C) протонообменных слоев на X-срезе кристалла ниобата лития (Crystal Technology), предварительно сформированных в расплаве бензойной кислоты (175°C, 2 ч).

Для оценки фазового состава протонообменных слоев и его изменений в процессе отжига использовали рентгеноструктурный анализ (метод кривых качания), ИК-спектроскопию, оптическую микроскопию и модовую спектроскопию. Метод модовой спектроскопии позволяет определять изменение показателя преломления в протонообменном слое и глубину волновода. Отжиг планарных волноводов проводился последовательно с шагом 1 ч, до тех пор пока в протонообменном слое не происходило полное превращение в α -фазу.

Установлена следующая последовательность фазовых превращений при отжиге: образующиеся в результате протонного обмена β_1 и β_2 -фазы превращаются в результате одночасового отжига в низкотемпературную κ_2 -фазу. На кривой качания (рис.1 а) регистрируется фаза со значением $\varepsilon_{33}=0,0047$. Такие напряжения, как следует из структурно-фазовой диаграммы [2], соответствуют именно низкотемпературной κ_2 -фазе. Присутствие κ_2 -фазы подтверждают и результаты модовой спектроскопии. Диффузия протонов в объем кристалла в процессе отжига приводит к снижению приращения показателя преломления и увеличению глубины волновода.

В процессе дальнейшего отжига κ_2 -фаза подвергается превращению в низкотемпературную κ_1 -фазу. На кривых качания происходит ослабление пика κ_2 -фазы, и увеличивается интенсивность пика, соответствующего κ_1 -фазе, со значительно меньшими напряжениями (рис.1 б). По этой причине пик, соответствующий κ_1 -фазе располагается в непосредственной близости от пика ниобата лития и перекрывается с ним.

Наблюдаемые фазовые превращения согласуются с результатами модовой спектроскопии при сопоставлении полученных результатов со структурно-фазовой диаграммой [2].

По мере увеличения продолжительности отжига на микрофотографиях первоначально наблюдаются изолированные частицы κ_1 -фазы [3], затем с увеличением продолжительности отжига образуется система пластинчатых выделений κ_1 -фазы, которые располагаются вдоль определенных кристаллографических направлений (рис.2). В ходе дальнейшего отжига пластинчатые выделения постепенно уменьшаются в размерах и исчезают совсем, превращаясь в α -фазу твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$.

Наличие пластинчатых выделений κ_1 -фазы в протонообменных волноводах, устанавливаемое оптической светлопольной и темнопольной микроскопией, а также микроскопией в поляризованном свете, указывает на незавершенность отжига и высокие оптические потери волновода.

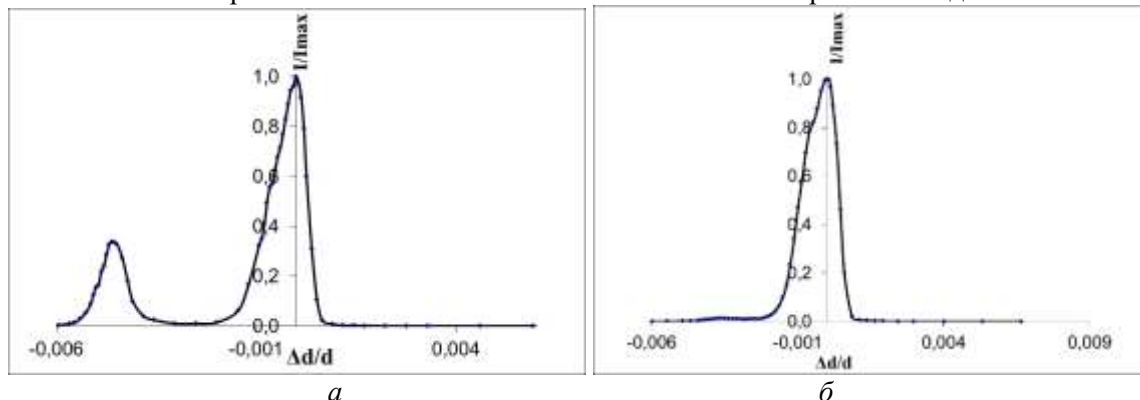


Рис.1. Кривые $\theta/2\theta$ протонообменных слоев на X-срезе кристалла ниобата лития после отжига при 330°C : а – 1 ч, б – 6 ч



Рис. 2. Пластинчатые выделения k_1 -фазы, образующиеся при отжиге протонообменных слоев в кристаллах ниобата лития

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ «Изучение структуры, фазового состава, оптических свойств протонообменных волноводов в кристаллах ниобата лития для создания интегрально-оптических фазовых модуляторов с низкими оптическими потерями и стабильными характеристиками», проект № 17-43-590309 р_а.

Литература

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Korkishko Yu. N., Fedorov V.A. Structural phase diagram of $\text{HxLi}_{1-x}\text{NbO}_3$ waveguides: the correlation between optical and structural properties.// IEEE. J. Sel. Top. Quantum Electron. 1996. V.2. P. 187–196.
3. Mushinsky S.S., Kichigin V.I., Petukhov I.V., Permyakova M.A., Shevtsov D.I. Structural phase transformations of proton-exchanged layers of lithium niobate during annealing//Ferroelectrics. 2017. V. 508. №1. P.40-48.

СИНТЕЗ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ SnO_2 И In_2O_3 И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Ru(II) ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Насриддинов А.Ф.

Россия, МГУ им. М.В. Ломоносова, naf_1994@mail.ru

Одной из наиболее актуальных областей применения полупроводниковых оксидов являются химические газовые сенсоры - устройства, преобразующие информацию об изменении состава газовой фазы в электрический сигнал. Почти все полупроводники обладают сенсорным эффектом, однако, именно группа полупроводниковых оксидов SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 характеризуется рекордной газовой чувствительностью. Уникальность этих материалов вызвана совокупностью их физических и химических свойств. Электропроводность оксидных полупроводников чрезвычайно чувствительна к составу поверхности, который обратимо меняется в результате поверхностных реакций с участием хемосорбированного кислорода (O_2^- , O^{2-} , O^-) и компонентов газовой смеси. Однако реакции «твердое-газ» протекают на поверхности полупроводниковых оксидов при температурах $250\text{--}500^{\circ}\text{C}$. Такая температура необходима для повышения концентрации свободных носителей заряда, активации химических реакций на поверхности и десорбции продуктов реакции. Альтернативой термическому нагреву может выступать активация процессов на поверхности полупроводниковых оксидов под действием света. Однако широкозонные оксиды металлов прозрачны в видимом диапазоне спектра. Роль сенситизаторов видимого диапазона излучения заключается в смещении диапазона оптической чувствительности полупроводниковых оксидов в сторону больших длин волн.

Для настоящей работы особый интерес представляют органические красители. Для них механизм поглощения света основан на переносе заряда. Органические красители поглощают видимый свет за счёт смещения электронной плотности от акцепторной части молекулы к донорной через сопряжённую систему π -электронов. Возбуждённый светом краситель может инжектировать электрон в зону проводимости полупроводника n -типа через акцепторную часть молекулы.

В работе нанокристаллические полупроводники SnO_2 и In_2O_3 получены методом осаждения из раствора. Согласно данным рентгенофазового анализа, все исследованные порошки являются однофазными. Дифрактограмма SnO_2 отвечает фазе с тетрагональной структурой касситерита, In_2O_3 – фазе с кубической структурой биксбиита. Фазовый состав и параметры микроструктуры синтезированных полупроводников приведены в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав и параметры микроструктуры нанокристаллических полупроводников.

Образец	Фазовый состав	ОКР, нм	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер агрегатов, нм
SnO_2	SnO_2 касситерит	4	115	7
In_2O_3	In_2O_3 биксбиит	9	61	14

В качестве сенсibilizаторов использованы комплексы рутения(II) с макроциклическими лигандами (рис.1), которые поглощают свет как в УФ, так и видимом диапазоне (рис. 2).

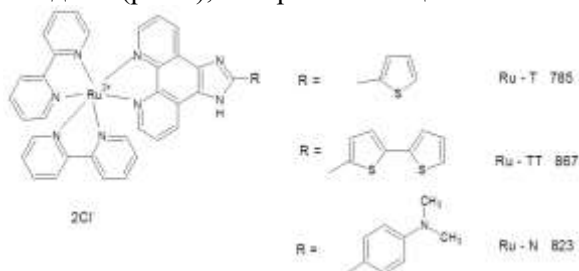


Рис.1. Макроциклические комплексы Ru(II) в качестве фотосенсибилизаторов.

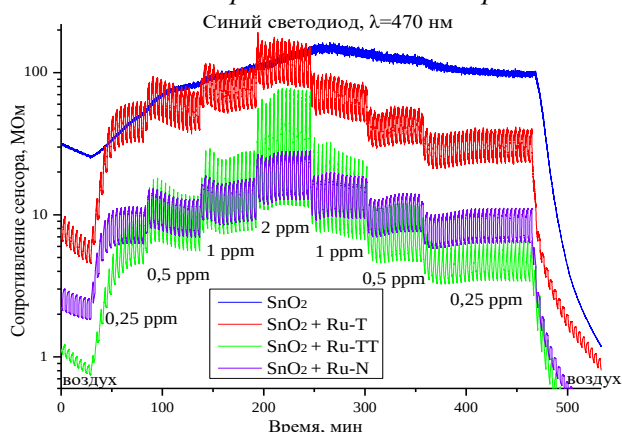


Рис.3. Изменение сопротивления сенсоров при периодической подсветке в присутствии различных концентраций NO_2 .

Ru-T: бис(2,2'-бипиридин- $k N, N'$) [2-(тиофен-2-ил)-1H-имидазо [4,5- f] [1,10] фенантролин- $k N, N'$] рутений(2+) дихлорид.

Ru-TT: бис(2,2'-бипиридин- $k N, N'$) [2-(2,2'-бифиофен-5-ил)-1H-имидазо[4,5- f] [1,10] фенантролин- $k N, N'$] рутений(2+) дихлорид.

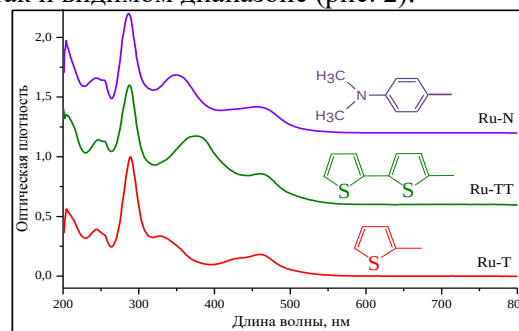


Рис.2. Спектры поглощения макроциклических комплексов Ru(II) .

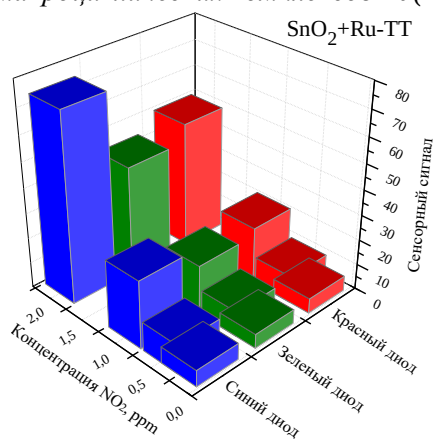


Рис.4. Зависимость сенсорного сигнала от концентрации NO_2 для образца $\text{SnO}_2 + \text{Ru-TT}$.

Ru-N: бис(2,2'-бипиридин-- $k^2 N^1, N^1$) [4-(1H-имидазо [4,5-f] [1,10] фенантролин-2-ил-- $k^2 N^7, N^8$)-N,N-диметиламин] рутений(2+) дихлорид.

Для образцов чистого и модифицированного SnO_2 и In_2O_3 были исследованы сенсорные свойства по отношению к NO_2 при комнатной температуре, в условиях периодической подсветки синим ($\lambda_{max} = 470$ нм), зеленым ($\lambda_{max} = 525$ нм) и красным ($\lambda_{max} = 630$ нм) светом. Установлено, что SnO_2 не проявляет фоточувствительности и сенсорных свойств в условиях измерений. Модификация его поверхности органическими красителями приводит к возникновению фоточувствительности в видимом диапазоне и появлению воспроизводимого сенсорного сигнала в присутствии NO_2 (рис.3). Оксид индия демонстрирует фотоотклик и сенсорный сигнал по отношению к NO_2 при подсветке синим и зеленым светом. Модификация его поверхности привела к сенсibilизации In_2O_3 по отношению к красному свету ($\lambda_{max} = 630$ нм).

Наибольший сенсорный эффект обнаружен для образцов SnO_2 и In_2O_3 , модифицированных комплексом, содержащим фрагмент дитиофена (рис.4). Наблюдаемый эффект может быть обусловлен взаимным расположением НОМО орбитали органического сенсibilизатора и уровня энергии электронов, локализованных на частицах NO_2^- , хемосорбированных на поверхности полупроводников.

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Румянцевой М.Н., а также к.х.н., с.н.с. Химического факультета МГУ Луковской Е.В. и студентке Химического факультета МГУ Паховой Е.В. за синтез органических макроциклических комплексов Ru(II).

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ

Пьянкова Д.В.

Россия, г. Екатеринбург, УрФУ им. Б.Н. Ельцина, dianapyanakova@gmail.com

В современном производстве и технике находят применение сложнооксидные материалы, способные изменять свои электропроводящие, оптические и физико-химические свойства при варьировании их состава. Молибдат кальция используется как матрица для создания неорганических люминофоров, способных излучать в видимой области света, а также как смешанный ионный проводник. Изучение оптических, электропроводящих свойств таких материалов сопровождается установлением типа структурных и примесных дефектов кристаллической решетки с целью выявления корреляции между данными характеристиками.

Синтезированные по стандартной керамической технологии (конечная температура синтеза $700^\circ C$) твердые растворы $Ca_{1-1.5x}Bi_{x\Box 0.5x}O_4$ ($\Box$ – катионная вакансия) были аттестованы методом РФА. Область гомогенности данных составов ограничена $x \leq 0.4$. Для образцов с $x=0.25$ и $x=0.3$ наблюдается резкое увеличение параметров элементарной ячейки (вызванное искажением металл-кислородных полиэдров). Составы до $x=0.3$ кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр. $I4_1/a$ (88)), структуры соединений с $x=0.35$ и $x=0.4$ описываются в рамках пространственной группы $I222$ (23) менее симметричной ромбической сингонии. Морфология поверхности образца $Ca_{0.7}Bi_{0.2}MoO_4$ исследована с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, проведен энергодисперсионный анализ.

Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии с платиновыми электродами, построены температурные зависимости общей проводимости образцов в аррениусовских координатах. Исследованные составы имеют величину общей электропроводности в пределах в среднем $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Изучение оптических свойств соединений проводилось методом спектроскопии диффузного отражения. Для образца состава $Ca_{0.55}Bi_{0.3}MoO_4$ получен спектр отражения с помощью спектрофотометра Lambda 35, оснащенного интегрирующей сферой (рис.1). Наблюдается ряд пиков поглощения при длинах волн 367, 550 и 651 нм. Наиболее интенсивный пик 367 нм связан с межзонными оптическими переходами. Полосы поглощения 550 и 651 нм, вероятно, обусловлены переходами в локальных оптических центрах, связанных с дефектами матрицы. Анализ экспериментальных данных отражения производили с использованием модели Кубелки-Мунка, позволившей определить типы оптических переходов и величины запрещенных зон для них. Для прямых оптических переходов величина запрещенной зоны составила 3.02 эВ. Кроме того, для

данного образца имеется два типа непрямых переходов: с поглощением и испусканием фононов. Величина запрещенной зоны для такого типа переходов составила 2.45 эВ.

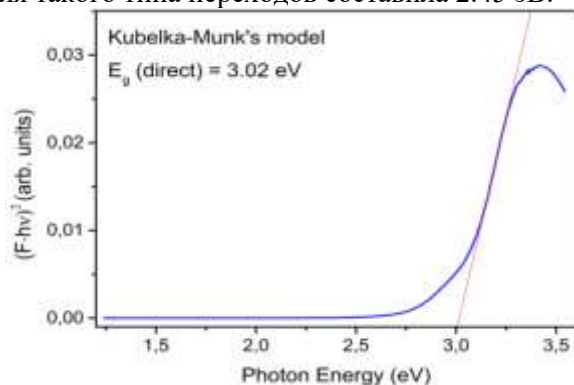


Рис. 1 – Спектральная зависимость функции Кубелки-Мунка в координатах для прямых разрешенных межзонных переходов.

Выражение благодарности: Автор благодарен своему научному руководителю и коллегам: к.х.н. Михайловской З.А., аспиранту Кузнецовой Ю.А. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МО РФ (грант президента РФ №МК-7979.2016.3).

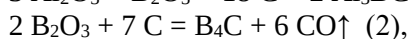
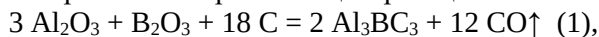
СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ КАРБИДА БОРА С БОРОКАРБИДОМ АЛЮМИНИЯ Несмелов Д.Д.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), dnesmelov@yandex.ru

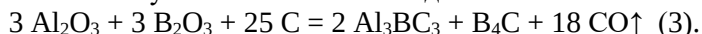
Борокарбид алюминия Al_3BC_3 (“ $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ”) был впервые получен Inomata [1] при взаимодействии Al_4C_3 и B_4C , которые были использованы в качестве добавок, активирующих жидкофазное спекание SiC при $T \sim 1800^\circ\text{C}$. В отличие от карбида алюминия, Al_3BC_3 не подвержен гидролизу во влажной атмосфере и не окисляется на воздухе вплоть до $T = 1100^\circ\text{C}$. В работе [2] сообщается о спекании наноразмерного SiC с добавкой 12,5 масс. % “ $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ” при 1550°C . В работе [3] горячим прессованием порошка “ $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ” были получены объёмные материалы с относительной плотностью до 99,6 % и пределом прочности при изгибе до 510 МПа. В ряде работ приводятся сведения о повышении антиокислительной стойкости MgO-C огнеупоров при введении “ $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ” в их состав [4].

В настоящей работе был проведён синтез гетерофазной смеси порошков 30 об. % Al_3BC_3 – 70 об. % B_4C , перспективной для создания материалов на основе карбида бора методом жидкофазного спекания без приложения внешнего давления ($T > 1800^\circ\text{C}$), а также методами горячего прессования или электроимпульсного спекания (SPS) при $T < 1800^\circ\text{C}$.

Синтез проводили путём совместного карботермического восстановления оксидов алюминия и бора по параллельно протекающим реакциям:



что можно условно записать в виде:



Порошки исходных соединений измельчали и смешивали корундовыми мелющими телами в атриторе в течение 2 ч в среде дистиллированной воды с добавкой изопропилового спирта в качестве ПАВ для предотвращения коагуляции технического углерода. Потери B_2O_3 за счёт частичного растворения в воде, а также испарения в процессе синтеза компенсировали введением 20 % избытка. Восстановление проводили в вакуумной печи СШВЭ при давлении остаточных газов 10^{-2} Па с изотермической выдержкой при 1600°C в течение 2 ч. По результатам рентгенофазового анализа (Rigaku SmartLab 3, CuK α излучение, Ni-фильтр, шаг $0,01^\circ$) синтезированного порошка было установлено присутствие в пробе только двух кристаллических фаз – “ $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ” и B_4C (рис. 1). Дифракционных максимумов исходных соединений в спектре не наблюдается.

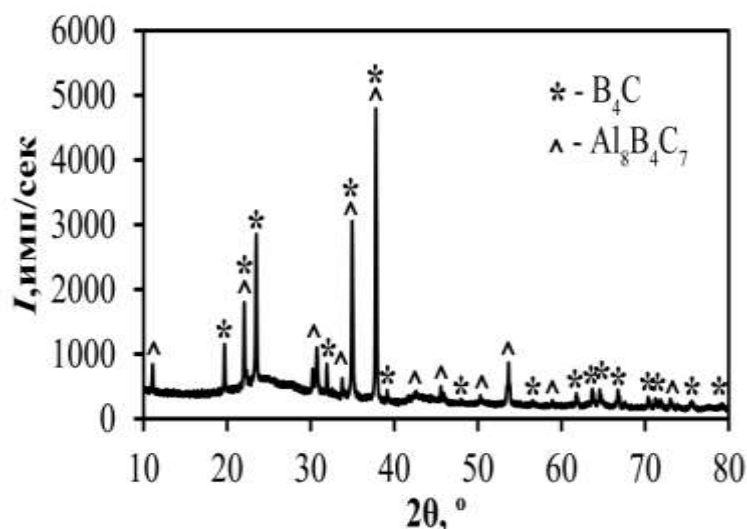


Рисунок 1 – Рентгеновский спектр синтезированной смеси “ $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ” - B_4C

Работа выполнена в рамках проекта 17-03-00863-А РФФИ «Гетерогенные системы на основе боридов лёгких металлов и ковалентных карбидов: фазовые равновесия, совместный синтез, спекание, свойства». Автор выражает благодарность консультанту проф. С.С. Орданьяну.

Литература

1. Inoue Z., Tanaka H., Inomata Y. Synthesis and X-ray crystallography of aluminium boron carbide, $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ //Journal of Materials Science. – 1980. – Т. 15. – №. 12. – С. 3036-3040.
2. Lee S. H., Kim B. N., Tanaka H. Low temperature sintering of nano-SiC using a novel $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ additive //Journal of Materials Research. – 2010. – Т. 25. – №. 03. – С. 471-475.
3. Hashimoto S. et al. Synthesis and mechanical properties of $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ //Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2009. – Т. 117. – №. 1361. – С. 18-21.
4. Pramanik S., Mukherjee S., Mukherjee S. Recent advances in the field of MgO-C Refractories //Published by: Indian Institute of Ceramics. – 2013. – Т. 22. – №. 1. – С. 7.

ТЕХНОЛОГИЯ SCS ПОЛУЧЕНИЯ $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

Нефедова К. В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, nefedova@ihim.uran.ru

Разработка мощных литий-ионных аккумуляторных (ЛИА) батарей для электрического и гибридного транспорта требует увеличения удельной емкости катодного материала и повышения рабочего напряжения ячейки, а также улучшения электродной кинетики и безопасности при эксплуатации. Среди твердых растворов $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ (LNCO) лучшими электрохимическими свойствами обладает материал $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, превосходящий LiCoO_2 по основным характеристикам.

Технология SCS для получения катодов ЛИА привлекает относительно малой энергоемкостью, отсутствием стоков и оксидов азота в газовых выбросах. В частности, SCS катодного материала $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ с глицином теоретически должен протекать с полным восстановлением оксидов азота, выделяющихся при разложении нитратов металлов, до атомарного азота. Однако, в реальности этот процесс осложняется тем, что интенсивность процесса SCS возрастает по мере приближения к точке стехиометрии, и с отходящими газами за пределы реактора выносятся большая часть синтезируемого продукта. Повышение содержания внутреннего топлива выше стехиометрического, хотя и переводит процесс в восстановительный режим с несколько меньшей температурой горения, но требует внесения большого количества глицина для подавления выбросов продукта из реактора. Замена части глицина на лимонную кислоту положительно влияет на реакционный процесс, обеспечивает снижение его энергичности и уменьшение количества выбросов.

Результаты электрохимических испытаний (таблица 1) демонстрируют взаимосвязь условий термообработки образцов с величиной удельной емкости. Максимальная начальная разрядная

емкость и лучшая устойчивость при циклировании образца 2 связаны с более упорядоченной кристаллической структурой и низким межслоевым смещением катионов ($R = 1,52$). Кроме того, образец 2, в отличие от образцов 1 и 3, имеет меньшую удельную поверхность и более высокую насыпную массу.

Таблица 1. Характеристики опытных образцов

№ образца/ $T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$	R	$S_{\text{уд}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	Насыпная масса, $\text{г}/\text{см}^3$	Уд. разрядная емкость $C/10$ нач. (4-й цикл), $\text{мАч}/\text{г}$	Уд. разрядная емкость $C/10$ конеч. (82-й цикл), $\text{мАч}/\text{г}$	$C_{\text{конеч}}/C_{\text{нач}}, \%$
1/950	1,43	2,00	1,35	147,4	138,3	93,9
2/950	1,52	1,33	1,40	150,5	144,1	95,7
3/900	1,28	2,73	0,89	132,3	134,3	101,6

Увеличение температуры отжига, кроме структурного упорядочения, приводит к формированию более плотных агрегатов субмикронных частиц, уменьшению и снижению доли мелких частиц в массе катодного материала и как следствие меньшей эрозии катода при взаимодействии с электролитом.

Настоящие результаты показывают, что технология SCS может быть использована в производстве катодных материалов типа LNCO для литий-ионных батарей.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией химии соединений редкоземельных элементов ИХТТ УрО РАН, к. х. н. Журавлеву В. Д. за помощь в проведении работы и обсуждении результатов и сотруднику ПАО «Сатурн» (Краснодар) Пачуеву А. В. за проведение электрохимических испытаний катодных материалов.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИХТТ УрО РАН и при частичной финансовой поддержке НИОКТР АААА-А16-116122810216-3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАФИТОВОГО КВАЗИМОНОКРИСТАЛЛА С КРЕМНИЕМ

Овчинникова М.С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ»

e-mail.: ovchmaria@mail.ru

Процессы взаимодействия жидкого металла с углеродным веществом включают в себя атомарное растворение и диспергирование углеродной составляющей. Данные физико-химические процессы лежат в основе плавления металлов на графитовой подложке. Процессу взаимодействия металла с подложкой предшествуют смачивание, растекание и капиллярная пропитка. Параллельно протекает процесс перекристаллизации неупорядоченной составляющей. Важнейшим фактором в протекании этих процессов является природа углеродного вещества, которая включает кристаллическую структуру и пористость. После протекания процесса смачивания и растекания происходит проникновение расплава внутрь графита по системе капилляров. Наиболее эффективное проникновение расплава металла внутрь пористой системы будет происходить при уменьшении краевого угла смачивания (рисунок 1), увеличении эффективного радиуса капилляра при сохранении без изменений свойств жидкости.

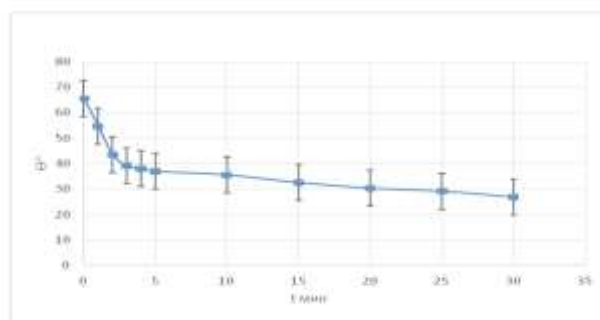


Рисунок 1 – Зависимость угла смачивания капли кремния от времени выдержки для квазимонокристалла

Квазимонокристалл состоит из анизотропных мозаичных блоков, текстурированных в направлении, параллельном базисным плоскостям. Структура исходного пирографита влияет на свойства материала после термомеханической обработки.

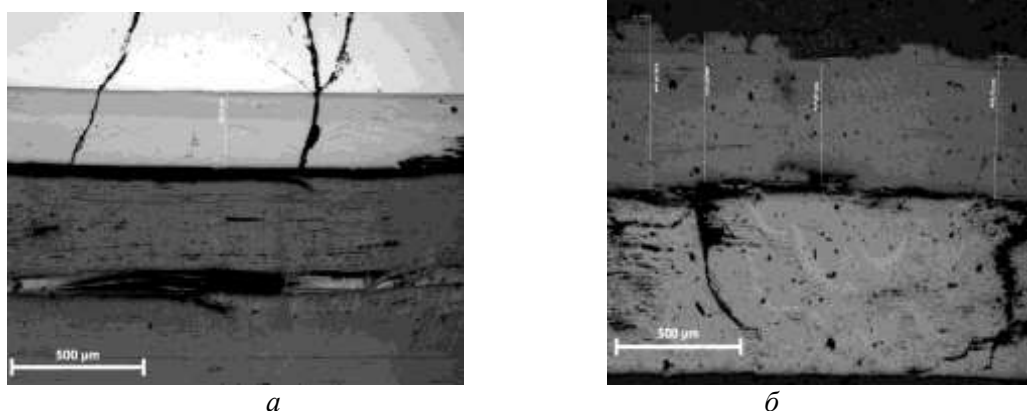


Рисунок 2 – Фотография структуры образца квазимонокристалла с расплавом кремния в зависимости от времени выдержки: а) 1 мин.; б) 30 мин.

Область применения углеродных материалов заключается в их использовании при создании композиционных материалов с уникальными свойствами. Данные материал находят широкое применение в авиационной и ракетной сфере (к примеру, используются в соплах ракет, в качестве покрытия камер сгорания ракетных двигателей и др.).

Цель данного исследования заключается в исследовании кинетики взаимодействия графитового квазимонокристалла с кремнием. В ходе работы изучался процесс образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии кремния с квазимонокристаллом графита.

По экспериментальным данным в ходе работы установлено что при взаимодействии кремния с квазимонокристаллом в расплав в результате процесса диспергирования переходят микрогруппировки исходного углерода (рисунок 2). Показано, что с увеличением времени взаимодействия квазимонокристалла с кремнием происходит увеличение межплоскостного расстояния углерода, что вероятно связано с проникновением атомов кремния между графеновыми плоскостями.

Исследования структурных параметров и физических свойств квазимонокристалла показали его высокую анизотропию, близкую к идеальному графиту. Несмотря на приближение квазимонокристалла по электрическому сопротивлению и теплопроводности к идеальному кристаллу графита, наличие мозаичной блочной структуры будет способствовать эффективному диспергированию в расплаве крупных структурных фрагментов.

Данная работа выполнена в рамках федерального целевого проекта программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии изготовления высокоэффективных долот горизонтального и наклонного бурения для нефтегазовой отрасли» соглашения № 14.581.21.0012 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58115X0012) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации.

Выражение благодарности: Полушин Н.И., Бубненко И.А., Маркова И.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТИМОНИДА ЦИНКА И СПЛАВА АНТИМОНИДА ЦИНКА С МАГНИЕМ

Извин А. В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии, e-mail: izvinav309@gmail.com

В наше время очень остро стоит вопрос, связанный с возобновлением потребляемой энергии. Одним из перспективных способов его решения является термоэлектрическое преобразование. Смысл данного процесса заключается в конвертации разности температур в разность потенциалов за счет свойств полупроводникового материала. К его преимуществам можно отнести экологическую чистоту процесса, а также прямой переход тепловой энергии в электрическую.

Производительность термоэлектрических устройств определяется добротностью ZT , которая в свою очередь зависит от термической и электрической проводимостей, а также коэффициента Зеебека. На сегодняшний день $ZT=1$ при $T=20$ °C является довольно высоким показателем, но для того, чтобы термоэлектрические устройства могли конкурировать с классическими генераторами, значения ZT должны вырасти в несколько раз, это бы повлекло за собой общее увеличение КПД термоэлектрических устройств. Для достижения таких результатов, исследователям предстоит решить, как добиться высоких показателей электропроводности (для увеличения ZT) при низкой теплопроводности (для уменьшения термических потерь), что теоретически считается практически невозможным, так как в большинстве случаев эти величины прямо пропорциональны.

Одним из самых известных термоэлектрических полупроводников является антимонид цинка (обладает р-проводимостью). От всех остальных материалов такого типа он выгодно отличается своими механическими свойствами, термической и химической устойчивостью. В 50-е широко применялся, как материал для производства термоэлектрических батарей для устройств радиосвязи. Однако, вскоре, был вытеснен материалами на основе соединений $(\text{BiSb})_2(\text{TeSe})_3$.

В наши дни ситуация сильно поменялась: теллур стал дорогим и поэтому с недостатками соединений на его основе (токсичность и сложность процесса получения), больше не могут мириться. Поэтому антимонид цинка снова становится популярным объектом для исследований.

В рамках исследования, нами проводилось сравнение механических свойств антимонида цинка и антимонида цинка с добавлением магния.

Образцы получались путем загрузки элементов в цилиндрическую кварцевую трубку с последующим плавлением в печи. Затем, образцы вместе с трубкой закаливались для предотвращения изменения состава образцов, связанного с инконгруэнтностью плавления материала, что следует из диаграммы состояния, после чего их доставали из трубки и нарезали на несколько частей. Для испытаний на сжатие образцы в дополнение ко всему проходили шлифовку.

В результате были определены следующие параметры для обоих сплавов: предел прочности при сжатии, при изгибе и твердость по Викерсу. Все результаты занесены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты механических испытаний образцов

Сплав	Напряжение при изгибе (МПа)	Напряжение при сжатии (МПа)	Твердость по Викерсу (HV)
1. ZnSb	16,4	29,9	284
2. MgZnSb	16,2	28,2	288,8

Из результатов, представленных в таблице следует, что прочностные характеристики материалов различаются на величины от 0,2 до 1,7 МПа, хотя в целом ZnSb имеет немного более высокие характеристики по сравнению с ZnSbMg.

Средние значения твердости тоже различаются не существенно, 284HV у ZnSb и 288,8 у ZnSbMg соответственно.

Испытания на изгиб и сжатие проводились на машине Instron 3382, фирмы Instron (США). Полученные результаты обрабатывались с помощью программы BLUEHIL.

Измерение микротвердости образцов проводились на автоматическом микротвердомере для определения микротвердости по Виккерсу EMCO•TEST DuraScan 70.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову и М.А.Каплану.

Список литературы

1. Дегтярева В.Ф., Бдикин И.К., Хасанов С.С., Кристаллическое и аморфное состояния в сплавах Zn-Sb и Cd-Sb при высоком давлении // Физика твердого тела, 1997, том 39. № 9. С.1509-1512.
2. Федоров М.И., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Константинов П.П., Пшенай-Северин Д.А., Шабалдин А.А., Термоэлектрическая эффективность интерметаллида ZnSb // Физика и техника полупроводников, 2014, том 48. № 4. С.448-453.
3. Патрушева Т.Н., Подорожняк С.А., Шелованова Г.Н., Термоэлектрическая добротность в низкоразмерной полупроводниковой среде // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 6 (2013 6) 657-664.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Пантюхина А.В.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
e-mail: Pantyukhinaav@gmail.com*

Наночастицы, получаемые из широко распространенных в природе оксидов железа, и обладающие ферромагнитными свойствами, представляют интерес для изучения.

Наночастицы Fe_3O_4 используются в качестве добавок для приготовления нанокompозитов-поглотителей электромагнитных волн с возможностью регулирования микроволновых поглощающих свойств [1].

Магнитные частицы железа могут быть использованы для создания биокатализаторов разложения естественных биологических ресурсов. Также нанопорошки Fe_3O_4 активно применяются как сорбенты для очистки многокомпонентных полидисперсных систем - как загрязненных тяжелыми металлами вод, нефти, так и молока от вредных элементов.

Еще одна область применения - магнитные феррожидкости, которые могут найти применение в инженерии, химии, физике, биомедицине.

Магнитные наноструктуры используют для производства электронных микроустройств с возможностью управления физическими свойствами. Наночастицы железа могут быть применены в качестве поглощающих покрытий, сред хранения информации, востребованы в спинтронике.

Наночастицы железа и оксидов железа - перспективные материалы для использования в аэрокосмической промышленности. Для получения ракетного топлива актуальным является приготовление агрегативно устойчивых магнитных жидкостей - дисперсий наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Частицы также могут быть использованы для создания композитных терморегулирующих покрытий, применяемых в космической технике [2].

В области ядерной энергетики наночастицы оксидов железа могут быть использованы при нейтрализации радиоактивных отходов. Один из наиболее распространенных способов - отверждение боросодержащих жидких радиоактивных отходов методом цементирования. Проблемы, существующие при цементировании - долгое время затвердевания, недостаточная надежность фиксации радионуклидов, большой объем смеси [3].

Установлено, что добавление нанопорошков оксидов железа способствует решению поставленных проблем - наночастицы повышают прочностные характеристики цементных компаундов, ускоряют время схватывания в несколько раз, а также упрощают технологический процесс цементирования, позволяя оставлять активаторы в составе конечного продукта.

Была поставлена задача получения наноразмерных порошков оксида с заданной дисперсностью для их использования в процессе цементирования боросодержащих жидких радиоактивных отходов.

Наиболее широко распространены физико-химические методы получения магнитных наночастиц оксида железа, в основе которых лежит инициирование химической реакции с последующим контролем зародышеобразования и роста зародышей. В ходе химического синтеза магнитных наночастиц возможны два общих варианта - получение частиц, поверхность которых покрыта поверхностно-активными веществами, или же методы, где одновременно с приготовлением наночастиц происходит их стабилизация в матрицах.

Методы получения магнитных наночастиц можно разделить на гидролиз и осаждение, термолиз, способ синтеза с использованием мицелл [4].

Методы гидролиза и соосаждения основаны на химических реакциях взаимодействия вещества с водой, при которой происходит разложение этого вещества и воды с образованием новых соединений. Вариация химической структуры исходных веществ, условий хода реакции позволяет варьировать размеры синтезируемых порошков. Термолиз - метод получения магнитных наночастиц в растворах в органических растворителях в присутствии стабилизирующих веществ. В третьем способе синтеза мицеллы имеют роль нанореакторов, в которых осуществляются химические реакции.

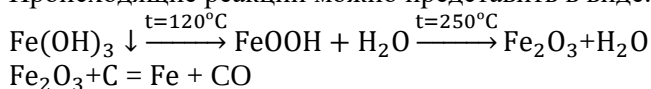
Методы гидролиза и соосаждения представляют интерес, так как основаны на относительно простых процедурах проведения. В качестве исходного раствора могут быть использованы растворы солей железа, например: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , FeCl_2 , FeSO_4 .

В результате анализа литературных данных был выбран способ приготовления наночастиц оксида железа, основанный на углеродном восстановлении наноразмерного гидроксида железа [5].

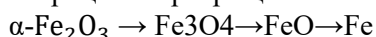
Таким методом могут быть получены смеси магнитных фаз оксидов железа, содержащие магнетит с осажденным на поверхности частиц углеродом. Состав оксидов железа повышает эффективность протекания процесса цементации, присутствующий углерод положительно сказывается на нейтрализации жидких радиоактивных отходов. Использование при восстановлении искусственно полученного нанодисперсного гидроксида железа позволяет снизить температуру восстановления, что делает процесс менее энергозатратным. Наноразмерный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получают методом осаждения из водного раствора FeCl_3 при добавлении водного раствора аммиака.

Подготовка осажденного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ к восстановлению углеродом состоит из фильтрации, промыва дистиллированной водой, сушки при температуре 120 °С и измельчения осадка.

Происходящие реакции можно представить в виде:



В процессе превращения последовательно проходит следующая цепочка превращений:



Исследовано влияние температуры на процесс получения исходного сырья, а также влияние различных восстановителей на процесс восстановления гидроксида железа.

На основании рассмотренных параметров предложен способ приготовления наночастиц оксида железа методом восстановления углеродом с возможностью их дальнейшего использования в атомной отрасли при цементации жидких радиоактивных отходов методом цементирования.

Автор выражает благодарность научному руководителю, к.т.н. Федотову М.А., а также профессору, д.т.н. Коваленко Л.В. за помощь и содействие в работе.

Список литературы:

1. Kong I., Ahmad S., Abduhallan M. Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite-thermoplastic natural rubber nanocomposites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, №21, P. 3401–3409

2. Мурадова А.Г. Получение наночастиц оксидов железа с заданным размером для терморегулирующих покрытий и магнитных жидкостей // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук; // Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, 16 с.

3. Fedotov M.A., Gorbunova O.A., Fedorova O.V., Folmanis G.E., Kovalenko L.V. Magnetic iron oxides in the cementation technology of the boron-containing radioactive waste // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 81. 012063 DOI: 10.1088/1757-899X/81/1/012063

4. Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // РЭНСИТ, 2009, № 1 - 2.

5. Теплов О.А., Федотов М.А., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Процессы восстановления наноразмерного гематита углеродом // Перспективные материалы, 2015, №10, с. 73-79.

СИНТЕЗ НАНОНИТЕЙ ZNO МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Платонов В. Б.

Россия, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
agnes1992@yandex.ru

Оксид цинка – широкозонный полупроводник $E_g=3.4\text{eV}$ (300K), характеризуется большой энергией экситона 60 meV, обладает прозрачностью в видимом диапазоне спектра, представляет интерес для разработки прозрачных электродов, оптоэлектронных преобразователей и солнечных батарей [1]. Материал используется для создания детекторов рентгеновского и УФ излучения [2,3]. Высокая реакционная способность нанокристаллического нитевидного оксида цинка представляет интерес для разработки химических сенсоров и фотокатализаторов [4,5]. Метод электроспиннинга привлекает в последнее время значительное внимание в связи с широкими возможностями получения полупроводниковых оксидов в виде нитей большой длины и диаметра в диапазоне 50-500 нм [6].

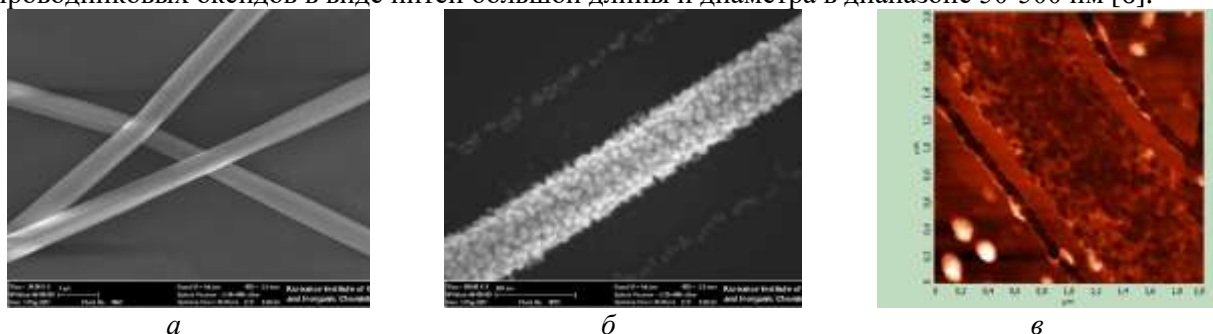


Рис.1. СЭМ-изображение до отжига (а). СЭМ-изображение (б) и АСМ-изображение (в) после отжига

В настоящей работе создана установка электроспиннинга и определены условия получения нанонитей оксида цинка для полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа. Нити получали с помощью шприцевого насоса ДШ-10. В качестве коллектора использовался массив из параллельно расположенных металлических проволок, размещенный на расстоянии 10-15 см от конца иглы. Разность потенциалов между иглой и коллектором составляла 8-10 кВ. Скорость подачи раствора составляла 0,1 мл/ч. Исходный раствор ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$) (ZnAc_2) готовился путем растворения в изопропиловом спирте при 40 °С с активным перемешиванием магнитной мешалкой (500 грт). Раствор добавляли в поливинилпирролидон ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$)_n (PVP). и перемешивали до полного растворения полимера и получения однородного раствора. Полученную смесь помещали в медицинский шприц с металлической иглой G21 диаметром 0,5 мм. Изображения полимерных нитей (СЭМ) приведены на рис. 1а. Диаметр нитей составляет 300-500нм.

Полученные нити подвергались отжигу при температуре 500-700 °С на воздухе, необходимым для разложения PVP и кристаллизация оксида цинка. Диаметр нитей после отжига колеблется в диапазоне 100-500 нм. Исследование микроструктуры нитей методами сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии рис.1б свидетельствует о том, что нити являются пористыми и состоят из агломерированных и спекшихся зерен ZnO , размер которых составляет в среднем 20 нм.

Условия разложения и полного удаления PVP определены методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Нагревание проводили в токе воздуха (30 мл/мин) в интервале температур 40 – 700°С со скоростями нагрева 5 и 10°С/мин. Результаты представлены на рис 2а. Показано, что потеря 50 % массы волокон соответствует температуре 500 °С. Определение фазового состава и оценку размера областей когерентного рассеяния (ОКР) полученных материалов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометрах ДРОН-4-07 (Cu K_α излучение, длина волны 1.5418 Å) и ДРОН-3М (Co K_α излучение, длина волны 1.7903 Å). Размеры областей когерентного рассеяния оценены из уширений рефлексов на дифрактограммах по формуле Шерера и составляют 29 ± 3 нм: Дифрактограмма приведена на рис 3, показано что все рефлексы соответствуют фазе ZnO вюрцит. Измерение удельной площади поверхности нанонитей оксида цинка проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics) с расчётом по модели BET (Brunauer, Emmett, Teller). Предварительно все образцы помещали в проточный кварцевый реактор и выдерживали в токе гелия (50 мл/мин) в течение 1 часа при 250°С. Для

исследования адсорбции азота через систему пропускали газовую смесь N_2/He (30 об.% N_2) – поток 12 мл/мин, для охлаждения использовали жидкий азот. Количество адсорбированного азота рассчитывали по изменению теплопроводности газовой смеси. Величина удельной площади поверхности составила $9 \text{ м}^2/\text{г}$.

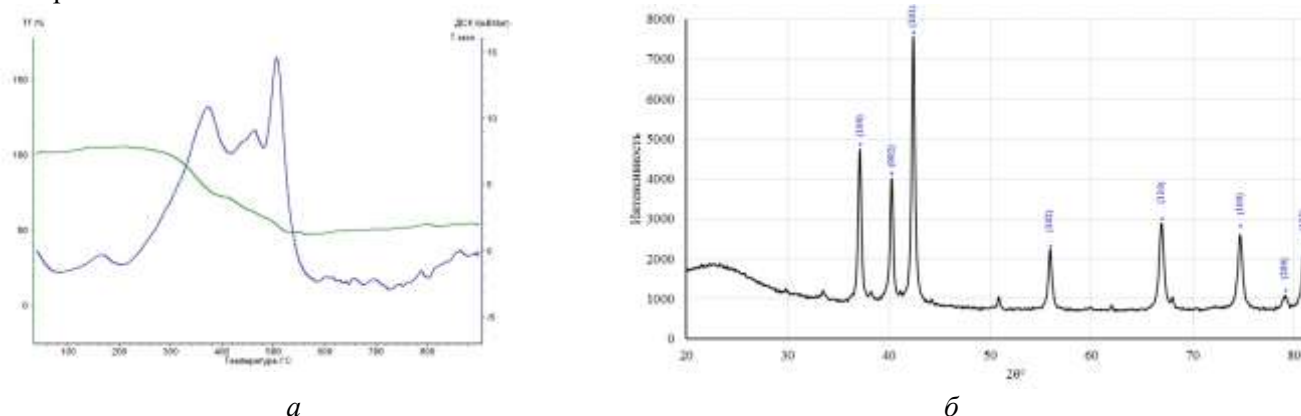


Рис.2. Термогравиметрический анализ нитей до (а) и РФА нитей после отжига

Исследования электрофизических и сенсорных свойств нитевидных материалов проведены на микроэлектронных чипах с платиновыми контактами и платиновым меандром в качестве нагревателя на подложке Al_2O_3 . Нити оксида цинка наносились в виде пасты, приготовленной с использованием раствора терпинеола в этаноле. Газовые смеси с заданным парциальным давлением кислорода получали смешением аргона и воздуха с использованием электронных формирователей газовых потоков (ФГП). Для создания заданных стабильных потоков газов при измерении сенсорной чувствительности к газам NH_3 , NO_2 и CO использовали электронные газовые расходомеры фирмы Bronkhorst. В качестве источников газов использовали баллоны с аргоном (0.002 об. % O_2 , ГОСТ 10157-79), поверочными газовыми смесями (19.8 ppm NO_2 в воздухе, 22.0 ppm NO_2 в N_2 , 17.1 ppm NO_2 в N_2 , 20 ppm H_2S в N_2 , 180 ppm NH_3 в воздухе) и сухой воздух (генератор чистого воздуха ГЧВ-1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-03015 «Материалы для селективных химических сенсоров на основе оксида цинка»)

Выражение благодарности: д.х.н. Гаськов Александр Михайлович, д.х.н. Румянцева Марина Николаевна, к.х.н. Баранчиков Александр Евгеньевич (ИОНХ РАН), к.т.н. Каминская Татьяна Петровна.

Литература.

1. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc //A comprehensive review of ZnO materials and devices// J. Appl. Phys., 2005, vol. 98(4), 041301.
2. A.B. Djuricic, Y.H. Leung //Optical Properties of ZnO Nanostructures// Small, 2006 vol. 2, №8–9, P. 944.
3. S. Wilken, V. Wilkens, D. Scheunemann, R.-E. Nowak, K. Parisi, J. von Maydell, H. Borchert //Semitransparent Polymer-Based Solar Cells with Aluminum-Doped Zinc Oxide Electrodes// ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, vol.7, P. 287.
4. W. Maziarz, A. Rydosz, K. Wysocka, T. Pisarkiewicz //Sensor properties of ZnO:Al nanofibres obtained by electrospinning// Materials Science-Poland, 2014, vol.32(2), P. 176.
5. A. Gupta, D. V. Nandanwar, S. R. Dhakate //Electrospun self-assembled ZnO nanofibers structures for photocatalytic activity in natural solar radiations to degrade acid fuchsin dye// Adv. Mater. Lett. 2015, vol.6(8), P. 706.
6. Z. Li, C. Wang //One-Dimensional Nanostructures Electrospinning: Technique and Unique Nanofibers// Springer Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2013. – 141 p.

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВА-ДОБАВКИ $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ Nd-Fe-B.

Прокофьев П.А.

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

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

Целью настоящей работы являлось исследование микроструктуры и фазового состава, а также процессов гидрирования сплава $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$.

Рисунок 1. Дифрактограмма сплава добавки на основе тербия после гидрирования по режиму 1.

Исследование сплава добавки на основе тербия методами SEM (рисунок 3) показало наличие многофазной структуры сплава-добавки. Структура сплава представлена матрицей с регулярными включениями. По данным локального анализа удалось установить стехиометрический состав матрицы сплава и включений. Матрица сплава обладает стехиометрией фазы типа 3:1 со стехиометрической формулой $Tb_3(Co_{0.6}Cu_{0.4})$. Дальнейший анализ определил включения двух типов: 1 – на основе фазы 1:1 со стехиометрической формулой $Tb(Co, Cu)$; 2 – на основе фазы 12:7 со стехиометрической формулой $Tb_{12}(Co, Cu)_7$.

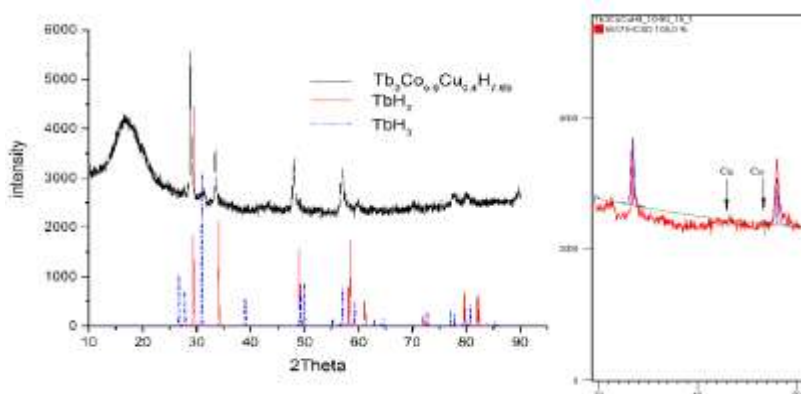


Рисунок 2. (а) Дифрактограмма сплава добавки, гидрированного по режиму 2. (б) участок дифрактограммы для углов 30-50°

Сплав-добавка $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ выплавлялся в дуговой печи (переплав осуществлялся 2 раза) с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой изложнице. С последующей гомогенизацией слитков при 600°C в течении 90 ч. Исследование фазового состава методами рентгеноструктурного анализа сплава-добавки показало наличие пиков, соответствующих только фазам типа Tb_3Co и $TbCu$ в соответствии с двойными диаграмма фазового равновесия [3]. Таким образом, орторомбическая решетка Tb_3Co (структура типа Fe_3C , пространственная группа $Pnma$) при частичном замещении кобальта сохраняется.

Изучаемый сплав-добавка на основе тербия подвергался водородной обработке по двум различным режимам: 1 - нагрев в протоке водорода давлением 1 атм до 270°C и выдержка 1 час; 2- ступенчатый нагрев в аппарате Сиверта. Изучение фазового состава порошков после водородной обработки методами рентгеноструктурного анализа (рисунок 1 и 2) показало наличие гидридов тербия в обоих случаях, а также незначительное количество матричной фазы в случае гидрирования по 1 режиму. В обоих случаях наблюдается отсутствие четких пиков для фаз на основе кобальта и/или меди. При детальном исследовании рентгенограммы сплава, подверженного водородной обработке по режиму два удалось определить уширенные линии кобальта и меди с низкой интенсивностью. Данные линии соответствуют основным линиям кобальта и меди. По-видимому, фазы на основе кобальта и меди находятся в виде мелкодисперсной механической смеси.

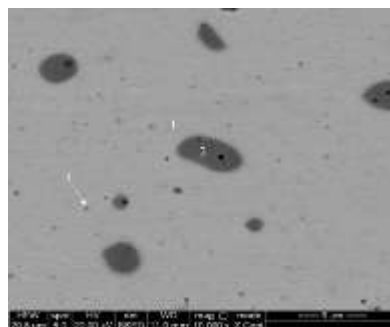
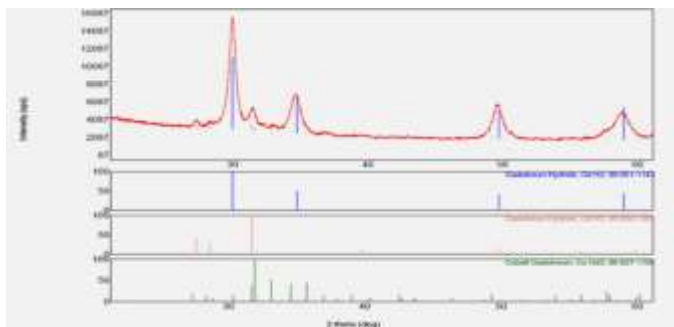


Рисунок 3. Микроструктура сплава-добавки после гомогенизирующего отжига: 1 – $Tb_3(Co_{0.6}Cu_{0.4})$; 2 – $Tb(Co, Cu)$; 3 – $Tb_{12}(Co, Cu)$.

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

Фазовый состав сплава представлен фазами на основе $Tb_3(Co_{0.6}Cu_{0.4})$, $Tb(Co, Cu)$, $Tb_{12}(Co, Cu)_7$

Показан фазовый состав сплава-добавки после водородной обработки по различным режимам. Обнаружены рефлексы гидридов тербия, матричной фазы и рефлексы, соответствующие кобальту и меди, присутствующих в изучаемом сплаве в виде мелкодисперсной смеси.

Сплав обладает химической неоднородностью даже после длительного гомогенизирующего отжига.

Литература

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

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

3. Binary Alloy Phase Diagram, Ed. by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, 2nd ed., Materials Park, Ohio: ASM International, 1990. 3589 p.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОГНЕУПОРОВ СОСТАВА MGO - C

Салтыкова Я.С.

Кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", г. Москва, Россия,
yana-saltykova@mail.ru.

Огнеупорные материалы применяют практически во всех отраслях промышленности, они обеспечивают эффективное использование технологического оборудования. Эффективность целых технологических систем во многом зависит от качества и эксплуатационных свойств огнеупорных изделий. В первую очередь, это относится к черной и цветной металлургии, машиностроению, химической и энергетической промышленности. Использование новых высокоэффективных огнеупорных материалов и изделий позволяет в значительной степени снизить удельные расходы и обеспечить стабильность работы тепловых агрегатов.

Одним из наиболее сложных и ответственных типов огнеупорных материалов являются периклазоуглеродистые. В рамках проводимой работы осуществляется анализ возможности повышения эксплуатационных характеристик периклазоуглерода с использованием различных углеродных и керамических наноматериалов. Основной проблемой практического использования наноматериалов в промышленности является обеспечение равномерного распределения наночастиц по объему шихты, содержащей частицы различного размера и состава. В рамках работы показана возможность эффективного использования вихревого электромагнитного гомогенизатора для однородного распределения нанодисперсных материалов по объему модельной периклазоуглеродистой шихты. На рисунке 1 представлена схема установки ВЭГ-80.

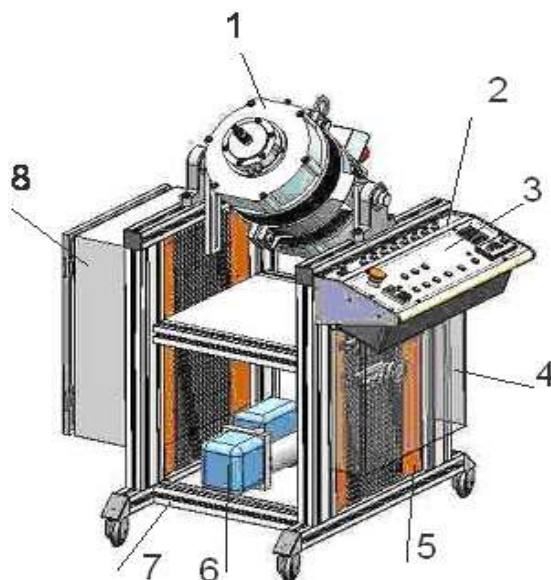


Рисунок 1 – Принципиальная схема вихревого электромагнитного гомогенизатора ВЭГ-80, где 1 – трехфазный индуктор, 2 – панель пневмокоммутации, 3 – пульт управления, 4 – экран монтажной панели, 5 – монтажная панель с пневмоэлементами, 6 – вакуум-насос и (или) компрессор, 7 – стойка установки, 8 – силовой шкаф управления

В частности, в лабораторных условиях было показано, что введение углеродных нанотрубок в концентрациях до 0,1 % масс. позволяет повысить предел прочности на сжатие экспериментальных образцов после коксования при 1000 °С с 27 Н/мм² до 45 Н/мм².

Работа выполнена под руководством доцента, к.т.н. Кузнецова Д. В., аспиранта Хайдарова Б.Б., к.т.н. Аксельрода Л.М., к.т.н. Ярушиной Т.В.

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ SiO₂, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ КИСЛОТАМИ

Сипягина Н.А.

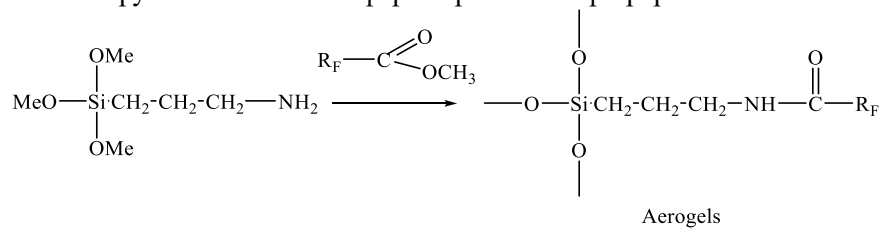
Россия, Институт физиологически активных веществ Российской академии наук,
dolmatin_89@mail.ru

Аэрогели – это класс твердых мезопористых материалов, обладающих очень низкой плотностью, высокими пористостью и удельной площадью поверхности.

Аэрогели получают золь-гель методом с последующей сушкой в растворителе при температуре выше критической. Одним из основных препятствий для применения аэрогелей в практических целях является их неустойчивость к действию влаги.

Существует несколько подходов к повышению гидрофобности аэрогелей. В данной работе были изучены способы изменения гидрофобности аэрогелей путем:

а. ацилирования аминогруппы метиловыми эфирами различных фторированных кислот



б. замены растворителя, используемого для сверхкритической сушки.

Для ацилирования аминогруппы мы использовали метиловые эфиры полифторированных кислот R_F-COOH (R_F=CF₃, C₂F₅, CF₃CF(OCH₃), C₆F₁₃, C₈F₁₇) и дикислот R_F-(COOH)₂ (R_F=CF₂, C₄F₈).

Использование дикислот позволило нам получить гибридные аэрогели с принципиально новым типом матрицы, в которой органические и неорганические фрагменты образуют единую полимерную структуру.

Показано, что в гибридных аэрогелях при увеличении длины фторированного фрагмента степень гидрофобности возрастает.

В случае монооксидов было показано, что фторированный заместитель влияет не только на гидрофобность, но и на прозрачность, а также на площадь поверхности аэрогелей.

Влияние растворителя на свойства аэрогелей было изучено для всех полученных серий аэрогелей. Показано, что при замене растворителя меняется гидрофобность и поверхность аэрогелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-29-10736.

Автор выражает признательность научному руководителю, проф. Лермонтову С.А. за помощь в подготовке тезисов доклада.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИРОВАНИЯ ГРАФИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ

Ситник П.В.

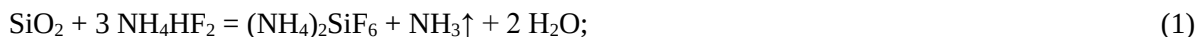
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: Sitnik.pavel@mail.ru

Применение графита в различных областях промышленности диктует высокие требования к его чистоте и кристаллической структуре. В графите природного происхождения всегда присутствуют примеси. Основными минералами, сопутствующими графитовым рудам, являются слюды, алюмосиликаты, кварц, оксиды железа, рутил, кальцит и др. Методы очистки графита можно разделить на химические методы и термическое и газотермическое рафинирование. Термическая очистка является самым распространенным способом, несмотря на то, что процессы рафинирования являются очень энергоемкими, поскольку проводятся при температуре выше 2500°C.

В данной работе представлены результаты исследования химической обработки высокоуглеродистого сырья гидродифторидом аммония, позволяющей удалить примеси из графитового концентрата и снизить энергоемкость процесса получения малозольного кристаллического графита.

Для исследований была выбрана партия графитового концентрата, полученного путем обогащения природного графита флотационным методом, содержащая (масс. %) SiO_2 – 3.8, Al_2O_3 – 1.4, Fe_2O_3 – 0.72, CaO – 0.32, MgO – 0.18, Na_2O – 1.0 и K_2O – 0.37.

Исследование показало, что при фторировании графитового концентрата гидродифторидом аммония при комнатной температуре уже на следующий день в рентгенограмме продукта взаимодействия появляются рефлексы $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а через 7 дней – рефлексы $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Термогравиметрическое исследование показало, что реакция фторирования графитового концентрата гидродифторидом аммония начинается в сухой шихте при 70 °C с выделением тепла, выше 126 °C на этот процесс накладывается эндотермический эффект плавления фторирующего реагента, и далее реакция протекает в расплаве, с максимальной скоростью при 172 °C и образованием комплексных и простых фторидов. Таким образом, химическая обработка графитового концентрата гидродифторидом аммония протекает с взаимодействием элементов-примесей концентрата с NH_4HF_2 с образованием комплексных или простых фторидов, и, исходя из химического состава концентрата, при его обработке гидродифторидом аммония возможно протекание следующих реакций:



Из приведенных уравнений видно, что контроль за степенью прохождения реакции можно осуществлять по количеству выделившегося аммиака или по массе образующихся при взаимодействии солей. Следует отметить, что образующиеся при фторировании графитового концентрата комплексные фтораммониевые соли и простые фториды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, и массу их легко определить путем атомно-абсорбционного анализа растворов выщелачивания профторированного концентрата.

Исследование показало, что при температуре ниже 100°C значительная часть выделяющегося аммиака растворяется в воде, присутствующей в реакционной смеси, что не позволяет достоверно судить о полноте реакции. Поэтому степень превращения определяли по массе образующихся растворимых солей. Для этого в печь ставили сразу 6 образцов, которые выдерживали 15, 30, 45, 60 мин, 1,5 и 2 ч. Полученный продукт выщелачивали водой, фильтровали и в полученном растворе определяли содержание элементов-примесей атомно-абсорбционным методом. Степень протекания реакции фторирования оценивали из сравнения с расчетными данными, полученными из уравнений реакций (1)-(7) с учетом содержания приведенных сопутствующих компонентов-примесей в графите. Расчеты показали, что общую скорость процесса гидродифторидной обработки графитового концентрата определяет скорость превращения Al_2O_3 , поэтому кинетические параметры вычисляли на основании зависимости степени образования растворимой фтораммониевой соли алюминия от времени (рисунок).

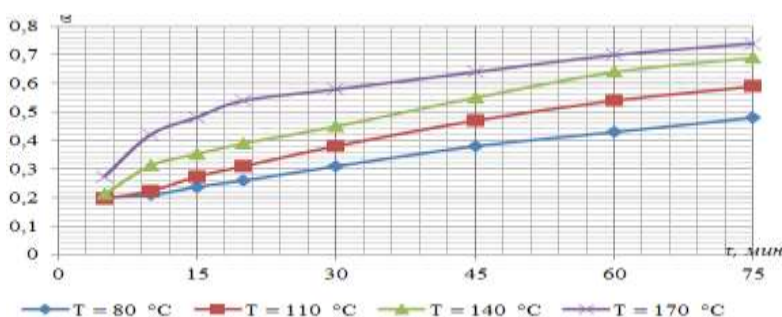


Рисунок – Зависимость степени фторирования примеси Al_2O_3 от времени

На основании полученных экспериментальных данных были выполнены расчеты энергии активации и констант скоростей реакций гидродифторидной обработки графитового концентрата. Математическая обработка проводилась по известным топохимическим моделям: Аврами-Ерофеева, сокращающейся сферы, Гинстлинга-Броунштейна, Тамана, степенного и экспоненциального законов. Расчеты показали, что в первые 20 минут взаимодействие протекает по модели сокращающейся сферы, что свидетельствует о мгновенном зародышеобразовании, а после описывается диффузионной моделью Гинстлинга-Броунштейна. На основании выбранных моделей были выполнены расчеты энергии активации и констант скоростей реакций гидродифторидной обработки графитового концентрата. Основные кинетические параметры определяли из уравнения Аррениуса. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица – Основные кинетические параметры фторирования графитового концентрата

Параметр	Модель							
	Сокращающейся сферы				Гинстлинга-Броунштейна			
T, K	353	383	413	443	353	383	413	443
k·10 ³ , мин ⁻¹	1,6	3,6	5,9	9,6	0,5	0,8	1,2	1,3
Eакт, кДж/моль	21,75				11,87			

Из приведенной таблицы видно, что по мере накопления продукта реакции процесс из переходной области смещается во внешнедиффузионную область. Полученная зависимость степени превращения от времени описывается следующими уравнениями:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 11,0206 \exp\left(\frac{21,75}{RT}\right) \tau \right)^3 \quad (1)$$

$$\frac{2}{3} \alpha + (1 - \alpha)^{2/3} = 1 - 0,0018 \exp\left(\frac{11,87}{RT}\right) \tau \quad (2)$$

Таким образом, исследование показало, что при обработке графитового концентрата гидродифторидом аммония протекает фторирование элементов-примесей концентрата с образованием комплексных фтораммонийных солей или простых фторидов; взаимодействие описывается моделью сокращающейся сферы и моделью Гинстлинга-Броунштейна. Анализ изменения констант скоростей показывает, что скорость фторирования элементов-примесей концентрата зависит от температуры проведения процесса, при этом в расплаве фторирующего реагента скорость взаимодействия резко увеличивается. Невысокое значение энергии активации позволяет при невысоких температурах проводить химическую очистку графитового концентрата путем обработки гидродифторидом аммония.

Выражаю благодарность заведующему лаборатории переработки минерального сырья Института химии ДВО РАН д.х.н., профессору Медкову М.А. и к.х.н. Крысенко Г.Ф. за помощь в проведении эксперимента и обсуждении полученных результатов.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШОКА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ In^{3+}

Сосновских А.И.

ФГОУ ВО «Южный федеральный университет», Россия,

e-mail: alina4086@mail.ru

В последние годы вырос интерес к диоксиду титана как к перспективному фотокатализатору, однако его использование ограничено тем, что TiO_2 поглощает свет преимущественно в УФ области спектра, что не позволяет использовать энергию солнечного света. В следствие этого разработка фотокатализаторов, способных поглощать свет видимой части спектра, представляет интерес. Существует несколько способов увеличения фотокаталитической активности TiO_2 , один из которых основан на смещении края полосы поглощения в видимую область спектра за счет модифицирования диоксида титана атомами различных элементов.

Целью данной работы являлось получение диоксида титана, модифицированного ионами In^{3+} , а также изучение фотокаталитической активности синтезированных материалов.

В качестве исходного соединения титана использовали четыреххлористый титан (х.ч.). Синтез проводили по ранее представленной методике [1]. Ионы индия вводили в раствора на первом этапе синтеза. Образцы материалов подвергались термической обработке при 500, 600 °С в течение 2 часов.

Материалы исследовали рентгенофазовым анализом (дифрактометр ARL Xtra, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение). Качественный анализ фазового состава выполнен с использованием баз данных (картотеки) PDF-2 и программы PCPDFWIN. Установлено, что синтезированные при 20 °С материалы рентгеноаморфны. После термической обработки при 500 и 600 °С в течение 2 ч получают кристаллические материалы, имеющие чистую анатазную модификацию.

Размеры полученных материалов оценены по областям когерентного рассеяния на основании рентгенограмм в соответствии с уравнением Debye-Scherrer. Данные подтверждены результатами просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп TEM Tecnai G2 SpiritBio TWIN). Средние размеры частиц составляют 10-20 нм. При оценке морфологической характеристики материалов было установлено, что форма частиц близка к сферической.

Фотокаталитическая активность полученных образцов изучена на модельной реакции фотодеградации органического красителя метиленового синего в водных растворах. Остаточную концентрацию метиленового синего определяли спектрофотометрически на спектрофотометре ЮНИКО 1201. В качестве образца сравнения использовали коммерческий образец Degussa P25, который представляет собой смесь двух фаз TiO_2 : анатаз (86%) и рутила (14%). Все синтезированные материалы, модифицированные In^{3+} , проявляют фотокаталитическую активность как в УФ, так и в видимой части спектра. Причем фотокаталитическая активность синтезированного фотокатализатора при облучении УФ-светом выше, чем коммерческого Degussa P25.

Выражение благодарности

Автор выражает большую признательность за помощь в постановке задач и обсуждении экспериментальных результатов научному руководителю к.т.н., доценту химического факультета ЮФУ Баян Е.М., а также Федоренко А.Г. за проведение микроскопических исследований.

Список литературы

1. E.M. Bayan, T.G. Lupeiko, E.V. Kolupaeva, L.E. Pustovaya, A.G. Fedorenko. Fluorine-Doped Titanium Dioxide: Synthesis, Structure, Morphology, Size and Photocatalytic Activity // «Advanced Materials - Techniques, Physics, Mechanics and Applications». Springer Proceedings in Physics, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Muaffaq A. Jani (Eds.). Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer. 2017. P. 15-23.

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ ПАРАМЕТРОВ ШИХТОВОЙ ЗАГОТОВКИ СИСТЕМЫ Тi-В НА ТЕМПЕРАТУРУ И СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ В РЕАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Константинов А. С.

Россия, Черноголовка, ИСМАН konstanta@ism.ac.ru

В настоящей работе обсуждается влияние плотности шихтовых заготовок на термодинамические характеристик (скорость и температуру) горения системы TiB-Ti в реальных условиях СВС-экструзии. В качестве исходного материала применялся аморфный черный бор и титан марок ПТОМ, ПТМ и ПТС.

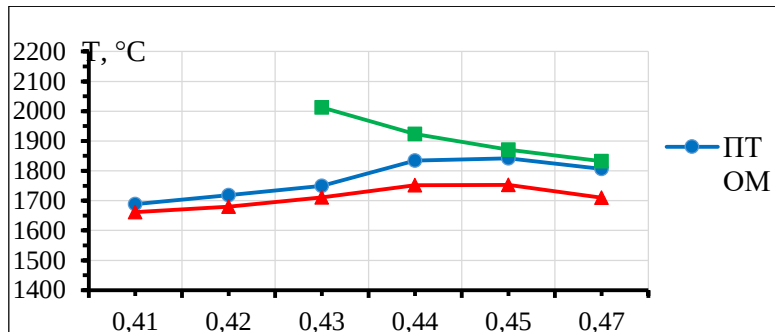


Рисунок 1 – Зависимость температуры горения от плотности шихтовой заготовки

С целью нахождения оптимальных значений режимных параметров СВС-экструзии, обеспечивающих получение бездефектного изделия, были проведены серии экспериментов с варьированием относительной плотности шихтовых заготовок всех трех составов (рисунок 1). За начальную относительную плотность бралась та, при которой шихтовая заготовка сохраняла свою форму и прочность при проведении экспериментов. Для марок титана ПТОМ и ПТМ она составила 0,41, для марки ПТС – 0,43.

На основе проведенных экспериментальных исследований было установлено, что при увеличении относительной плотности шихтовой заготовки при использовании марок титана ПТМ и ПТОМ зависимость температуры горения носит экстремальный характер. С увеличением относительной плотности с 0,41 до 0,45 температура горения повысилась на 150 °C (для ПТОМ) и на 90 °C (для ПТМ). При дальнейшем увеличении относительной плотности температура горения падает. При использовании титана марки ПТС температура горения при увеличении относительной плотности с 0,41 до 0,47 падает. Возрастающая температурная ветвь при этом не получилась, т.к. не удалось спрессовать шихтовую заготовку. Полученные зависимости можно объяснить тем, что при увеличении относительной плотности шихтовой заготовки контакт между исходными реагентами возрастает и улучшается теплопроводность системы от продуктов горения к исходным компонентам в процессе синтеза. Дальнейшее увеличение относительной плотности приводит к еще большему контакту между исходными частицами и теплопроводность системы при СВС увеличивается настолько, что происходит кондуктивная передача тепла не только исходным реагентам, но и пресс-форме, что приводит в результате к падению температуры горения.

На основе проведенных экспериментов было установлено, что для проведения СВС-экструзии исходные шихтовые заготовки должны иметь относительную плотность $\rho_{отн} = 0,43$ для смесей с исходным порошком Ti марки ПТС, и $\rho_{отн} = 0,45$ для смеси с исходным порошком Ti марок ПТМ и ПТОМ. Это обеспечит наибольшую температуру горения, что приведет, по литературным данным [2], к увеличению температуры живучести материала и увеличению интервала времени, при котором синтезированный материал будет обладать способностью к высокотемпературному деформированию. Как следствие это приведет к лучшей воспроизводимости процесса СВС-экструзии и улучшению качества экструдированных стержней.

В следующей серии экспериментов исследовались процессы горения спрессованных шихтовых заготовок с относительной плотностью $\rho_{отн} = 0,43$ для выявления средней скорости горения. Результаты измерений занесены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты термодинамических измерений

Марка исходного порошка Ti	ПТОМ	ПТМ	ПТС

Температура горения, °C	1750	1700	2000
Средняя скорость горения, мм/с	11	11	13

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Бажину П.М.

Работа выполнена по гранту РФФИ №15-08-09137 «Научные основы структурообразования и формования керамических материалов с наноразмерной структурой в режиме горения и высокотемпературного деформирования».

ДИФфуЗИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD-ZNSE ИОНАМИ Fe²⁺

Тимофеева Н.А.

*Россия, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
timofeeva@ihps.nnov.ru*

Кристаллы ZnSe, легированные ионами Fe²⁺ используются в качестве активных сред ИК-лазеров, генерирующих в востребованном для многих прикладных задач спектральном диапазоне 4–5 мкм. Опубликованные в литературе результаты разных научных коллективов свидетельствуют о том, что введение легирующих ионов в матрицу ZnSe путем высокотемпературной диффузии является одним из наиболее распространенных способов легирования [1].

Лазерные характеристики (эффективность, величина лазерного пробоя и др.) во многом зависят от свойств материала активной среды таких, как однородность, чистота кристаллов, дефектный состав, характер распределения концентрации ионов активаторов в объеме образца. В свою очередь комплекс всех перечисленных свойств определяется условиями синтеза Fe²⁺:ZnSe. Представленная работа посвящена исследованию влияния параметров диффузионного отжига (температура, атмосфера, последовательность разных видов обработки) на оптические и структурные характеристики поликристаллических образцов Fe²⁺:ZnSe, а также на концентрационный профиль легирующих ионов Fe²⁺. В качестве матрицы основы использовался поликристаллический ZnSe, синтезированный методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) по реакции паров Zn и H₂Se в токе Ar.

Традиционно диффузионное легирование проводят из тонкопленочного металлического источника допанта, нанесенного на поверхности образцов ZnSe. Во время высокотемпературного отжига (950 – 1050 °C) образцы с пленками находятся в герметичных кварцевых ампулах. Основные недостатки такого подхода связаны с невозможностью получения заданной глубины проникновения активных ионов Fe²⁺, проведение процесса занимает длительное время (10-15 суток). В результате получают образцы с высоколегированным приповерхностными слоями. Через поверхность образца происходит ввод излучения лазерной накачки, высокая концентрация активных ионов Fe²⁺ в этой области снижает величину лазерного пробоя [2]. Второй недостаток – ограничения в создании образцов с увеличенными поперечными размерами. Получение когерентного излучения на образцах Fe²⁺:ZnSe диаметром 20 мм ограничивается появлением паразитной генерации при увеличении пятна накачки [3].

В настоящей работе представлена оригинальная методика высокотемпературного диффузионного легирования в условиях HIP-обработки (горячее изостатическое прессование). Использование высокого давления (100 МПа) позволило увеличить температуру процесса до 1250 °C (а следовательно повысить скорость диффузии Fe²⁺ в матрице ZnSe) без заметного массопереноса за счет сублимации и существенно сократить время отжига. Чтобы снизить загрязняющее действие материала аппаратуры, образцы CVD-ZnSe помещались в контейнеры из высокочистого графита. Данный подход позволяет увеличить диаметр образцов до 80 мм.

Одним из направлений работы было исследование возможности создания активных сред с нулевой концентрацией ионов допанта на поверхности и максимальной - в объеме (инверсный профиль). Предполагается, что создание таких активных сред может снизить термические нагрузки

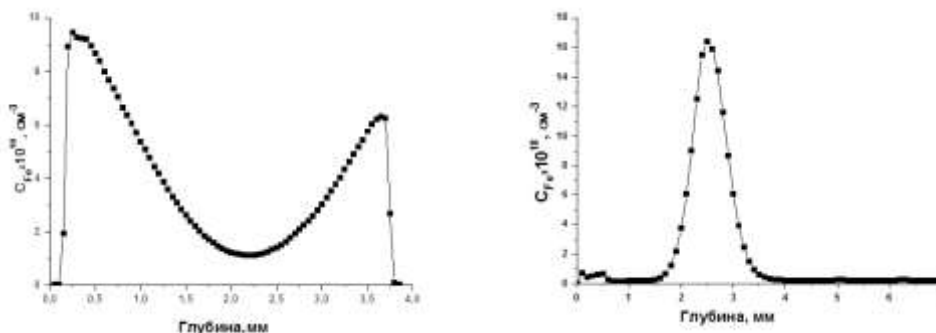
на образец в процессе получения лазерной генерации и таким образом повысить порог лазерного разрушения на поверхности. Для создания образцов с инверсным концентрационным профилем Fe^{2+} предварительно изготавливали трехслойные структуры $\text{ZnSe-Fe}^{2+}:\text{ZnSe-ZnSe}$ с использованием процесса CVD. Затем полученные заготовки подвергали HIP-обработке. Варьирование условий получения слоев $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, CVD – процесса и HIP обработки позволяло менять суммарную концентрацию и форму концентрационного профиля допанта. На рисунке 1 представлены концентрационные профили ионов Fe^{2+} , формирующиеся в результате различных режимов проведения диффузионного легирования. Построение концентрационных кривых проводили на основе данных о поглощении, измеренных с помощью ИК-микроскопа HYPERION 2000 в комбинации с ИК-Фурье спектрометром Tenzor-27 (Bruker).

Во время высокотемпературного отжига одновременно с диффузионными процессами происходит изменение поликристаллической структуры матрицы основы CVD-ZnSe. Известно, что от величины среднего размера зерна зависят многие эксплуатационные свойства материала. В связи с этим, было проведено исследование влияния ионов Fe^{2+} на рекристаллизацию ZnSe в процессе термической обработки 900 - 1100 °С в атмосфере Ag и в парах матричных компонентов (Zn и Se).

Выявлено, что легирование CVD-ZnSe ионами Fe^{2+} влияет на процесс роста зерен в температурной области 920 – 1050 °С. Показано, что средний размер зерна нелегированного ZnSe превышал соответствующее значение для $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ примерно на 20%. При более высоких значениях температуры средние размеры кристаллитов выравнивались. Установлено, что изменение микроструктуры ZnSe при отжиге сопровождается собирательной и вторичной рекристаллизацией. Это характерно и для ZnSe, и для $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. В образцах ZnSe температурный диапазон, в котором формировалась структура, характеризующая вторичную рекристаллизацию, был меньше и составил 950 – 1000 °С. Вторичная рекристаллизация в ZnSe связана с наличием в исходном материале отдельных крупных зерен. Присутствие ионов железа расширяет температурный интервал, в котором наблюдается подавление роста основной массы зерен. В образцах $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ аномальный рост зерен наблюдался, начиная уже с температур 920 °С, и завершался при 1050 °С. При более низких значениях температуры основной вклад в диффузионный поток ионов железа вносит зернограничная диффузия. Атомы легирующей примеси скапливаются на границах зерен, из-за чего способность к росту сохраняют лишь немногие кристаллиты.

Показано, что атмосфера отжига оказывает существенное влияние на структуру $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. При отжиге в парах Zn средний размер зерна минимален. Наибольший средний размер зерна наблюдается при отжиге в парах Se. При температуре 950 °С в образцах, отожженных в атмосфере Ag, доля зерен, увеличивающихся за счет собирательной рекристаллизации, составила 36%, в атмосфере Zn – выросла до 73%, а в парах Se эта величина составила всего 13%. При этом, в результате вторичной рекристаллизации средний размер аномально крупных зерен также изменялся: 300, 220 и 360 мкм при отжиге в парах Ag, Zn и Se, соответственно.

Методом двухфотонной конфокальной микроскопии были проведены исследования полученных при разных условиях образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. Выявлены закономерности формирования центров фотолуминесценции в зависимости от концентрации ионов допанта и их распределения в структуре (зерно-граница). Методом ИК-Фурье спектроскопии исследованы оптические свойства полученных материалов, изучены генерационные характеристики $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазеров при возбуждении электроразрядным HF-лазером в условиях комнатных температур. Полученные результаты используются при выборе режимов диффузионного легирования образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ с заданной геометрией и концентрационным профилем допанта, а также контролируемым примесным и дефектным составом.



а)

б)

Рисунок 1. Распределение концентрации ионов Fe^{2+} по глубине образцов CVD-ZnSe: а) - легирование с поверхности (1250 °C, 151 ч, 100 МПа); б) – образцы Fe^{2+} :ZnSe с инверсным концентрационным профилем.

Выражение благодарности

Автор выражает большую признательность за помощь в постановке задач и обсуждение экспериментальных результатов своему научному руководителю д.х.н. Гавришуку Евгению Михайловичу и научной группе лаб. ВОР ИХВВ РАН, в составе которой были выполнены эксперименты по синтезу материалов. Автор благодарит к.ф.-м.н. Калинушкина Виктора Петровича и Уварова Олега Венедиктовича (ИОФ РАН) за помощь в проведении исследований методом двухфотонной конфокальной микроскопии и научный коллектив ИОФ РАН под руководством д.ф.-м.н. Фирсова Константина Николаевича в части исследований генерационных характеристик образцов Fe^{2+} :ZnSe. Представленная работа поддержана Российским научным фондом (грант РНФ № 15-13-10028).

Список литературы

- [1] Sergey B. Mirov, Vladimir V. Fedorov et al. QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 21, NO. 1 (2015)
- [2] Firsov K.N., Gavrishchuk E.M. et al. Laser Physics Letters 2016. V. 13. N.5. 055002.
- [3] Dormidonov A. E., Firsov K.N. et al. Applied Physics B. Lasers and Optics 2016 V.122, N.8.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ВЛАГИ В ВЫСОКОЧИСТЫХ АГРЕССИВНЫХ ГАЗАХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ: КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛЕДОВ ВОДЫ С КАРБИДОМ КАЛЬЦИЯ В АТМОСФЕРЕ АММИАКА

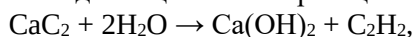
Трубянов М.М.

*Россия, Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева,
m.trubyanov@yandex.ru*

Высокоочищенный аммиак с содержанием основного компонента более 99.9999% используется в производстве светодиодов, GaN-лазеров, полевых транзисторов с высокой подвижностью носителей заряда в канале, а также в качестве энергоэффективного теплоносителя в космических аппаратах. В нем лимитируется содержание примесей постоянных газов, диоксида углерода, легких насыщенных углеводородов и особо строго – следов воды. Известны различные способы и методики аналитического контроля лимитируемых примесей в аммиаке, включая диодно-лазерную спектроскопию (TDLAS), ИК-Фурье спектроскопию (FTIR), лазерную спектроскопию внутрирезонаторного ослабления сигнала во времени (CRDLAS), реакционную газовую хроматографию. Газохроматографический способ является наиболее распространенным, поскольку характеризуется универсальностью, адаптивностью, невысокими затратами, малым количеством вещества, необходимого для анализа, экспрессностью и достаточно низкими пределами обнаружения.

Вода – одна из самых трудно обнаружимых микропримесей в аммиаке. Известные методики по определению содержания воды в инертных газах оказываются непригодными для анализа аммиака. Высокая химическая активность основы не позволяет использовать кулонометрический и емкостный датчики влажности. Также затруднительно прямое газохроматографическое определение микроколичеств воды в аммиаке, поскольку обе молекулы имеют близкие молекулярные веса и сходную полярную структуру. В настоящее время для определения следов влаги в химически активных газах часто используются анализаторы на основе ИК-Фурье- и диодно-лазерных спектрометров, однако высокая стоимость аппаратуры и сложность связанной с ней системы обработки данных делает эти методы непривлекательными для рутинных анализов.

В литературе сообщается о возможности реакционно-газохроматографического определения содержания влаги в аммиаке с использованием карбида кальция для химического преобразования примеси воды в ацетилен по реакции:



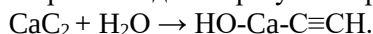
и дальнейшим детектированием ацетилена на детекторе по ионизации в пламени.

Скорость превращения H_2O в C_2H_2 зависит от температуры реакции, размера реакционной ячейки, скорости потока через CaC_2 , размера частиц и типа анализируемого газа. При этом

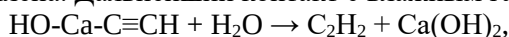
взаимодействие H_2O с NH_3 очень важно. Вода в газообразном NH_3 может существовать в виде $\text{NH}_3 \cdots \text{H}-\text{OH}$, выступая в качестве акцептора протонов, NH_3 образует водородные связи с H_2O . Вода и аммиак могут также конкурировать за реакцию с CaC_2 . Было обнаружено, что кинетика реакции H_2O с CaC_2 в присутствии аммиака сильно отличается от кинетики реакции H_2O с CaC_2 в атмосфере гелия.

В настоящей работе впервые получены новые данные по кинетике взаимодействия карбида кальция со следами воды в атмосфере аммиака. Эксперимент проводился на установке, построенной на базе газового хроматографа Хромос ГХ-1000 (Россия) с оригинальной проточной системой напуска для агрессивных газов, включающей встроенный реактор с карбидом кальция. Для определения концентрации ацетилена и других углеводородов использовался пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Процесс повторялся до получения воспроизводимых результатов. Между вводами пробы аналитическая система продувалась сухим гелием марки 7.0 в течение 30 минут для исключения влияния оставшегося в реакторе аммиака и продуктов реакции на результаты следующего анализа. Как только был получен воспроизводимый результат, менялся объемный расход потока аммиака, и процедура повторялась. Обработка результатов эксперимента по определению концентрации ацетилена проведена по Q-критерию (метод размаха варьирования).

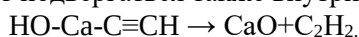
В результате эксперимента было установлено, что при пропускании влажного аммиака через свежий карбид кальция детектор не регистрирует появление ацетилена. Для того чтобы появился ацетилен, карбид кальция должен некоторое время контактировать с влагой из газа. Предположено, что на первой стадии образуется промежуточное соединение по реакции:



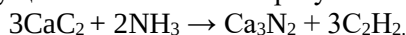
Видно, что образование такого промежуточного соединения не сопровождается выделением ацетилена. Дальнейший контакт с влажным газом приводит к реализации следующей реакции:



в результате которой детектор регистрирует появление ацетилена. Промежуточное соединение может подвергаться также внутримолекулярной реакции:

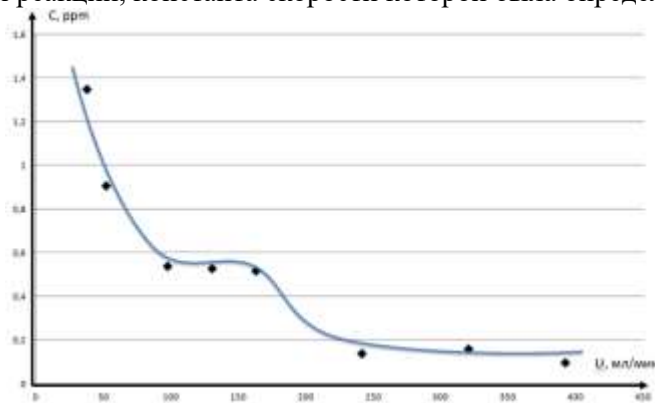


Эта реакция является фоновой и непрерывно загрязняет анализируемый газ ацетиленом даже при отсутствии влаги, что ухудшает характеристики анализа. Известна попытка использовать фоновую реакцию для более полного преобразования воды в ацетилен, используя длительную экспозицию пробы аммиака над карбидом кальция при повышенной температуре (100 - 120 °С). Однако нами было экспериментально установлено, что длительная экспозиция аммиака над карбидом кальция приводит к заметному влиянию реакции, также сопровождающейся появлением ацетилена, что существенно искажает результаты анализа:



В результате эксперимента было установлено, что зависимость концентрации ацетилена от объемного расхода аммиака $C(v)$ имеет сложный вид.

На графике можно отчетливо различить три области. В области высокого объемного расхода (более 170 мл/мин) наблюдается заниженная концентрация ацетилена из-за того, что не вся вода в газе прореагировала с карбидом. Следующий участок расхода (97,2 - 162,7 мл/мин) связан с тем, что вся вода из газа прореагировала с карбидом и наблюдается независимость концентрации ацетилена от расхода газа. Дальнейшее снижение расхода газа приводит к увеличению концентрации ацетилена из-за возрастания влияния медленно протекающей фоновой реакции. Этот участок зависимости тесно связан с кинетикой фоновой реакции, константа скорости которой была определена.



Зависимость концентрации ацетилена от потока анализируемого аммиака

В результате установлено, что при недостатке воды реакция с карбидом кальция протекает в 2 стадии и на первой стадии выделение ацетилена не происходит. Предположено, что на первой стадии образуется промежуточное соединение $\text{HO-Ca-C}\equiv\text{CH}$. Экспериментально подтверждены литературные данные, свидетельствующие о протекании твердофазной реакции взаимодействия гидроксильной группы с ацетиленидной с образованием ацетилена и оксида кальция. Эти данные не противоречат предположению о возможно протекающей внутримолекулярной реакции в промежуточном соединении $\text{HO-Ca-C}\equiv\text{CH}$. Исследована кинетика твердофазной реакции. На основе полученных экспериментальных данных была определена константа скорости реакции ($k = 2 \cdot 10^{-9}$ моль/л·с). На основе результатов исследования кинетики твердофазной реакции были определены оптимальные условия проведения анализа высокочистого аммиака на микропримесь воды. Целесообразно проводить анализ при объемном расходе аммиака в системе напуска 162,7 мл/мин. В этих условиях предел обнаружения воды составил 0,9 ppm с погрешностью около 30%. Разработанная методика определения влажности аммиака позволила так же в едином анализе определить содержание углеводов в аммиаке с пределом обнаружения 0,01 ppm. Полученные характеристики являются приемлемыми для анализа аммиака 99,9999% на воду.

Выражение благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60174 мол_a_дк, а также гранта Президента РФ МК-2924.2017.8. Автор выражает благодарность д.т.н. профессору Мочалову Г.М. за ценные консультации и помощь в проведении экспериментов.

СИНТЕЗ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ.

Ульянова Н.Ю., Бразовская Е.Ю.

*Россия, Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова Российской Академии Наук,
Санкт-Петербург, ternovayanatali@gmail.com*

Синтетические цеолиты являются уникальными материалами, которые обладают свойством поглощать и прочно удерживать в своей структуре различные ионы, кластеры и наночастицы металлов, что открывает возможности для создания биологически активных материалов и высокоэффективных катализаторов. Использование цеолитов в качестве носителей металлических наночастиц представляет большой интерес, так как их пористая структура позволяет застабилизировать серебряные наночастицы и кластеры. Кроме того, наночастицы и кластеры, полученные в полостях цеолитов, обладают повышенной стабильностью, которая обусловлена затрудненностью миграции металлического соединения через соединяющие полости окна, имеющие ограничения по диаметру (в исследуемых цеолитах не более 1.5 нм). Цеолиты, содержащие наночастицы серебра, являются интересными объектами в области медицины, благодаря своим антимикробным свойствам, и привлекают внимание исследователей своими специфическими каталитическими свойствами. работе были синтезированы и использованы в качестве матриц цеолиты различной структуры:

Beta ($\text{Na}_{0.92}:\text{K}_{0.62}:\text{Al}_{4.53}:\text{Si}_{59.47}:\text{O}_{128}:\text{wH}_2\text{O}$), Rho ($\text{Na}_{6.8}:\text{Cs}_{3.0}:\text{Al}_{9.8}:\text{Si}_{38.2}:\text{O}_{96}:\text{wH}_2\text{O}$), Pau ($\text{Na}_{87}:\text{K}_{72}:\text{Al}_{164}:\text{Si}_{508}:\text{O}_{1344}:\text{wH}_2\text{O}$).

Наночастицы и кластеры в цеолитах получали путем ионного обмена с последующим химическим восстановлением ионного серебра. Рентгенофазовый анализ показал, что цеолиты после введения наночастиц и кластеров серебра имеют дифракционные полосы, идентичные рефлексам чистых цеолитов, следовательно, изменений в структуре цеолита не произошло, на рис.1 в качестве примера приведены дифрактограммы цеолита Rho.

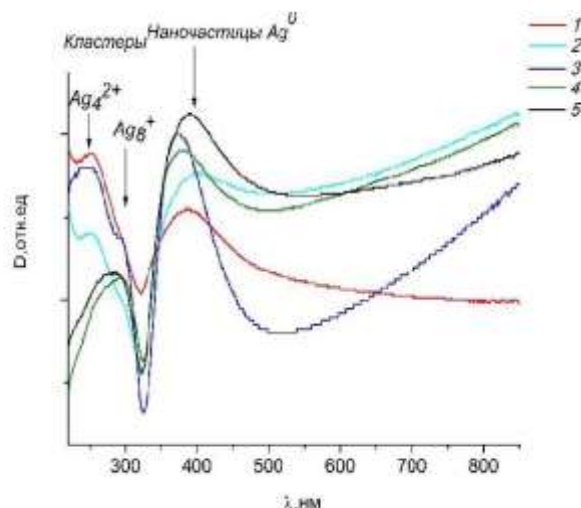
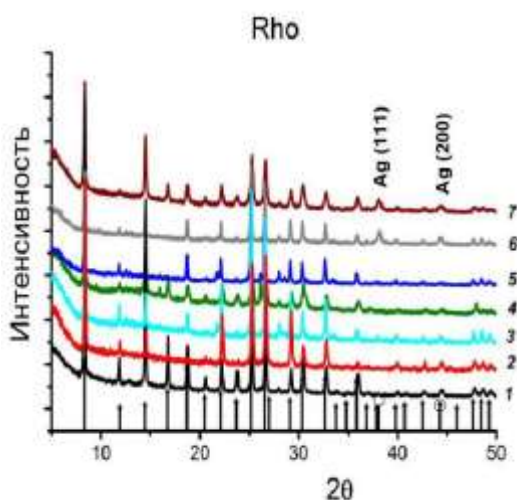


Рисунок
модифицированного наночастицами серебра: 1 -
Rho, 2 - 0.57 % Ag, 3 - 2.7 % Ag, 4 - 0.86 % Ag, 5 -
9.03 % Ag, 6 - 10.7 % Ag, 7 - 11.4 % Ag -
экспериментальные результаты, ▲ и ○ - штрих-
диаграммы стандартов цеолита Rho и
металлического серебра соответственно

Рисунок 2. Оптические спектры
поглощения
образцов AgRho обработанных в
течение 8 ч
растворами AgNO₃ различной
концентрации: 1 -
0.01 M, 2 - 0.05 M, 3 - 0.1 M, 4 - 1 M, 5 -
2 M.

Модифицированные цеолиты исследовали с помощью УФ-спектроскопии с использованием интегрирующей сферы (Shimadzu, UV2600). Анализ УФ-спектров модифицированного серебром цеолита Rho показал, что в его структуре присутствует серебро в различных дисперсных состояниях, которые были отнесены к кластерам Ag_4^{2+} , Ag_4^{2+} , Ag_8 с оптическим поглощением в области 275-325 нм, квазиколлоидным частицы серебра со средним размером ~ 1 нм, характеризующимся наличием полосы поглощения с максимумом в области 380-390 нм и наночастицами Ag с максимумом поглощения в области 400-405 нм (рис. 2). Было установлено, что все синтезированные образцы, содержат наночастицы и кластеры различной нуклеарности: Ag_2^{+} , Ag_4^{+} , Ag_4^{2+} , Ag_8 и устойчивы в течение длительного времени (более 12 месяцев).

Было показано, что цеолиты, модифицированные наночастицами и кластерами серебра, проявляют как каталитическую, так и антимикробную активность. Изучались исходные цеолиты и модифицированные наночастицами и кластерами серебра. Сравнение каталитических свойств исходных цеолитов с соответствующим модифицированными цеолитами даст ценный материал для выяснения вклада наночастиц и кластеров в каталитическую активность, а также откроет новые возможности регулирования свойств цеолитных катализаторов.

Для изучения антимикробной активности полученных образцов использовали типовые стандартные культуры микроорганизмов, рекомендованных Госфармакопеей РФ для определения антимикробного действия препаратов: Escherichia coli ML-35p, которая является представителем объектов санитарной среды и MRSA ATCC 33591 - грамположительная антибиотикоустойчивая бактерия. Установлено, что исходные образцы цеолитов, не содержащие серебра, показали невысокую антимикробную активность, тогда как модифицированные серебром образцы обладают умеренным цитотоксическим действием на нормальные клетки в концентрациях порядка МИК.

Таким образом, исследованные цеолиты обладают каталитическими и биоцидными свойствами и могут быть широко использованы в различных областях промышленности, а именно, в качестве катализаторов и для разработки материалов медицинского назначения.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Федотов М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, e-mail: mikle_fed@mail.ru

В настоящее время в России особенно остро стоит проблема хранения и утилизации отходов атомной промышленности. Накоплено огромное количество радиоактивных отходов (РАО), которые наносят вред окружающей среде и здоровью человека. Основная доля приходится на жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) низкой и средней активности, которые подвергаются обработке с целью последующего длительного захоронения в специальных ангарах и подземных хранилищах. Наиболее распространенным методом обработки является цементирование ЖРО, что способствует надежной фиксации радионуклидов в цементной матрице. Конечный продукт в виде цементных компаундов пригоден для хранения в специально оборудованных местах. Проблема утилизации отходов атомной промышленности актуальна для всех стран мира, обладающих РАО.

Цементирование значительной части ЖРО требует предварительной обработки составов с целью оптимизации процесса отверждения. Вихревая электромагнитная обработка (ВЭО) растворов ЖРО в сочетании с магнитными порошками оксидов железа позволяет повысить значения водородного показателя обрабатываемого состава, что приводит к увеличению реакционной способности смеси. Оксиды железа выступают в роли активаторов процесса твердения цементного состава и позволяют сократить сроки твердения и повысить прочность конечного компаунда. Метод карботермического восстановления, основанного на двухстадийном химико-металлургическом способе, показал свою эффективность при получении смеси полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом для применения в качестве катализаторов процесса утилизации ЖРО [1]. В качестве сырья использовался искусственно приготовленный нанодисперсный гидроксид железа. Восстановление гидроксида железа различными видами восстановителей позволило снизить температуру начала процесса восстановления до 400 °С за счет использования высокодисперсных марок углерода [2]. Процесс восстановления проводился в установке горизонтального типа в среде аргона при нагревании до температуры 700 °С. В результате получалась смесь полидисперсных порошков оксидов железа с осажденным на поверхности частиц углеродом. Полученная смесь применялась для оптимизации процесса утилизации борсодержащих ЖРО Нововоронежской АЭС. Введение смеси магнитных порошков оксидов железа с углеродом в раствор ЖРО с последующей обработкой в вихревом электромагнитном слое позволило повысить реакционную способность растворов ЖРО за счет изменения химического состава боратов, увеличения электропроводности и pH растворов.

Исследована возможность использования твердых отходов алюминиевого производства, красного шлама, в качестве исходного сырья для процесса восстановления твердым углеродом. Используемый красный шлам имеет в своем составе 43,4% гематита, а также оксиды алюминия, кремния, кальция и натрия. Исходная смесь красного шлама с углеродом марки «Медисорб» в различных соотношениях нагревалась до температуры 700 °С в среде аргона и выдерживалась в течение 40-80 минут. В результате исходный гематит полностью восстанавливался до магнетита, обеспечивая получение магнитных частиц, необходимых для проведения ВЭО. Красный шлам обладает высокой щелочностью, имея значения pH от 10 до 13, что позволяет частично нейтрализовать кислую среду растворов борсодержащих ЖРО.

Проблема накопления красного шлама представляет серьезную угрозу для экологии ввиду сложности его переработки и утилизации. Использование в качестве исходного сырья для процесса восстановления твердых отходов алюминиевого производства позволяет сократить затраты на получение активаторов процесса цементирования ЖРО за счет снижения стоимости исходных материалов. Совместная утилизация таких техногенных отходов как ЖРО и красный шлам способствует существенному сокращению количества накопленных отходов и предотвращению экологических катастроф.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Коваленко Л.В., а также д.т.н. Фолманису Г.Э. и к.т.н. Михайловой А.Б. за помощь в проведении исследований.

Литература:

1. Fedotov M.A., Gorbunova O.A., Fedorova O.V, Folmanis G.E., Kovalenko L.V. Magnetic iron oxides in the cementation technology of the boron-containing radioactive waste // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 81. 012063 DOI: 10.1088/1757-899X/81/1/012063

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$

Филатов А.А.

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

Благодаря улучшенным свойствам сплавы Al-Zr находят широкое применение во всех отраслях промышленности. Для обеспечения энергоэффективности получения и транспортировки сплавы Al-Zr получают разбавлением в жидком алюминии лигатур с 2-70 мас. % циркония. Существенными недостатками методов получения лигатур [1-3] являются использование дорогих реагентов, необходимость использования защитной атмосферы, либо покровного солевого флюса, который необходимо часто менять или регенерировать от накапливающихся оксидов. Перспективным является получение лигатур Al-Zr из оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 в условиях электролиза оксидно-фторидного расплава.

В данной работе методом вольтамперометрии исследованы кинетические закономерности электровыделения циркония и алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-(1 мас. \%)ZrO}_2$ с целью определения параметров электролитического синтеза лигатур Al-Zr.

Расплавы готовили путем плавления смеси индивидуальных солей и оксидов: KF (рекристаллизованный из $\text{KF}\cdot\text{HF}$), NaF, AlF_3 , ZrO_2 (все марки ХЧ производства ОАО «Вектон») по ранее описанной методике [4]. Содержание добавки ZrO_2 в расплаве определяли на основании данных по его растворимости в исследуемом расплаве [5].

Электрохимические измерения проводили в трех-электродной графитовой ячейке на воздухе с использованием стержней из стеклоглерода и вольфрама в качестве рабочих электродов и газового CO/CO_2 электрода сравнения [6]. Противозлектродом служил графитовый тигель ячейки. Вольтамперограммы получали при скоростях развертки от 0.01 до 1 В/с при помощи PGSTAT AutoLAB (Metrohm, Netherlands) в условиях компенсации омического падения напряжения в измерительной цепи.

Электролитическое получение лигатур Al-Zr проводили в тиглях из корунда и графита на воздухе. При электролизе использовали графитовый анод и жидкометаллический алюминиевый катод, размещенный на дне тигля. Подвод тока к катоду осуществляли при помощи графитового стержня, который одновременно применялся для перемешивания алюминия. Электролиз проводили в гальваностатических условиях, используя источник постоянного тока PSW7 30-72 (GW Instek, Taiwan). По окончании синтеза расплав сливали в графитовую изложницу, а лигатуру – в чугунную.

Элементный состав полученных лигатур определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофазовыми анализами с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). Размеры интерметаллидных фаз исследовали при помощи оптического микроскопа (Altami, Россия). Для этого из отливок лигатур изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального оборудования (Struers, Denmark).

На Рис. 1 приведены типичные вольтамперные зависимости, полученные на стеклоглероде и вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(1 мас. \%)ZrO}_2$ при 725 °С. Из полученных зависимостей установлено, что при скорости развертки 0.01 В/с плотность тока диффузии циркония составляет до 0.7 А/см², а отсутствие пика электровыделения циркония на вольфраме (Рис. 1) обусловлено совместным выделением алюминия и циркония. При скорости развертки потенциала до 0.1 В/с и содержании ZrO_2 в расплаве 0.5-1.5 мас. % коэффициенты диффузии ионов циркония составили от $8.6\cdot 10^{-9}$ до $3.8\cdot 10^{-8}$ м²/с.

Электролитическое получение лигатуры Al-Zr осуществляли в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(1 мас. \%)ZrO}_2$ при катодной плотности тока 0.5 А/см² и температуре 725 °С. В ходе электролиза в расплав погружали ZrO_2 . В результате была получена лигатура Al-Zr с содержанием циркония 15 мас. %. На

Рис. 2 приведена микрофотография поперечного среза данной лигатуры, из которой видно, что большая часть циркония в ней представлена в виде фаз Al_3Zr размером 5-50 мкм.

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

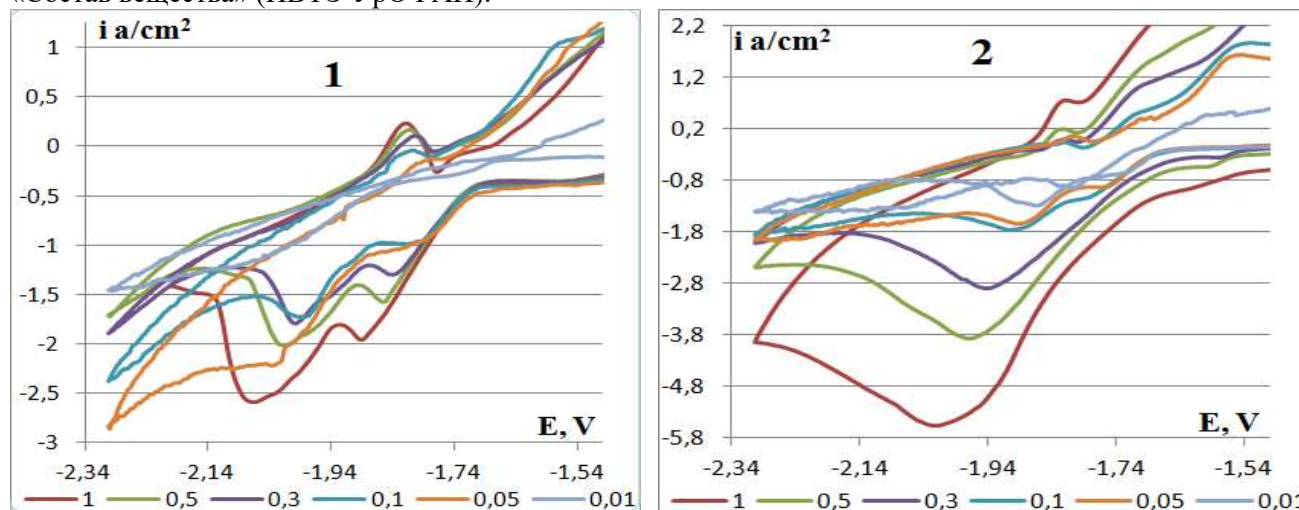


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде (1) и вольфраме (2) в расплаве KF-AlF_3 -(1 мас.%) ZrO_2 при 725 °С.

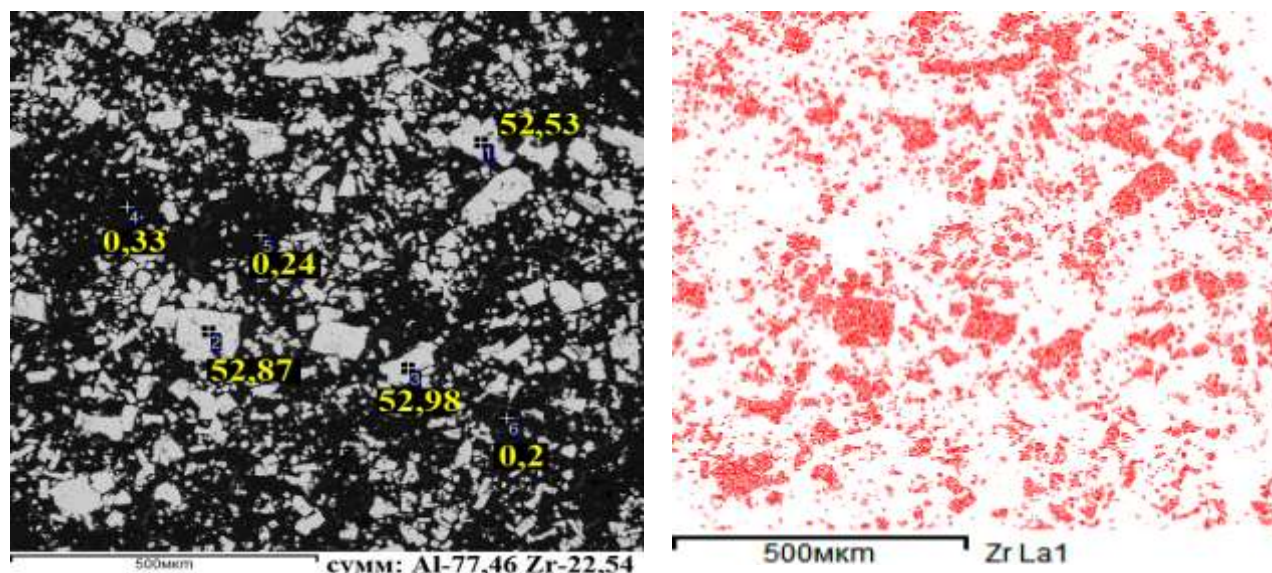


Рис.2. Микрофотография илифа лигатуры Al-Zr с 15 мас. % Zr.

Литература

1. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002.
2. Огородов Д.В., Попов Д.А., Трапезников А.В. // Труды ВИАМ. 2015. №11. С. 2.
3. Елшина Л.А. Патент РФ 2515730, приоритет от 16.11.2012.
4. Zaikov Yu., Tkacheva O., Suzdaltsev A. et al. // Adv. Mat. Research, 2015. V. 1088. P. 213.
5. Pershin P.S., Kataev A.A., Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. // Met. & Mat. Trans. B. 2017, V.48, doi: 10.1007/s11663-017-0976-y.
6. Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Rus. J. Electrochem., 2012, V.48, P.1141.

СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, АРМИРОВАННЫМИ ВОЛОКОНАМИ SiC.

Фролова М.Г.

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

Карбид кремния является одним из самых перспективных материалов, обладающим совокупностью свойств, позволяющих широко использовать его в качестве электроизоляционных и радиотехнических изделий, магнитопроницаемой керамики, броневой керамики, режущего инструмента, а так же, подшипников скольжения [1]. Сочетание электрофизических и механических свойств (таких как высокая прочность, низкий коэффициент термического расширения) предоставляет огромное множество возможностей для использования карбида кремния в качестве материала для широкого диапазона устройств и датчиков - особенно в работе с высокими температурами или в агрессивных средах [2, 3]. За последнее десятилетие в России проведены исследования по разработке композиционных материалов на основе углерода, карбида и нитрида кремния, в которых вышеперечисленные соединения могут являться как матрицей, так и армирующим наполнителем в виде непрерывных или дискретных волокон, усов, вискерсов.[4] Данные материалы обладают высокими прочностными характеристиками, износостойкостью, жаропрочностью, малой плотностью, что находит широкое применение в авиации и космической технике в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, элементов роторных двигателей, для изготовления элементов газовых турбин, дизельных двигателей, теплообменников, в триботехнике. [5]



Рисунок 1. Микрофотография волокна ядерного волокна SiC.

Таблица 1. Состав композитов для горячего прессования

Номер образца	SiC, масс. %	YAG, масс. %	SiC _w , масс. %
1	90	7	3
2	88		5
3	86		7
4	83		10

В данной работе для уплотнения материалов методом горячего прессования подготовлены исходные смеси SiC + YAG + SiC_w, с разным массовым соотношением SiC и SiC_w. Для приготовления шихты в качестве основных компонентов использовали порошки карбида кремния («Волжский абразивный завод»), волокна SiC (производство Япония). Волокно SiC было получено

методом газификации покрытия вольфрамовой подложки (керновое волокно). Средний диаметр волокон 100 мкм, длина – 2-3 мм (рис. 1).

Смешение порошков осуществляли в планетарной мельнице в среде спирта в течение 4 часов. Сушку порошков осуществляли в сушильном шкафу, затем помещали в графитовую цилиндрическую форму для горячего прессования. Горячее прессование производили на установке Thermal Technology Inc. HP20-3560-20 при температуре 1800°C с выдержкой 10 мин., при давлении 50 МПа.

Образцы для исследований выпиливали в форме балочки размером 5x5x25 мм. Физико-механические свойства материалов, полученных методом горячего прессования, представлены в таблице № 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства горячепрессованного SiC

Номер образца	Плотность ρ , г/см ³	Пористость, %	Модуль упругости $E_{упр} \pm 5$, ГПа	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа
1	2,97	10,74	233,7	308
2	3,05	3,83	262,1	498
3	3,16	1,23	300,5	582
4	3,20	0,82	378,3	631

Выводы.

Проведены исследования по изучению структуры и анализу физико-механических свойств горячепрессованных материалов на основе карбида кремния. Введение в состав материала нитевидных кристаллов карбида кремния армирует структуру и придают высокие механические свойства. Увеличение содержания карбидкремниевых волокон приводит к увеличению механических свойств полученного материала до следующих значений: $\sigma_{изг} = 631 \pm 10$ МПа; $E_{упр} = 378 \pm 5$ ГПа.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. Каргину Ю.Ф. и сотрудникам лаборатории №33

Список литературы

1. Химическая технология керамики / И.Я. Гузман // Учеб. пособие для вузов - М.: ООО РИФ "Стройматериалы", 2003. С. 496
2. С. Н. Перевислов, А. С. Лысенков, Д. Д. Титов, М. В. Томкович. Горячепрессованные керамические материалы в системе SiC-YAG // Неорганические материалы // 2017. №2. С. 23-29
3. А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев. Керамика для машиностроения //– М.: Изд. ООО «Научтехлитиздат», 2003. С. 384
4. Т.Л. Апухтина, Г.И. Щербакова, Д. В. Сидоров. Армирующие волокна карбида кремния с защитными стеклокерамическими покрытиями // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, №8, С. 877
5. Д.В. Сидоров, Г. И. Щербакова. Высокотехнологичные компоненты композиционных материалов и специальные волокна для широкого спектра применения // Химическая технология. 2016. Т.17. №4. С.183-192

ПОЛУЧЕНИЕ CaO ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ В РАСПЛАВЕ CaCl₂-KCl Харитонова А.В.

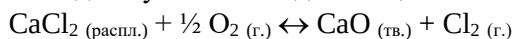
Россия, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Пермь, latendresse@mail.ru

В последние годы синтез и применение наноразмерных материалов привлекает все больший интерес исследователей. Это обусловлено, прежде всего, развитием инструментальных и синтетических методов получения и исследования таких материалов. Оксиды щелочноземельных металлов – важные функциональные материалы, применяемые во многих областях науки и техники, катализе, микроэлектронике, материаловедении. Например, оксид кальция используется в качестве связующего при производстве муллитокорундовой керамики, в составе модифицирующих добавок в

полимерные материалы для придания им соответствующих механических свойств и устойчивости к горению..

Известные методы получения тонкодисперсных оксидов, это - гидротермальный синтез, пиролиз аэрозолей, газофазное осаждение, плазмохимический синтез, химическое осаждение термически нестабильных соединений в растворах с дальнейшим их разложением. В то же время, имеется мало работ, в которых отмечается образование наночастиц оксидов в расплавленных средах. Расплавы электролитов применяются в качестве реакционных сред для получения цеолитов, керамики и оксидов переходных металлов, в том числе и наноразмерных [1, 2]. На сегодняшний день процесс окисления хлорид-ионов в расплавах мало изучен, число исследований, посвященных получению оксидов металлов из их хлоридов невелико [3].

Метод получения оксида кальция из хлорида основан на реакции:



Образующийся оксид кальция выделяется в отдельную фазу и выпадает в осадок, поскольку имеет более высокую температуру плавления по сравнению с хлоридом кальция. Растворимость оксидов в хлоридных расплавах, как правило, крайне низкая. Отделение оксида кальция от непрореагировавших хлоридов проводили путем растворения охлажденного плава в этаноле и последующем фильтровании или центрифугировании. Кинетику реакции изучали на основании скорости образования хлора в результате окисления хлорид-ионов. Контроль за протеканием реакции осуществляли йодометрически - по количеству выделившегося иода при барботировании хлора через водный раствор иодида калия.

Исследована реакция окисления хлорид-ионов кислородом в расплавленных хлоридных смесях $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ при различном содержании CaCl_2 в расплаве. Определены константы скорости реакции окисления хлорид-ионов по хлору, выделен и охарактеризован оксид Ca.

Показано, что количество образующихся хлора и оксида кальция зависит от концентрации CaCl_2 в расплаве хлоридов, так как в условиях эксперимента хлорид калия инертен.

Константы скорости реакции окисления хлорид-ионов рассчитывали по хлору по нулевому порядку. Реакция окисления CaCl_2 протекает с высокой скоростью ($k_0 = (24,45 \pm 3,09) \cdot 10^{-8}$, моль/с при 825 °C).

Константы скорости реакции окисления Cl^- в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ при 825 °C

№ п/п	Содержание CaCl_2 , мас. %	$k_0 \cdot 10^8$, моль/с
1	20	3.92 ± 0.49
2	30	3.05 ± 0.40
3	40	3.92 ± 0.51
4	50	4.44 ± 0.62
5	60	7.20 ± 0.80
6	75	7.53 ± 0.96
7	85	7.54 ± 1.06
8	100	24.45 ± 3.09

При добавлении к хлориду кальция хлорида калия (содержание CaCl_2 в смеси менее 50 мас.%) реакция окисления хлорид-ионов в большей степени контролируется процессами диффузии кислорода на границе контакта газ-расплав. В области концентраций $\text{CaCl}_2 > 50$ мас.% влияние скорости диффузии на окисление хлорид-ионов сказывается уже в меньшей степени.

Выделен оксид кальция, определена его дисперсность, химический состав и удельная поверхность. Рассчитан средний размер кристаллического блока D (нм) синтезированного оксида кальция по уравнению Селякова-Шеррера [4]: $D_{\text{CaO}} = 57$ нм.

По данным оптического микроскопа размер частиц лежит в интервале 0,37 до 7,19 мкм. Максимальное количество частиц (90%) имеет размер менее 1 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-03-04139_а «Разработка физико-химических основ получения тонкодисперсных форм оксидов в солевых расплавах системы Mg, Ca, Zn, Na, K || Cl».

Литература

1. Park M., Choi C.L., Lim W.T., Lim M.C., Choi J., Heo N.H. // Micropor. Mesopor. Mat. – 2000. – Vol. 37. – № 1–2. – P. 91–98.

2. Wang T.X., Liu S.Z., Chen J. // Powder Technol. – 2011. – Vol. 205. – № 1. – P. 289–291.

3.Pat. 6994636 US, US B2 Method of Recovering Chlorine Gas from Calcium Chloride. Оpubл. 4.03.2004.

4.Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. – М.: Академкнига, 2007. – 309 с.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА МАГНИТОКАЛЛОРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Чжан В.Б.

ИМЕТ РАН, Москва, Россия, lemuriform@gmail.ru

Редкоземельные металлы (РЗМ) с их уникальными физическими характеристиками являются основными компонентами при создании новых материалов с целым комплексом особых свойств. Подобные материалы могут быть использованы в современном промышленном производстве при разработке экологически чистых технологий, а также при создании альтернативных источников и преобразователей энергии. Одной из перспективных новых технологий является технология магнитного охлаждения, в основе которой лежит магнитокалорический эффект (МКЭ). Среди материалов, использующихся в качестве рабочих сред современных магнитных рефрижераторов, особое место занимает гадолиний, и, хотя его магнитный момент ниже, чем магнитные моменты тербия и диспрозия, температура магнитного упорядочения значительно превышает температуры магнитного упорядочения последних [1]. Известно, что магнитные свойства РЗМ, крайне чувствительны к присутствию примесей в металле [2]. В данной работе проведены исследования влияния гидрирования на магнитные и магнитокалорические свойства трех РЗМ гадолиния, тербия и диспрозия.

Высокочистые металлы были получены в результате процедуры дистилляции. Очищенные металлы характеризовались пониженным содержанием газообразующих примесей. Методом рентгеноструктурного анализа было обнаружено увеличение параметров элементарной ячейки РЗМ в результате гидрирования. Методом термомагнитного анализа определены температуры магнитных фазовых переходов.

Установлено, что в исследуемых РЗМ реализуются различные магнитные фазовые переходы, а внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку Gd с пониженным содержанием газообразующих примесей приводит к росту температуры Кюри. Также проведен анализ влияния водорода на температуры магнитных фазовых переходов в образцах DyH_x и TbH_x , построены магнитные фазовые диаграммы. Исследовано поведение температурных и полевых зависимостей намагниченности исходных РЗМ, а также образцов GdH_x , DyH_x и TbH_x после гидрирования.

Величина МКЭ образцов GdH_x , DyH_x и TbH_x изучена прямым и косвенным методом, проведено сопоставление полученных величин. По полученным данным прямых измерений МКЭ, величина которого описывается величиной адиабатического изменения температуры (ΔT_{ad}), были построены и проанализированы концентрационные зависимости ΔT_{ad} от содержания водорода в магнитных полях до 2 Тл. Наибольшую величину МКЭ демонстрируют образцы гадолиния в области перехода ферромагнетик-парамагнетик, а влияние примеси водорода на МКЭ сводится в нем к значительному расширению температурного интервала, соответствующего максимальной величине МКЭ. Показано, что в Tb и Dy значительный по величине МКЭ наблюдается в широком интервале температур, включающем переходы типа порядок-беспорядок и порядок-порядок. Величина МКЭ в Tb и Dy после гидрирования снижается с увеличением содержания водорода.

Автор выражает благодарность Бурханову Г.С. и Терешиной И.С. за помощь и содействие в работе. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 16-03-00612 А.

Литература

1.С.А. Никитин, Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Издательство Московского университета, 1989.

2.G.S Burkhanov, N.B Kolchugina, E.A. Tereshina, I.S. Tereshina, G.A. Politova, V.B. Chzhan, D. Badurski, O.D. Chistyakov, M. Paukov, H. Drulis, and L. Havela. Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity. Appl. Phys. Lett. 104, 242402 (2014).

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ $Al_2O_3-ZrO_2$ С ТВЕРДОФАЗНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ZrB_2/WB

Чижиков А.П.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, chij@ism.ac.ru

На сегодняшний день получение керамических материалов, обладающих таким набором свойств, как высокая твердость, коррозионная стойкость и термическая стабильность – постоянно растущая потребность. Оксид алюминия является одним из наиболее распространенных видов керамики, применяемой в промышленности благодаря наличию у него перечисленных свойств и его доступности. Однако керамика на основе Al_2O_3 имеет и некоторые недостатки, такие как хрупкость и низкую трещиностойкость, что ограничивает его применение в условиях абразивного изнашивания. Эти недостатки можно исправить за счет введения различных добавок. Так, например, оксид циркония позволяет повысить трещиностойкость оксида алюминия. Диборид циркония позволяет улучшить химическую стабильность, электро- и температуропроводность и сопротивление эрозии/коррозии. Соединения боридов вольфрама обладают превосходной твердостью, химической инертностью, сопротивлением термоудару и коррозии, и электропроводностью.

Данная работа направлена на получение керамического порошкового материала на основе $Al_2O_3 - ZrO_2$ с упрочняющей фазой ZrB_2/WB методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве исходных компонентов для синтеза керамического материала использовались исходные порошки алюминия марки АСД-4, циркония ПЦРК-1, вольфрама ПВ-1 и аморфного оксида бора B_2O_3 . Смешение проводилось в шаровой мельнице в течении 4 часов. Далее полученные смеси прессовались в цилиндрические заготовки массой 50 грамм, диаметром 25 мм, высотой 25 мм и относительной плотностью 0,6. Синтез проводился в режиме СВС на воздухе, реакция инициировалась при помощи вольфрамовой спирали. По результатам рентгенофазового анализа видно, что конечный продукт состоит из четырех фаз, а именно оксидов алюминия и циркония и боридов циркония и вольфрама. Анализ микроструктуры полученного порошка показал, что в ходе горения образуются губчатые частицы, размер которых лежит в интервале от 10 до 200 мкм.

Автор выражает благодарность научному руководителю, к.т.н. Бажину П.М.

Работа выполнена по гранту президента РФ № МК-3213.2017.8 «Разработка и получение жаростойких и твердосплавных материалов энергоэффективным методом СВС в условиях совместного действия давления со сдвигом».

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ПРИ ТЕРМОВОЗДЕЙСТВИИ

Яковлев А. В.

Россия, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, DAK-83@mail.ru

Аморфное состояние твердого тела – одна из наименее изученных областей современной физики конденсированного состояния. Его можно определить как состояние с отсутствием корреляций между атомами на больших расстояниях при сохранении их на ближайших координационных сферах. Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов приводит к совокупности таких физических свойств, которые нельзя получить в твердом теле с кристаллической структурой.

Большой интерес, который привлекают к себе аморфные металлические сплавы или металлические стекла, обусловлен как фундаментальными проблемами (задачами), так и прикладными аспектами их использования. Так, несмотря на значительное количество научных публикаций, до настоящего времени отсутствуют единые представления о структуре аморфных металлических сплавов. Многочисленные модели аморфного состояния твердого тела, как правило, не могут адекватно описать его физические свойства. Особенностью аморфных твердых тел, и в частности, аморфных металлических сплавов, является отсутствие у них дефектов, присущих

кристаллическим твердым телам (дислокаций, границ зерен и т.д.) что во многом обуславливает высокие магнитные свойства аморфных металлических сплавов. Варьирование химического состава позволяет получать многообразие их магнитных характеристик.

Важно отметить, что, несмотря на значительное число опубликованных работ, посвященных исследованию магнитных и магнитоупругих свойств аморфных металлических сплавов до сих пор отсутствуют целостные представления, связывающие между собой процессы перестройки доменной структуры аморфных металлических сплавов, особенности их структурного состояния, магнитные, магнитоупругие свойства. Выработка таких представлений затруднена из-за целого ряда факторов, среди которых следует отметить сложность наблюдения у таких сплавов доменной структуры и процессов ее перестройки под действием магнитного поля и упругих деформаций, высокую чувствительность магнитной и фазовой структур к режимам предварительных обработок, а также многообразие объектов исследования, отличающихся методами получения и геометрическим параметрами (аморфные металлические сплавы в виде лент, пленок и проволок). При этом для объяснения свойств аморфных металлических сплавов практически не использовались представления о механизмах перестройки доменной структуры развитые для тонких магнитных пленок. Широкое использование этих представлений стало актуальным только в конце 90-х годов прошлого – начале нынешнего века, после обнаружения у аморфных сплавов эффекта гигантского магнито-импеданса. В последние несколько лет все более актуальным направлением в области исследования аморфных металлических сплавов становится направление, связанное с целенаправленным управлением их магнитными свойствами. Дальнейшее развитие исследований в этой области непосредственно связано с изучением взаимосвязи магнитных и магнитоупругих характеристик аморфных металлических сплавов с процессами перестройки их доменной структуры под действием внешних магнитных полей и упругих деформаций.

настоящее время недостаточно полно исследовано поведение магнитоупругих характеристик аморфных металлических сплавов в магнитных полях, а также влияние на эти характеристики различных видов предварительной обработки сплавов и упругих деформаций. Не разработаны систематические представления о процессах перестройки магнитной доменной структуры в аморфных металлических пленках, лентах и проволоках, под действием магнитного поля и упругих напряжений. Практически не исследованы вопросы влияния рельефа поверхности и неоднородностей магнитной структуры на магнитные и магнитоупругие свойства аморфных металлических лент и проволок.

Одной из значимых проблем при исследовании неупорядоченных сред таких как аморфные металлические сплавы остается проблема стабильности магнитных свойств и контроля изменений их физических и механических характеристик.

работе проведены исследования магнитных характеристик аморфных металлических сплавов на основе Co , полученных методом спиннингования с различным содержанием основы и набором составляющих. Размеры образцов для исследований 0,02x3,5x80 мм. В первой серии экспериментов образцы подвергались 10-ти минутному изохронному отжигу при температурах 443, 593, 743, 893 К. Во второй серии образцы подвергались комбинированному действию отжига и нагружения, т.е. испытаниям на ползучесть, причем исследовались образцы на различных стадиях ползучести при температурах указанных выше. После указанных воздействий исследовали магнитные характеристики на вибрационном магнитометре фирмы LakeShore. Для всех образцов определялись: намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, коэффициент прямоугольности. На вибрационном магнитометре были сняты петли гистерезиса для всех образцов сплавов АМАГ-179, АМАГ-180, АМАГ-183 АМАГ-186 после указанных обработок.

Для образцов сплавов АМАГ-179, АМАГ-180, АМАГ-183 АМАГ-186, подвергавшихся 10-ти минутному отжигу при различных температурах были построены графики зависимости коэрцитивной силы и намагниченности насыщения от температуры отжига. Из полученной зависимости коэрцитивной силы от времени отжига наблюдается тенденция к росту коэрцитивной силы при температуре отжига близкой к температуре Кюри, что может быть связано с резкой переменной магнитных характеристик, обусловленных атомными перестройками. У сплава АМАГ-180 наблюдается тенденция к росту намагниченности насыщения, что может быть связано с тем, что у данного сплава не достигнута температура Кюри. У всех исследованных сплавов с увеличением содержания основы наблюдается повышение магнитных характеристик. Кобальт относится к группе железа, являющегося ферромагнетиком, что может являться причиной изменения магнитных характеристик исследуемых сплавов. При одинаковом, постоянном времени отжига 10 минут в диапазоне температур от 443 до 893 К наблюдалось изменение коэрцитивной силы, а также

изменение намагниченности насыщения. При температуре близкой к температуре Кюри происходит резкий скачок магнитных характеристик, что обусловлено сменой магнитных свойств. При комбинированном действии отжига и нагружения наблюдается увеличение коэрцитивной силы и намагниченности насыщения у исследуемых сплавов, что обусловлено дополнительным воздействием деформации на магнитные характеристики. Предположительно изменение магнитных характеристик при указанных воздействиях объясняется устранением анизотропии, связанной со спонтанными структурными дефектами, такими как: пары атомов с изменённой валентностью, микрообласти с пониженной и повышенной плотностью упаковки атомов, поры, межкастерные границы, трещины и т.д. Нагружение образца при термической обработке вызвало уменьшение коэрцитивной силы, по-видимому, уменьшив таким образом дефекты структуры материала. Следует отметить, что на основании полученных результатов можно говорить о возможности управления магнитными свойствами конкретного аморфного материала с помощью отжига, что является важным заключением для современной промышленности.

Таким образом, отжиг и комбинированное действие отжига и нагружения приводят к изменению магнитных характеристик исследуемых сплавов, а также увеличение содержания основы вызывает повышение магнитных характеристик.

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному руководителю Федорову Виктору Александровичу и научному консультанту Плужниковой Татьяне Николаевне

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-41-03166)

Секция 7

**«Физико-химия и технология энерго-,
ресурсосберегающих и экологически
безопасных процессов получения
черных, цветных и редких металлов»**

КИНЕТИКА АДсорбции Рения из сернокисло-хлоридных растворов активированными углями на основе отходов реактопластов

Вей Мое Аунг

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Российская Федерация, june.moehtet.mh@gmail.com

Рений, один из наиболее редких элементов, получают при переработке сырья с очень низким содержанием целевого компонента (в основном это медное и молибденовое сульфидное сырье). Основанная на пирометаллургических процессах, она приводит к образованию разбавленных растворов рения, которые, как правило, перерабатывают сорбционным методом [1].

Сорбция рения, присутствующего в растворах в виде перренат-аниона, традиционными анионитами и комплексообразующими ионитами протекает в течение 4–6 ч.

Альтернативными сорбционными материалами, имеющими лучшие по сравнению с гранулированными синтетическими органическими смолами кинетические характеристики, могут быть активированные угли [2].

Цель работы – исследование кинетических характеристик сорбции рения из сернокисло-хлоридных растворов российскими активированными углями на основе отходов реактопластов.

Угли марок ПФТ и ФАС, используемые в работе, изготовлены в ОАО «ЭНПО «Неорганика» (Россия) из отходов термореактивных полимеров, в частности, фенолформальдегидных смол и продуктов их переработки (текстолита), а также сополимеров фурфурола [3].

Физико-химические показатели активных углей ФАС и ПФТ следующие: прочность на истирание – 98,4 и 88,0 %; прочность на раздавливание – 7000 и 1200 кг/см²; содержание золы – < 0,5, 3,8 %; общий объем пор и объем микропор – 0,85 и 0,45, 0,87 и 0,43 см³/г. Угли отличаются высокой прочностью, низкой зольностью и развитый объем тонких (0,44–0,46 нм) микропор, ответственных за емкостные характеристики.

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика сорбции рения из сернокисло-хлоридных растворов ([SO₄²⁻], 10 г/л; [Cl⁻], 1 г/л) с концентрацией по рению 20 мг/л. активированными углями ПФТ и ФАС. Соотношение фаз уголь : раствор при сорбции составляло 1 : 500 (г : мл). После контакта фаз осуществляли их разделение и анализировали водную фазу на рений с помощью фотометрического метода, основанного на образовании окрашенного комплекса с перренат-иона с роданид-ионом в сильноокислой среде. По разнице концентраций рения в исходном и конечном растворе с учетом соотношения фаз рассчитывали содержание (сорбционную емкость) рения в угле.

Предварительно определены значения сорбционной емкости по рению и рассчитаны коэффициенты его распределения. Изотермы сорбции рения активированными углями имеют линейный характер.

Интегральные кинетические кривые сорбции рения углями ФАС и ПФТ отличаются характерной выпуклой формой. Для обработки этих кривых сорбции рения использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка, а также уравнение Еловича.

Эффективные коэффициенты диффузии были рассчитаны с применением времени полусорбции.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Трошкиной Ирине Дмитриевне.

Библиография:

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. – М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. – 329 с.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. Под общ. ред. А.В. Тарасова. – М.: Металлургия, 2000. – С. 103–144.
3. Мухин В.М., Зубова И.Д., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Гостев В.С. Новые технологии получения активных углей из реактопластов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 191–195.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ NI-CO-CR, СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЙ

Александров А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, a.a.aleksandrov@gmail.com

Сплавы системы Ni-Co-Cr широко используют в современной технике. Из всего многообразия их составов можно выделить четыре наиболее часто встречающихся состава основы сплавов: Ni-10%Co-15%Cr, Ni-15%Co-10%Cr, Ni-20%Co-15%Cr и Ni-40%Co-10%Cr. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород. При производстве сплавов Ni-Co-Cr часто в качестве раскислителя используют алюминий. Для практики производства такого рода сплавов представляет значительный интерес изучение влияния алюминия на растворимость кислорода в них. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле и кобальте [1-4] позволяет оценить влияние алюминия на растворимость кислорода в расплавах системы Ni-Co-Cr.

В расплавах системы Ni-Co-Cr при содержании хрома выше 0,01–0,16% (в зависимости от содержания кобальта) продуктом реакции взаимодействия хрома с кислородом, содержащимся в расплаве, является оксид Cr_2O_3 [5]

$$Cr_2O_3(тв) = 2[Cr] + 3[O], \quad K_{Cr} = ([\%Cr] \cdot f_{Cr})^2 ([\%O] \cdot f_O)^3 / a_{Cr_2O_3}. \quad (1)$$

Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома в расплаве, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению [5]

$$\lg[\%O]_{Cr} = \frac{1}{3} \lg K_{Cr} + \frac{1}{3} \lg a_{Cr_2O_3} - \frac{2}{3} \lg[\%Cr] - \left[\frac{2}{3} e_{Cr(Ni-Co)}^{Cr} + e_{O(Ni-Co)}^{Cr} \right] [\%Cr] - \left[e_{O(Ni-Co)}^O + \frac{2}{3} e_{Cr(Ni-Co)}^O \right] \left(K_{Cr} / [\%Cr]^2 f_{Cr}^2 \right)^{1/3} - r_{O(Ni-Co)}^{Cr} [\%Cr]^2. \quad (2)$$

При раскислении расплавов Ni-Co-Cr алюминием при весьма низких его содержаниях, когда хром является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома и алюминия, можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\%O]_{Cr+Al} = \lg[\%O]_{Cr} - \left[\frac{2}{3} e_{Cr(Ni-Co)}^{Al} + e_{O(Ni-Co)}^{Al} \right] [\%Al]. \quad (3)$$

С учетом значений параметров взаимодействия уравнение (3) примет вид:

$$\text{Ni-10\%Co-15\%Cr:} \quad \lg[\%O]_{Cr+Al} = -1,762 + 1,460[\%Al]; \quad (3a)$$

$$\text{Ni-15\%Co-10\%Cr:} \quad \lg[\%O]_{Cr+Al} = -2,064 + 1,469[\%Al]; \quad (3б)$$

$$\text{Ni-20\%Co-15\%Cr:} \quad \lg[\%O]_{Cr+Al} = -1,782 + 1,478[\%Al]; \quad (3в)$$

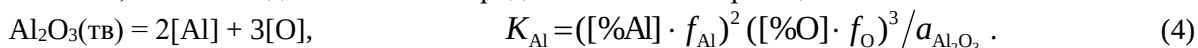
$$\text{Ni-40\%Co-10\%Cr:} \quad \lg[\%O]_{Cr+Al} = -2,106 + 1,513[\%Al]. \quad (3г)$$

Использованные в расчетах значения констант равновесия реакций раскисления и параметров взаимодействия при 1873 К приведены в таблице.

Константы равновесия реакций (1) и (4) и параметры взаимодействия для расплавов Ni-Co-Cr

Параметр	Co, %					
	0	10	15	20	40	100
$\lg K_{Cr}$ [5]	-7,753	-7,764	-7,577	-7,522	-7,326	-7,029
$\lg K_{Al}$ [6]	-13,739	-13,701	-13,726	-13,775	-14,166	-15,501
e_{Cr}^{Cr}	0,0083 [2]	0,0075	0,0071	0,0067	0,0050	0 [4]
e_O^O	0 [2]	0	0	0	0	0 [3]
e_{Cr}^{Cr}	-0,15 [5]	-0,142	-0,138	-0,134	-0,118	-0,07 [3]
e_{Cr}^O	-0,50 [5]	-0,474	-0,461	-0,448	-0,397	-0,24 [3]
r_O^{Cr}	$2,415 \cdot 10^{-3}$ [5]	$2,176 \cdot 10^{-3}$	$2,057 \cdot 10^{-3}$	$1,937 \cdot 10^{-3}$	$1,457 \cdot 10^{-3}$	0 [3]
e_{Al}^{Al}	0,085 [1]	0,084	0,084	0,083	0,081	0,076 [3]
e_O^{Al}	-1,47 [1]	-1,488	-1,497	-1,506	-1,542	-1,65 [4]
e_{Al}^O	-2,482 [1]	-2,512	-2,527	-2,542	-2,603	-2,786 [4]
e_{Al}^{Cr}	0,0233 [7]	0,0235	0,0236	0,0237	0,0241	0,0253 [8]
e_{Cr}^{Al}	0,0408 [7]	0,0412	0,0414	0,0416	0,0424	0,0447 [8]

При более высоких содержаниях алюминия в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, его взаимодействие с кислородом описывается реакцией



Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием алюминия и хрома, можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = \frac{1}{3} \lg K_{\text{Al}} + \frac{1}{3} \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] - \left[\frac{2}{3} e_{\text{Al}(\text{Ni-Co})}^{\text{Al}} + e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Al}} \right] [\% \text{Al}] - \\ - \left[\frac{2}{3} e_{\text{Al}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} + e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} \right] [\% \text{Cr}] - \left[\frac{2}{3} e_{\text{Al}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} + e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} \right] (K_{\text{Al}} / [\% \text{Al}]^2 f_{\text{Al}}^2)^{1/3} - r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2. \quad (5)$$

С учетом величины константы равновесия реакции раскисления алюминием и параметров взаимодействия уравнение (5) примет вид:

$$\text{Ni-10\%Co-15\%Cr:} \quad \lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,161 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,432[\% \text{Al}] + 4,539 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3}; \quad (5a)$$

$$\text{Ni-15\%Co-10\%Cr:} \quad \lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,557 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,441[\% \text{Al}] + 4,481 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3}; \quad (5б)$$

$$\text{Ni-20\%Co-15\%Cr:} \quad \lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,253 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,450[\% \text{Al}] + 4,339 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3}; \quad (5в)$$

$$\text{Ni-40\%Co-10\%Cr:} \quad \lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,847 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,487[\% \text{Al}] + 3,292 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3}. \quad (5г)$$

Решая совместно уравнения (3) и (5) можно определить содержание $[\% \text{Al}]^*$, при котором происходит смена механизма реакции раскисления. В первом приближении пренебрегаем членами уравнений, содержащими параметры взаимодействия, в связи с их малостью, откуда получаем:

С	Ni-10%Co-	Ni-15%Co-	Ni-20%Co-	Ni-40%Co-
плав	15%Cr	10%Cr	15%Cr	10%Cr
[%]	0,0080	0,0058	0,0062	0,0024
Al]*				

Рассчитанные по уравнениям (3а–3г) и (5а–5г) концентрации кислорода в расплавах Ni-10%Co-15%Cr, Ni-15%Co-10%Cr, Ni-20%Co-15%Cr и Ni-40%Co-10%Cr при 1873 К приведены на рис. 1

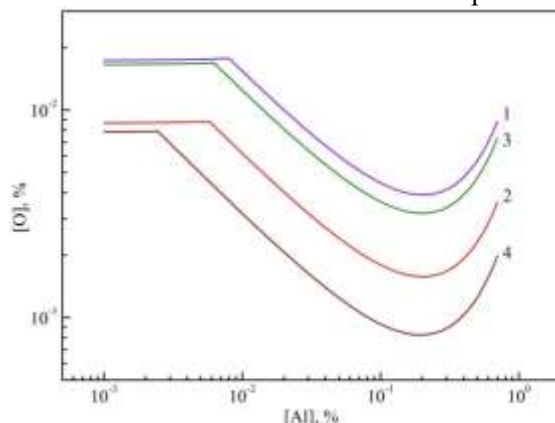


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия в расплавах Ni-10%Co-15%Cr (1), Ni-15%Co-10%Cr (2), Ni-20%Co-15%Cr (3) и Ni-40%Co-10%Cr (4) при 1873 К

Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Дашевскому В.Я за полезные советы.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках проекта № 16-33-60138 мол_а_дк «Теоретическое и экспериментальное исследование растворов кислорода в жаропрочных сплавах на основе системы Ni-Co-Cr с целью повышения качества этих сплавов».

Список литературы

1. Ishii F., Ban-ya S. // Tetsu to Hagane. 1995. V. 81. No. 1. P. 22–27.
2. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. // Met. Soc. CIM. 1977. Annual Vol. P. 104–110.
3. Sigworth G.K., Elliott J.F. // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. V. 15. No 2. P. 123–127.
4. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия. 1975. 504 с.
5. Александров А.А., Дашевский В.Я. // Металлы. 2016. № 4. С. 71–78.
6. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. // Металлы. 2017. № 4. С. 58–62.
7. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2009. № 2. С. 29–38.
8. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2009. № 4. С. 16–22.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ЛЕЙКОКСЕНОВОЙ РУДЫ ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Анисонян К.Г.

Россия, ИМЕТ РАН, grikar84@mail.ru

Промышленное освоение лейкоксеновых руд Ярегского месторождения с применением эффективных и рентабельных методов обогащения позволит создать устойчивую сырьевую базу для производства титана и пигментного TiO_2 в России. Нефтеносная лейкоксеновая руда содержит 6-9% тяжелой нефти, 10-12% TiO_2 и до 80% SiO_2 . Основным титансодержащим минералом месторождения является лейкоксен, представляющий собой тонкую структуру срастания рутила и кварца.

Разработанный еще в СССР флотационный способ обогащения предполагает получение черного лейкоксенового концентрата, содержащего 45–50 % TiO_2 , и до 45 % SiO_2 . Около половины кремнезема в нем находится в виде свободных зерен кварца, из-за чего концентрат не может быть использован в качестве сырья для производства титана и его соединений известными способами. Дальнейшее удаление свободных зерен кварца при последующих перемывках приводит к значительным потерям TiO_2 и других ценных компонентов. Кроме этого, флотационное обогащение обладает рядом недостатков, таких как низкое извлечение титана, применение дорогостоящих реагентов, утилизация образующихся отходов.

Проведенные нами в ИМЕТ РАН исследования по разработке процесса магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов показали возможность повышения концентрации TiO_2 в конечном продукте, за счёт полного удаления свободных зерен кварца методами магнитной сепарации. Полученный после сепарации титановый концентрат (магнитная фракция) содержит (%): 63-65 TiO_2 , 27-30 SiO_2 , 2,0-2,5 $\text{Fe}_{\text{общ}}$, 2,5-3,5 Al_2O_3 . При этом в нем концентрируются ниобий, тантал, РЗЭ и большая часть циркония, что существенно облегчает их дальнейшее извлечение известными способами. Так же нами была показана возможность применения процесса магнетизирующего обжига с последующей магнитной сепарацией при обогащении первичной лейкоксеновой руды без предварительного флотационного обогащения.

В качестве альтернативного способа обогащения лейкоксеновой руды в настоящее время нами изучается возможность применения электростатической сепарации с предварительной отмывкой нефтяной фракции. Выделение тяжелой нефти в отдельный продукт позволяет снизить себестоимость получаемого концентрата в среднем на 20%, т.к. ярегская нефть обладает рядом специфических свойств и потому является ценным сырьем для нефтеперерабатывающей промышленности. Применение электростатических методов обогащения позволяет исключить процесс высокотемпературной обработки материала, которая направлена на восстановление оксидов железа до металла в зернах лейкоксена. В данном случае удаление свободных зерен кварца может быть достигнуто за счет различной электропроводности кварца и лейкоксена. В настоящей работе представлены исследования по определению основных параметров электростатической сепарации рудного лейкоксенового сырья Ярегского месторождения, позволяющие получить богатый титановый концентрат с содержанием TiO_2 не менее 60%.

Автор выражает благодарность за помощь в обсуждении результатов д.т.н. Садыхову Г.Б.

ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ ZrO_2 С ПАВ ПРИМЕСЯМИ В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

Анучкин С.Н.

Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, AnuchkinSN@yandex.ru

Интенсивное развитие нанотехнологий и их применение в металлургии позволяет рассмотреть новые, более эффективные и универсальные способы улучшения свойств металла с учетом нетрадиционного характера взаимодействия наноматериалов с жидким расплавом. Одним из возможных перспективных способов улучшения свойств металла является использование экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов от вредных примесей ПАВ, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла. В настоящее время известно большое число публикаций, посвященных взаимодействию наноразмерных частиц (оксиды, нитриды, карбиды, карбонитриды и др.) с расплавами на основе

железа (чугуны, стали), никеля (сложнолегированные сплавы), алюминия и др. Например, в работе [1] провели модифицирование жаропрочного никелевого сплава ЖСЗДК-ВИ для лопаток газотурбинных двигателей, а в качестве модификатора выбрали наночастицы карбонитрида титана. Литые образцы сплава после модифицирования имели зерна в 5 раз меньше, получили однородную, дисперсную дендритную структуру γ -фазы с распределенными карбидными составляющими. Авторы [2] изучили легирование нано и микродисперсными частицами стали 08X18H10T при вакуумно-дугового переплаве и показали, что наноразмерные частицы ZrO_2 более равномерно распределены в объеме расплава, чем конгломераты ZrO_2 микронных размеров. При исследовании механических свойств определили, что при концентрациях частиц ZrO_2 до 0,3 мас.% наблюдали повышение значений пределов прочности и текучести по сравнению с исходной сталью.

Таким образом, результаты однозначно доказывают положительное влияние экзогенных НЧТФ на процессы кристаллизации металлических расплавов и на увеличение механических и служебных свойств металла. Однако, данные исследования посвящены, как правило, процессам кристаллизации промышленных изделий, и в них недостаточно полно рассмотрены физико-химические закономерности взаимодействия наночастиц с компонентами металлического расплава, а полученные результаты существенно разнятся в зависимости от выбранной системы НЧТФ-расплав. Данные об адсорбционном взаимодействии НЧТФ с вредными ПАВ-примесями сложнолегированных расплавов в литературе отсутствуют. Ранее была предложена и экспериментально подтверждена [3] гипотеза удаления ПАВ: при введении в жидкий металл НЧТФ на образовавшейся межфазной границе частица-расплав будет происходить перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхности наночастиц. В согласии с квазихимической теорией металлических расплавов в результате адсорбции будут образовываться сложные структурные соединения - ансамбли $Me-(НЧТФ+ПАВ)$ с последующим их удалением на границы раздела фаз Me -газ/шлак/футеровка. В работе [4] рассмотрели адсорбционное взаимодействие экзогенных наночастиц ZrO_2 с ПАВ-примесями (Sn, S) в расплавах никеля. Исследование гетерофазного взаимодействия осуществляли при плавке в вакуумной индукционной печи (ВИП). Содержание НЧТФ в расплаве после введения брикета составляло 0,1%. Обнаружили, что введение ZrO_2 (55 нм) при изотермических выдержках в ВИП привело к снижению [S] и [Sn] и значения α (степень удаления ПАВ) составили для системы Ni-S(0,0763 мас.%) - ZrO_2 – 12-18 отн.%, а для системы Ni-Sn(0,0460 мас. %) - ZrO_2 – 14-20 отн.%. Показали, что, с учетом термодинамического анализа процессов удаления ПАВ и опытов без ввода НЧТФ, удаление серы и олова происходило в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ с образованием ансамблей $Ni+(ZrO_2-S)$ и $Ni+(ZrO_2-Sn)$.

Настоящая работа является продолжением указанного цикла исследований и целью работы является исследование гетерофазного взаимодействия оксидной НЧТФ ZrO_2 с ПАВ в сложнолегированных никелевых сплавах.

Выплавка жаропрочных никелевых сплавов, происходит в два периода – окислительный и восстановительный. В первый период после расплавления шихты и образования «самородного» шлака идут процессы удаления фосфора, углерода, азота, водорода и гомогенизация расплава. В первый период также происходит ввод в расплав слабых раскислителей. Во второй период идет процесс введения легирующих элементов с высоким сродством к кислороду (Ti, Zr, Nb, Al и др.) и РЗМ в зависимости от состава сплава [5]. Анализ литературных данных показал, что практически не изучена эффективность ввода НЧТФ в различные периоды плавки, поэтому в качестве модельного сложнолегированного никелевого сплава был выбран состав (Ni – осн., Co – 9%, Cr – 4,9%, Mo – 1%, W – 8,5%, Re – 4%, C – 0,15%), соответствующий окислительному периоду при плавке жаропрочных сплавов. Модельный сплав выплавляли в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем в корундовом тигле (98% Al_2O_3) емкостью 46 мл. После расплавления шихты (Ni, Co, Cr, Mo, W, Re) и вакуумирования расплава, вводили лигатуру Ni-C при $P_{Ar}=0,1$ МПа с последующим вакуумированием металла. С целью исследования гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO_2 с примесями цветных металлов, увеличили содержания олова в металле до 0,05 мас.% при введении в расплав Sn марки ОВЧ-000. Содержание кислорода в металле составило 0,0069 мас.% («LECO» TC 436), а содержание серы – 0,026 мас.% («LECO» CS-400)

Обоснование выбора наночастиц ZrO_2 представлен в [4]. Стоит отметить, что значения угла смачиваемости θ расплавом никеля по разным литературным данным колеблются от 90° до 120° [4], а в зависимости от состава сложнолегированных никелевых сплавов, оксид циркония может проявлять лиофильные свойства, например угол смачивания для сплавов CMSX486 и IN738LC составляет 81° [6]. Однако все значения θ исследовались при контакте жидкого металла с керамической подложкой, а смачиваемость наноразмерных частиц ZrO_2 сложнолегированными никелевыми сплавами

неизвестна. Введение ZrO_2 ($d_{ср.}$ (БЭТ) = 55 нм) в жидкий расплав реализовали в виде брикета композиционного материала $Ni(97,5\%)+ ZrO_2(2,5\%)$ (подробно см. [4]). Опыты провели в лабораторных условиях в вакуумной индукционной печи (ВИП) в атмосфере He с 10%-ым содержанием H_2 при давлении 0,2 МПа. Ввод компакта осуществляли без нарушения герметичности печи с последующей изотермической выдержкой от 300 до 1200 с. в зависимости от опыта. Средняя температура составляла 1546-1588 °С. Содержание НЧТФ в расплаве после введения брикета составляло 0,1%.

Результаты гетерофазного взаимодействия представили в виде зависимостей $[ПАВ]=f(\tau)$ и степени удаления ПАВ $\alpha = (([ПАВ]_{исх}-[ПАВ]_{кон})/[ПАВ]_{исх})$, отн. %. Анализ результатов показал, что, во-первых, введение НЧТФ ZrO_2 при изотермической выдержке 300-1200 с. привело к снижению содержания [S] и [Sn] и значения α_S и α_{Sn} составили до 40 отн.% и до 25 отн.%, соответственно, что, с учетом термодинамического анализа процессов удаления ПАВ [4], и опытов без ввода НЧТФ однозначно указывают на гетерофазное взаимодействие ZrO_2 с ПАВ в расплаве и удаление ПАВ примесей в виде ансамблей $(Ni-Me)+(ZrO_2-ПАВ)$, где Me – компоненты сложнолегированного сплава. Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиномиальной функцией показал наличие экстремумов, что может служить доказательством возможных обратимых процессов адсорбции/десорбции серы/олова на границах ZrO_2 -ПАВ.

Автор благодарит Бурцева В.Т. и Самохина А.В. за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – ГРАНТ 16-38-60129 мол_а_дк «Физико-химическое исследование закономерностей взаимодействия экзогенных тугоплавких наноплавок ZrO_2 с металлическими расплавами на основе никеля»

Список литературы:

1. Калинина Н.Е., Калиновская А.Е., Калинин В.Т., Дудников А.С. Авиационно-космическая техника и технология, 2012, № 7(94). с. 23-26
2. Борц Б.В. Ванжа А.Ф., Короткова И.М и др. Вопросы атомной науки и техники. 2014. №4. с. 117-124
3. Анучкин. С.Н. Бурцев В.Т. Самохин А.В. Серов Г.В. Физика и химия обработки материалов. 2009. №6. с. 78-85.
4. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Металлы. 2016. №6. с. 44-51.
5. Сидоров В. В., Каблов Д. Е., Ригин В. Е. Металлургия литейных жаропрочных сплавов: технология и оборудование. М.: ВИАМ, 2016. 368 с.
6. Valenza F., Muolo M.L., Passerone A. Journal of Materials Science, 2010. V. 45. №8. P. 2071-2079

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХА-ВЫРМЕС

Атмаджиди А. С.

ИМЕТ РАН, alexandra_0492@mail.ru

Основную сырьевую базу титана России составляют ильменитовые руды месторождений Урала и Кольского полуострова, но значительно большая часть титана находится в бедных по содержанию ценного компонента рудах – титаномagnetитах. В настоящее время титаномagnetиты используются в качестве сырья для черной металлургии для производства стали и феррованадия. Например, крупнейшие российские предприятия специализируются на переработке титаномagnetитов с низким содержанием диоксида титана (до 4 %) с получение ванадиевого шлака и чугуна. Однако, запасы низкотитанистого сырья истощаются. В России и ряде стран за рубежом преобладает в значительных количествах запасы титаномagnetитов с высоким содержанием диоксида титана. В связи с этим титаномagnetиты являются важным источником для получения не только ванадия и железа, но и титана.

Перспективным титаномagnetитовым месторождением является месторождение Гремяха-Вырмес, расположенное на Кольском полуострове в Мурманской области. По оценкам разведочных работ запасы данного месторождения составляют 1,7 млрд тонн. Ранее была изучена возможность обогащения руд данного месторождения. Была установлена возможность получения двух концентратов – ильменитового и титаномagnetитового. Ильменитовый концентрат не выходит за рамки требований по содержанию ценного компонента диоксида титана, в то время как титаномagnetитовый концентрат в таком виде не пригоден для переработки на титановый шлак по

существующей технологии в связи с высоким содержанием нерудных примесей, особенно диоксида кремния. Черновой титаномагнетитовый концентрат данного месторождения содержит 9,14 TiO_2 ; 55,1 $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 0,62 V_2O_5 ; 5,98 SiO_2 ; 0,13 P_2O_5 .

Для того, что повысить содержание диоксида титана необходимо предварительно удалить нерудные примеси, основным из которых является диоксид кремния. По данным микроскопического анализа было установлено, что нерудные силикаты находится как в виде свободных зерен, так и в виде сростков с титаномагнетитом, связи с этим была проведена магнитная сепарация предварительно измельченного концентрата до крупности – 0,1 мм. В результате удалось выделить до 80 % нерудных минералов в отвальную немагнитную фракцию.

Полученный обогащенный титаномагнетитовый концентрат подвергали твердофазному восстановлению. Восстановление проводили в печи Таммана при температуре 1400 °С и добавке восстановителя 18 % от массы концентрата. Было установлено, что шлак, полученный из исходного титаномагнетита, отличается высоким содержанием SiO_2 в количестве 26,4%, такой шлак экономически невыгодно перерабатывать по известным технологиям. Полученный шлак из обогащенного продукта отличаются большим количеством диоксида титана (42,86 %) и меньшим количеством кремния, по сравнению со шлаком из исходного концентрата (34,92 %). Количество кремния в шлаке, полученного из исходного концентрата 26,41 %, в шлаке из обогащенного продукта составляет 13,27 %.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.т.н. Садыхову Г. Б., а также к. т. н. Гончарову К. В.

КИНЕТИКА ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ БЕМИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Валеев Д.В.

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

Главной примесью при получении глинозема по солянокислотной технологии является железо, которое вместе с алюминием переходит в раствор в процессе кислотного выщелачивания [1]. Самым перспективным способом для выделения железа в отдельный материальный поток по сравнению с магнитной сепарацией, электрохимическим осаждением, высаливанием и бактериальным выщелачиванием является предварительная обработка боксита слабо концентрированным раствором соляной кислоты. Этот подход позволяет перевести в раствор ~99% железа и получить солянокислые растворы, которые можно использовать для получения пигментного оксида железа (III) [2, 3].

В работе было изучено влияние температуры, концентрации соляной кислоты, соотношения твердого к жидкому, крупности исходного боксита и продолжительности процесса выщелачивания на степень извлечения железа и алюминия в раствор.

Обработка полученных экспериментальных данных с применением уравнения сжимающегося объема, позволила определить, что процесс обезжелезивания протекает в кинетической области ($E_a = 113,81$ кДж/моль, $n = 1,53$) и может быть описан уравнением: $W(T,C) = 1.74 \times C(\text{HCl})^{1.53} \times \exp(-131.83/RT)$.

Физико-химическое моделирование процесса обезжелезивания проводили с помощью программного комплекса «Селектор». Определена растворимость минералов железа (сидерита, магнетита, гетита и гематита) в хлоридных растворах при 25 °С. Установлено распределение форм железа в солянокислом растворе в зависимости концентрации железа при 25 °С. Моделирование процесса выпарки железосодержащих растворов показало, что процесс идет в 2 стадии с образованием промежуточной формы оксихлорида железа с дальнейшим его разложением и образованием гематита.

Проведенные исследования показали возможность удаления >99% железа из алюмосодержащего сырья с помощью выщелачивания соляной кислотой. При этом удалось минимизировать потери алюминия при растворении минерала гиббсита.

Автор выражает глубокую благодарность д.т.н. Садыхову Г.Б. и всем сотрудникам лаборатории №1 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ № IV.5.6 РАН в 2017 году.

Список литературы:

1. Bazin, C. Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay / C. Bazin, K. El-Ouassiti, V. Ouellet // Hydrometallurgy. – 2009. – V. 88 (1-4). – P. 196-201.
2. Reddy, B.R. Kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid / B.R. Reddy, S.K. Mishra, G.N. Banerjee // Hydrometallurgy. – 1999. – V. 51 – P. 131-138.
3. Хабаши, Ф. Химическое обогащение ильменита / Ф. Хабаши // «Цветные металлы–2011»: матер. конф. – Красноярск, 2011. – С. 288–297.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ТРИАЛКИЛАМИНА МАКРОПОРИСТЫМ НОСИТЕЛЕМ Веселова О.А.

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Российская Федерация, olgaveselova36@gmail.com*

В гидрометаллургии редких металлов для извлечения и концентрирования элементов сорбционным методом используют не только ионообменные смолы, но и материалы, по свойствам занимающие промежуточное положение между комплексообразующими сорбентами и экстрагентами – импрегнаты [1–3]. Их получают методом адсорбции экстрагента пористым носителем. В качестве пористой матрицы используют полимерные носители, иониты, активированные угли, силикагель и другие синтетические и природные материалы.

Цель работы – исследование кинетических характеристик адсорбции триалкиламина (ТАА) на поверхности макропористого носителя.

В качестве экстрагента использовали третичный амин нормального строения – технический триалкиламин R_3N , где $R = C_nH_{(2n-2)+1}$, $n = 8–10$, свойства которого соответствуют заявленным в ТУ 2413-003-48590531-2009. Для приготовления раствора ТАА применяли ацетон марки «хч».

В качестве полимерного носителя использован макропористый сферически гранулированный слабокислотный катионит на акрил-дивинилбензольной основе, содержащий карбоксильные группы (ТУ 2227-019-72285630-2009). Размер его гранул составлял $(0,63 \div 1,6)$ мкм.

Кинетику адсорбции ТАА полимерным носителем изучали методом ограниченного объема раствора [4].

При изучении влияния температуры на процесс адсорбции экстрагента на поверхности носителя навески носителя контактировали с ТАА в термостатированной ячейке при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (погрешность определения – $\pm 0,1\text{ }^{\circ}$).

Оценку скорости пропитывания проводили по изменению во времени сорбционной емкости получаемого импрегната по металлу. В качестве металла был выбран рений, поскольку триалкиламин широко используется для его извлечения [3]. Сорбцию рения образцами импрегната осуществляли в статических условиях из сернокислых растворов (рН 2). После контакта проводили разделение фаз и фильтрацию жидкой фазы через фильтр «белая лента». Полученный раствор анализировали на содержание рения фотометрическим методом, используя концентрационный фотоэлектрический фотометр КФК-03-01 (ЭОМЗ, Россия). Сорбционную емкость импрегната рассчитывали по балансовому соотношению.

Интегральные кинетические кривые адсорбции триалкиламина макропористым носителем отличает характерная выпуклая форма. Для обработки этих кривых использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка, а также уравнение Еловича.

Эффективные коэффициенты диффузии, имеющие порядок $10^{-12}\text{ м}^2/\text{с}$, были рассчитаны с применением времени полуадсорбции [4].

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Трошкиной Ирине Дмитриевне.

Работа проведена при частичном финансировании Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEFI58015X0004).

Библиография:

1. Warshawsky A. Extraction with solvent-impregnated resins // Ion Exchange and Solvent Extraction. 1981. Vol. 8, pt 3. P. 229–310.

2. Warshawsky A., Cortina J.L. Solvent impregnated resins: Performance and environmental applications in metal extraction // Proc. Of the Intern. Solvent extract. conf.: ISEC, 2002. Johannesburg, 2002. P. 493–499.

3. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. – М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. – 329 с.

Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград: Химия, 1979. – 336 с.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ MnO_2 В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНДИОВОЙ КИСЛОТЫ

Годунов Е.Б.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук Россия, Московский политехнический университет, gen225@mail.ru

Для разработки новых гидрохимических методов извлечения марганца, необходимо исследовать кинетические процессы растворения оксида марганца (IV), входящего в состав минералов, в сернокислых средах с добавками восстановителей (на примере этандиовой кислоты — $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$).

В связи с этим актуальным является поиск реагентов и определение кинетических параметров процессов растворения MnO_2 .

Цель экспериментального исследования состояла в изучении влияния добавок восстановителя (на примере этандиовой кислоты) на скорость процесса взаимодействия оксида марганца (IV) с сернокислыми растворами.

В качестве реагентов, использованы: серная кислота (широко используемая в гидрометаллургии), этандиовая кислота (в качестве восстановителя) и MnO_2 полученный путем прокаливании $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе при 673 К по методике [1]. Данная работа выполнена кинетическими методами.

Для построения кинетических моделей, отражающих влияние концентрации кислоты (C , н.), частоты вращения магнитной мешалки (ω , мин^{-1}), температуры (T , К) на величину скорости процесса растворения (W , мин^{-1}) использовали ортогональное факторное планирование эксперимента: в качестве функции отклика принимали $\ln W$, в качестве влияющих факторов — $\ln C$, $1/T$.

$$\alpha = \alpha_\infty (1 - \exp(-W\tau)), \quad (1)$$

где α — доля растворенного оксида, доли от ед.; α_∞ — равновесная доля ионов Mn^{2+} в растворе при максимальном растворении оксида; τ — время растворения навески оксида, мин.

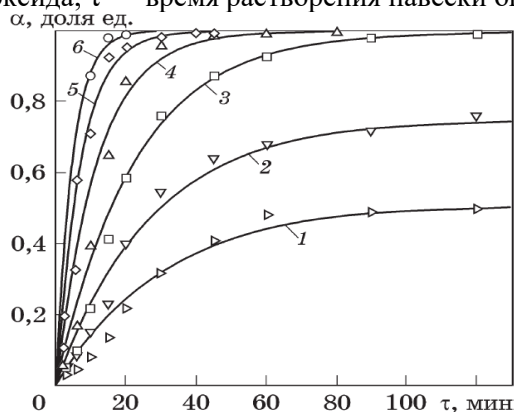


Рис. 1. Зависимость доли растворенного оксида марганца (IV) (α) от времени (τ) в H_2SO_4 (353 К, pH 1.5, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2$ н.) и $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$: 0.01 (1), 0.015 (2), 0.02 (3), 0.04 (4), 0.06 (5), 0.08 (6) н.

Точки — экспериментальные данные, линии — графическое изображение уравнения (1).

Полученные кинетические данные представлены на рис. 1 в координатах доля растворенного оксида (α , доля ед.) — время (τ , мин.), где $\alpha = D/D_\infty$ (D_τ и D_∞ — оптическая плотность раствора (спектрофотометрическим методом [2] с использованием формальдоксима) фильтрата пробы в момент времени τ и при полном растворении навески оксида — τ_∞) для обработки в пакете MathCad 11.0 и расчета скорости процесса (W , мин^{-1}) по уравнению [3]:

Из данных рис. 1 видно, что с увеличением концентрации $C_2H_2O_4$ в сернокислых растворах наблюдается более полное растворение MnO_2 и как следствие происходит увеличение скорости процесса растворения изучаемого оксида.

В результате обработки экспериментальных данных в координатах зависимости логарифма скорости перехода ионов марганца в раствор от концентрации добавки $C_2H_2O_4$ (рис. 2) получено следующее значение кинетического параметра: эффективный порядок реакции $n \approx 0.7$.

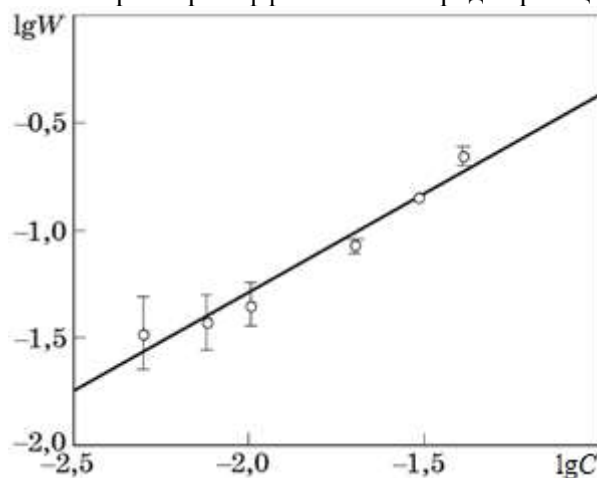


Рис. 2. Зависимость удельной скорости перехода ионов марганца в раствор (W , мин^{-1}) от концентрации этандиовой кислоты (C , н.) при 353 К и $C(H_2SO_4) = 0.2$ н.

Полученные кинетические данные изученного процесса растворения позволили предложить кинетическую модель процесса:

$$\lg W = 0.56 + 0.7 \cdot \lg C(C_2H_2O_4). \quad (2)$$

С целью оценить характер кинетических или диффузионных затруднений, возникающих в процессе растворения MnO_2 , исследования проводили в температурном интервале от 293 К до 353 К. При более высоких температурах проводить исследования не целесообразно, так как при 373—403 К этандиовая кислота разлагается самопроизвольно. Расчет энергии активации проводили по уравнению Аррениуса в логарифмической форме (3):

$$\ln W = \ln W^0 - (E_a / RT), \quad (3)$$

где W^0 — константа скорости реакции, мин^{-1} ; E_a — эффективная энергия активации, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; R — универсальная газовая постоянная, равная $8.314 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; T — температура, К.

Рассчитанное значение энергии активации составляет $E_a = 80 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ из тангенса угла наклона прямой в координатах $\ln W$ — $1/T$. Полученное значение E_a связано с протеканием гетерогенных процессов, лимитирующая стадия которых лежит в кинетической области процесса.

Из экспериментальных данных, проведенных нами следует, что эмпирическое уравнение зависимости скорости процесса растворения оксидов марганца от концентрации щавелевой кислоты, рН [4], эффективной энергии активации описывается уравнением (4):

$$W = W^0 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1 [HC_2O_4^-] + K_2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

где $[H^+]$ и $[C_2HO_4^-]$ — концентрации ионов, н.; K_1 , K_2 — величины, обратные константам равновесия при адсорбции ионов H^+ и анионов $C_2HO_4^-$ на поверхности MnO_2 ($K_1 = 0.02$, $K_2 = 0.003$) [4].

Предложенная кинетическая модель позволяет прогнозировать временные режимы скорости процесса растворения оксида марганца (IV) от концентрации этандиовой кислоты (в качестве восстановителя) и может служить основой для разработки эффективных химико-технологических процессов переработки оксидно-марганцевой руды.

Выражаю благодарность своим научным руководителям — чл.-кор. РАН, д-ру хим. наук Изотову А.Д. (ИОНХ РАН) и проф., д-ру хим. наук Горичеву И.Г. (Московский Политех) за поддержку при выполнении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Список литературы:

1. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 5 : Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэр. М. : Мир, 1985. 360 с.
2. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак ; Пер. с польск. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.

3. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М. : Мир, 1972. 554 с.

4. Годунов Е.Б. Исследование методом потенциометрического титрования кислотно-основных свойств синтезированных оксидов марганца / XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» : Сб. материалов. Москва, 18-21 октября 2016 г. М. : ИМЕТ РАН, 2016. С. 90-91.

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЛОКАЛЬНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ НА МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ

Голубина Е.Н.

*Новомосковский институт, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», Россия, Elena-Golubina@mail.ru, nphk@mail.ru*

Экстракция широко применяется в технологии редкоземельных элементов (РЗЭ) для выделения, разделения и очистки от примесей. Обычно жидкостную экстракцию проводят в эмульсионном режиме, используя мешалки или пульсаторы. Недостаток такого режима состоит в усложнении аппаратного оформления, повышенном расходе энергии, затрачиваемой на перемешивание объемов фаз и диспергирование одной из них, возможности образования стойких эмульсий, уносе экстрагента, ограниченной производительности. Известно, что при экстракции РЗЭ основное сопротивление процессу сосредоточено в переходном слое экстракционной системы. Поэтому перспективным представляется проведение экстракции РЗЭ в доэмульсионном режиме при локальном воздействии в переходном слое системы.

Цель работы – установление влияния локальных колебаний в переходном слое на скорость экстракции РЗЭ в системе с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой.

Объектом исследования являлась гетерогенная система: водный раствор хлорида РЗЭ (Pr(III), Nd(III), Er(III), Ho(III), Yb(III)) – раствор Д2ЭГФК в толуоле, гептане или тетрахлорметане.

Экспериментальная установка представляла собой ячейку цилиндрической формы с четырьмя штуцерами, замкнутым контуром водной фазы и замкнутым контуром органической фазы. Жидкости перекачивали насосами. Эксперименты по влиянию механических колебаний проводили на той же установке. До начала опыта на межфазную поверхность воздух / жидкость с более высокой плотностью, движущейся по замкнутому контуру, устанавливали виброэлемент, приводимый в движение вибратором, питаемым от генератора низкочастотных сигналов синусоидальной формы. Вибратор представлял собой высокочастотную электродинамическую головку с жестко закрепленным в центре диффузора стержнем из нержавеющей стали, завершающийся вибрирующим элементом, изготовленным из фторопласта, в виде треугольной призмы, обращенной ребром к межфазной поверхности. Затем приливали несмешивающуюся жидкость с меньшей плотностью и приводили ее в движение. Через заданное время опыт прекращали, фазы разделяли и фотоколориметрически определяли содержание РЗЭ в водной, и через стадию реэкстракции, в органической фазах. Для оценки влияния механических колебаний на скорость экстракции использовали коэффициент ускорения экстракции, определяемый соотношением концентраций РЗЭ в органической фазе при наложении колебаний и их отсутствии в опытах при одном и том же времени.

Наличие максимума на зависимости коэффициента ускорения экстракции от приложенной частоты указывает на существование резонансной частоты, на которой коэффициент ускорения экстракции принимает значение порядка 2.

В общем случае эффект интенсификации, определяемый коэффициентом ускорения экстракции, зависит от природы РЗЭ и разбавителя, скоростей движения фаз, начальных концентраций РЗЭ и Д2ЭГФК, амплитуды колебаний.

Увеличение скорости движения органической фазы (при неизменной скорости движения водной фазы) приводит к снижению эффекта интенсификации. Это связано с частичным уносом межфазных образований в органическую фазу. Кроме того, вынужденное движение жидкостей с разными скоростями создает дополнительное волнообразование в переходной области экстракционной системы и поскольку оно по частоте и фазе может не совпадать с генерируемым локальным колебательным воздействием в переходном слое, то способно ослабить его влияние.

Увеличение скорости движения водной фазы, также влияет на величину коэффициента ускорения экстракции. Однако эффект интенсификации менее выражен. При экстракции РЗЭ иттриевой подгруппы коэффициент ускорения экстракции выше, чем для РЗЭ цериевой подгруппы.

Увеличение амплитуды колебаний виброэлемента повышает проникновение турбулентности к межфазной границе экстракционной системы и приводит к увеличению коэффициента экстракции.

Таким образом, метод локального колебательного воздействия может быть полезен при разработке энергосберегающих технологий, включающих жидкостную экстракцию.

Автор выражает благодарность Кизим Н.Ф. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ

Гончаров К.В.

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

Около 10% производимого в мире ванадия используется в химической, авиакосмической и атомной промышленности, что зачастую требует применения чистых марок пентаоксида ванадия с содержанием V_2O_5 более 99,5%. Новые области применения ванадия, такие как аккумуляторные батареи, устройства для хранения водорода и др., в скором времени могут привести к снижению его доли в черной металлургии, где он используется для производства феррованадия и других сплавов. При этом ожидается увеличение спроса на чистые марки V_2O_5 примерно на 20 тыс. тонн/год в том числе за счет развития атомной промышленности.

Товарный пентаоксид ванадия зарубежных компаний, полученный по содовой технологии с последующим осаждением поливанадатом аммония содержит 98-98,5% V_2O_5 . В нашей стране производство ванадиевой продукции осуществляется только на ОАО «Ванадий-Тула» по известково-сернокислотной технологии с получением технического пентаоксида ванадия с содержанием V_2O_5 90-94%.

Учитывая актуальность проблемы в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН проведены научные исследования для разработки нового процесса получения чистого V_2O_5 при переработке по известково-сернокислотной технологии конвертерных ванадиевых шлаков, а также полученных нами титанованадиевых шлаков. Особенностью данного процесса является предварительная очистка кислых ванадатных растворов после выщелачивания обожженного шлака от примесных компонентов с использованием в качестве осадителя карбоната аммония – $(NH_4)_2CO_3$. Добавка карбоната аммония позволяет не только связать ванадий в виде ванадатов аммония, но и выделить марганец и кальций в осадок в виде карбонатов.

Исследования проводились на ванадатных растворах, полученных при выщелачивании обожженного в производственных условиях ОАО «Ванадий-Тула» ванадиевого шлака с добавками известняка.

На основе проведенных исследований, в частности изучения влияния температуры, исходной концентрации V_2O_5 в растворе, продолжительности на степень осаждения марганца и потери ванадия, соотношения Т:Ж, определены оптимальные параметры процесса очистки ванадатного раствора. Описан химизм процесса взаимодействия раствора карбоната аммония с ванадатами кальция и марганца в сернокислотной среде. Результаты исследований показали, что предварительная химическая очистка ванадатных растворов от примесей позволяет получить продукт, содержащий до 99,7% V_2O_5 . По содержанию примесей полученный продукт не уступает чистому пентаоксиду ванадия из США, и лучше, чем марка ВНО-0 (ГОСТ: ТУ – 48-4-429-82). Он успешно может быть использован для производства различных высококачественных сплавов, в частности сплавов титана, в химической и других областях промышленности.

При очистке ванадатных растворов выделенный твердый остаток состоит в основном из карбонатов марганца и кальция (65-70% и 10-15% соответственно) и оксида железа (15-20%). В нем содержатся 4-5% остаточного V_2O_5 и в небольших количествах оксиды кремния, титана, хрома, алюминия и магния. Его можно использовать в качестве ванадийсодержащих добавок при обжиге ванадиевых шлаков в производстве V_2O_5 . Он также может быть использован для производства ферромарганца или других марганецсодержащих материалов.

Можно полагать, что доработка разработанного процесса и применение его в промышленных условиях позволит получить чистые марки пентаоксида ванадия для цветной металлургии, химической и других областей промышленности. Данный процесс возможно внедрить в

действующий технологический цикл производства пентаоксида ванадия по известково-сернокислотной технологии в виде дополнительной ветки, что может сделать эту технологию более эффективной и позволит производить пентаоксид ванадия высокой чистоты в тех количествах и того качества, которые требуются заказчику.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией №1, д.т.н. Садыхову Г. Б., а также Гончаренко Т. В., Олюниной Т. В., Анисоняну К. Г. и Копьеву Д. Ю. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №26 16-3301124\16.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ПЫЛИ ПЛАВКИ МЕДИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Грудинский П.И.

*Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
e-mail: GruPaul@yandex.ru*

При пирометаллургической переработке концентратов медных руд образуются до 50 кг пыли на тонну выпускаемой черновой меди, которая накапливается в отвалах. Такие пыли имеют высокое содержание свинца, цинка, олова и меди, что делает их хранение вредным для окружающей среды. Для извлечения ценных компонентов необходима комплексная технология переработки пылей плавки меди, которая позволит расширить ресурсную базу цветной металлургии и улучшить экологическую обстановку в местах их хранения.

Расчёты показали, что на первом этапе переработки этой пыли целесообразно провести отделение свинца пирометаллургическим методом. При этом трудности связаны с тем, что свинец содержится в пыли, в основном, в сульфатной форме, превращающейся в плохо возгоняемые фазы в условиях широко используемого в цветной металлургии вельц-процесса. Следовательно, необходим перевод свинца из сульфатной формы в легко возгоняемую сульфидную.

В настоящей работе с помощью термодинамических расчётов и экспериментов на лабораторной печи был исследован процесс пирометаллургического дистилляционного разделения ценных компонентов пыли плавки меди с первичным извлечением свинца в возгоны. Было изучено влияние температуры, вида и количества различных добавок на степень извлечения свинца, цинка, олова, мышьяка и сурьмы из пыли плавки меди.

Полученные расчётные и экспериментальные данные позволяют сделать заключение, что дистилляционное отделение свинца из пыли плавки меди возможно в температурном интервале 1000-1100°C в присутствии сульфидизирующих технологических добавок. Реализация метода позволит использовать полученные возгоны для извлечения свинца, а огарок – для извлечения цинка и получения промежуточного товарного продукта, содержащего медь и олово, годного для дальнейшего разделения и использования в соответствующих производствах.

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

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ РУДЫ ТОМТОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДО И ПОСЛЕ ЕЕ ОБРАБОТКИ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Зиновеев Д.В

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

Современная высокотехнологичная промышленность все больше нуждается в редкоземельных металлах. Потребление РЗМ растет в развитых странах на 8-10% в год, а в некоторых высокотехнологичных отраслях на 30%. РЗМ применяют в различных отраслях промышленности: в приборостроении, радиоэлектронике, металлургии, химической и авиакосмической отраслях.

Основными мировыми производителями РЗМ являются Китай и Бразилия, которые в совокупности производят более 90% этих металлов.

В России еще в 1959 году было открыто уникальное Томторское месторождение РЗМ на северо-западе Республики Саха (Якутия). Исследования руды показали наличие в ней высоких концентраций редких элементов, что позволяет использовать ее для получения РЗМ, феррониобия, иттрия, скандия, а также алюмофосфатов и другой высоколиквидной продукции. Сложный химико-минералогический состав руд Томторского месторождения не позволяет использовать для их переработки известные технологии.

ИМЕТ РАН совместно с ОИВТ РАН разрабатывает новую технологию комплексной переработки руд Томторского месторождения включающую пиро- и гидрометаллургический переделы. В работе исследовали химический состав руды Томторского месторождения до и после её обработки азотной кислотой (с целью предварительной дефосфорации) и распределение элементов между металлом и шлаком в результате восстановительной плавки проб руды.

Выражаю благодарность зав. лаб. №3 ИМЕТ РАН, к.т.н. Дюбанову В.Г. за помощь, при выполнении данной работы.

ПРИМЕНЕНИЕ БОРА В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Кель И.Н.

Россия, ИМет УрО РАН, dunnington@mail.ru

Бор является уникальным микролегирующим элементом, воздействующим на свойства стали в супермалых концентрациях (сотых и тысячных долях процента), его применение обусловлено положительным влиянием на многие свойства получаемой стали, охватом широкого спектра её сортов, а также большей экономической выгодой по сравнению с традиционными легирующими элементами. Однако распространению производства сталей, легированных бором, сопутствуют сложности, связанные с его усвоением сталью, производством борсодержащих ферросплавов, получением заданных концентраций бора и других компонентов в обрабатываемом металле.

В последние годы появилось значительное количество работ, связанных с применением бора в различных переделах черной металлургии. В них большое внимание уделено свойствам металла, микролегированного бором, и его микроструктуре.

Границы содержания бора в стали находятся в диапазоне от 0,0005 до 0,01%, но большинство авторов считает оптимальной концентрацией 0,001-0,003% В, которая оказывает позитивное влияние на свойства стали [1].

Значительное влияние бор оказывает на повышение перлитной прокаливаемости, обеспечивающей рост прочности стали без снижения пластичности. Имеются данные об улучшении прочности при введении 0,001-0,003% бора в низколегированную сталь из-за сегрегации бора к границам зерен аустенита, задерживающей образование центров кристаллизации; отмечается улучшение эксплуатационных свойств для углеродистой стали, а для конструкционной стали - повышение обрабатываемости, усталостной прочности и свариваемости [2,3]

Использование бора в черной металлургии возможно как в элементарном состоянии, так и в виде оксидов. Добавка борного ангидрида снижает вязкость шлака, это связано с деполимеризацией кремнекислородного каркаса. При замене разжижителя MgO на борсодержащий материал в доменном процессе снижаются вязкость и температура плавления шлака, позволяя получать низкремнистые передельные чугуны. Имеются данные об использовании борсодержащих железорудных агломератов и окатышей в доменной печи. При присадке 1,3% борсодержащего агломерата в шихту наблюдалось снижения потерь чугуна со шлаком в 4,7 раза. Дальнейшее увеличение доли агломерата до 3% привело к уменьшению расхода кокса (~6 кг/т чугуна) и улучшению коэффициента распределения серы. При использовании окатышей отмечен рост выхода кондиционного чугуна (с 64,9 до 85,1), за счет увеличения коэффициента газопроницаемости. При наличии в шлаке 0,11-0,12% В₂О₃ снижается содержание серы в чугуне [4].

Бор вводят в обрабатываемый расплав в основном в виде борсодержащих ферросплавов. Наиболее применяемым ферросплавом является ферробор с содержанием бора 6-20%. С целью предотвращения взаимодействия бора в жидкой стали с кислородом и азотом предложено иметь во всех борсодержащих ферросплавах химически активные элементы (Si, Ti, Al и др). Кроме того, из-за малого количества вводимого в сталь бора (0,001-0,0003%) в ферросплаве должно содержаться 0,5-

2% В, что позволяет увеличить массу присаживаемого сплава, позитивно влияя на степень усвоения бора.

Имеются данные о новом способе получения ферросиликобора методом смешения, при котором степень восстановления бора составляла около 50%. Отмечается, что данная технология является самой дешевой, затраты требуются только на получение ферросилиция и борсодержащий материал. Полученный ферросиликобор содержит, %: бора 0,5-3; кремния 41-68; алюминия 1-2,5; марганца 0,2-0,4; бария 0,1-5%; остальное железо [5]. Имеются данные о получении и использовании комплексного сплава, содержащего бор, марганец и кремний. Его применение позволяет улучшить степень перехода бора в металл в 1,6 раза, стабилизировать шлак и снизить потери марганца. Так же было отмечено, что предел прочности и текучести сталей, обработанных таким сплавом, выше чем в сталях, обработанных ферробором. [6]

Основными способами присадки борсодержащих ферросплавов в жидкую сталь являются введение в виде кусковых ферросплавов и порошковой проволоки. Из-за высокой активности бора легирование стали обычно производят вводом ферробора в ковш [7,8], при этом рекомендуют проводить присадку титана с предотвращения образования нитридов бора. Основной трудностью является обеспечение высокой точности контроля остаточного титана, который негативно влияет на вязкие и пластические свойства стали. Сравнение способов ввода ферробора в сталь приведено в [9], для этого проведены эксперименты с использованием кускового ферросплава и порошка ферробора в составе проволоки. Согласно полученным данным усвоение бора методом ввода проволоки с порошком составляет 84-86%, в то время как, при вводе кусковым материалом 73-75%. Автор связывает потери бора с взаимодействием кускового материала и шлака. Имеются результаты воздействия B_2O_3 на свойства оксидной системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$ [10]. Помимо улучшения степени десульфурации и разжижения шлака замена плавикового шпата на борсодержащий материал способствует переходу бора из оксида в металл. Предложена новая технология прямого легирования стали бором из шлака путем ввода колеманита (39-41% B_2O_3) на установке печь-ковш, что приводит к более низким значениями содержания серы в металле (0,005-0,012%) при 0,001-0,012% бора.

Таким образом, проведенный аналитический обзор показал, что бор применяется в широкой сфере различных областей черной металлургии благодаря тому, что он оказывает положительное влияние на технологию получения и качество металлургической продукции при низких капиталовложениях. Следует углублять и расширять физико-химические и технологические изыскания по влиянию бора и его соединений на металлургические процессы.

Список литературы

1. Исследование влияния температурно-временного фактора на угар борсодержащей стали 20Г2Р / К. С. Слажнева, М. В. Темлянецв, Н. В. Темлянецв [и др.] // Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве : сборник докладов IV Всероссийской научно-практической конференции, (г. Екатеринбург, 26-27 марта 2015 г.). — Екатеринбург. 2015. — С. 152 -154.
2. Лякишев Н.П. Борсодержащие стали и сплавы / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо – М.: Металлургия. -1986. -192 с.
3. Гольдштейн Я.Е., Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. / Я.Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин – М.: Металлургия. - 1986. – 272 с.
4. Акбердин А.А. Избранные труды / А.А. Акбердин. – Экожан. - 2008. - 754 с.
5. Жучков В.И. Микролегирование стали бором с использованием новых комплексных борсодержащих ферросплавов // В.И. Жучков, О.В. Заякин, Е.Н. Селиванов и др. // Черная металлургия. - 2013. - № 10. - С. 41-43.
6. Жучков В.И. Исследование и совершенствование процесса получения комплексных борсодержащих ферросплавов / В.И. Жучков, А.В. Сычев, А.А. Акбердин, Е.А. Трофимов, В.А. Салина, А.А. Бабенко // Металлы. - №4. - 2015. – С. 191-196.
7. Бигеев А.М. Металлургия стали / А.М. Бигеев, В.А. Бигеев - Магнитогорск: МГТУ. - 2000. - 544 с.
8. Потапов А.И. Исследование процессов микролегирования стали бором с целью совершенствования технологии производства борсодержащей стали: дис. канд. техн наук. Москва, 2013 – 116с.
9. Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в стал вне печи / В.А. Голубцов - Челябинск. -2006. - 421 с.
10. Бабенко А.А. Исследование и разработка комплексной технологии производства низкоуглеродистой борсодержащей стали с низким содержанием серы / А.А. Бабенко, В.И. Жучков,

Л.А. Смирнов, А.В. Сычев, А.А. Акбердин, А.С. Ким, М.Ф. Витушенко, А.А. Добромиллов // Сталь. - 2015. - № 11. - С. 48-50.

Выражение благодарности

Научному руководителю - д.т.н., проф. Жучкову В.И.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда «Разработка научных основ процессов многофункционального воздействия на свойства металла и шлака борсодержащими материалами для создания инновационной технологии получения высококачественной стали» (проект №16-19-10435).

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАГНИЯ И ПАРАМЕТРОВ РАЗЛИВКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧУГУНОВ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

Видал Д.Ф.

Бразилия. Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Campos, RJ

<vidaltst@hotmail.com>

В данной работе представлены результаты исследования структуры, механических свойств и характеристик графитных составляющих в двух чугунах с шаровидным графитом (ЧШГ), модифицированных магнием, в зависимости от содержания модификатора (Mg), времени выдержки после обработки (до 45 мин.) и температуры жидкой ванны когда сплавы отливали в песчаные изложницы.

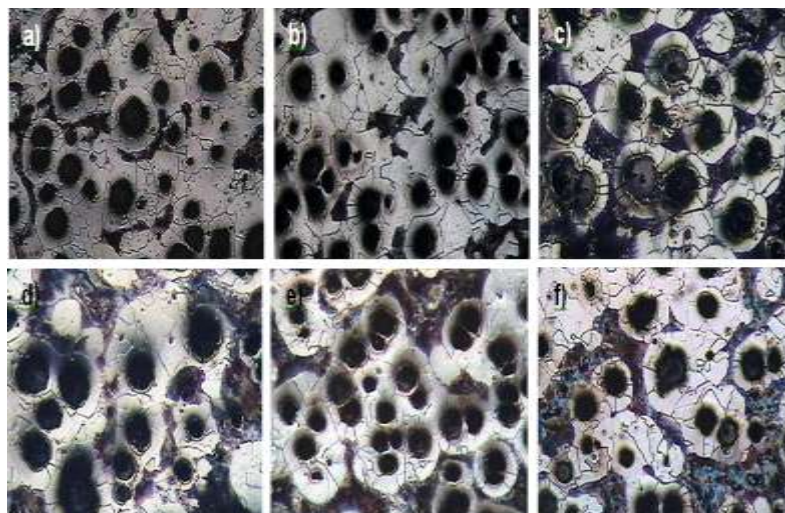
Исследованные ЧШГ были произведены на заводе Saint-Gobain Canalização, Barra Mansa, Штат Рио де Жанейро, используя способ ввода модификатора в сплав «под колоколом» (Фиг.1). В два ковша с жидким исходным чугуном, весом 4470 кг каждый, помимо Fe-75% Si, был добавлен магний в количестве 8,8 кг (в ковш 1) и 11,10 кг (в ковш 2), что составило, от общего веса, 0,195%Mg, для ЧШГ-1, и 0,262%Mg, для ЧШГ-2, в процессе модификации. Из каждого ковша, начиная с 10 минут после начала модификационной обработки (T1), и далее через каждые 5 минут (до T8, 45 минут) были отлиты 8 экспериментальных слитков, отличающихся по времени получения и температуре жидкого металла (ЖМ) в момент отливки. Химический состав каждого слитка был определен с помощью приборов OES-II (определение содержания Si, Mn, Mg, P и S) и LECO-CS200 (анализ углерода). Из каждого слитка впоследствии были вырезаны и выточены образцы для механических испытаний и структурного анализа. Механические испытания на растяжение были проведены на универсальной машине INSTRON 5582. Значения микротвердости структурных составляющих было определено на приборе Shimadzu HNV, при нагрузке индентора 25 г и времени испытания 10s. Структурный анализ был проведен с помощью оптической микроскопии (Неофот-32 и Олимпус) и электронной оптической микроскопии и микроанализа (SUPERSCAN/SS500-50 Shimadzu). Фазовый анализ был осуществлен с помощью дифрактометра 7000 Shimadzu, используя Cu-K α излучение.

Химический состав ЧШГ-1 и ЧШГ-2 изменялся в результате модификационной обработки и последующей выдержке в жидком состоянии. Для ЧШГ-1, введение в жидкий чугун 8,8 кг магния (0,195%вес.%Mg) привело к уменьшению содержания серы на 60%, в то время как в ЧШГ-2, при введении 11,1 кг магния (0,262%вес.%Mg), уменьшение серы достигло 75%. Низкое содержание серы способствует формированию графитовых зерен правильной сферической формы [1-4], что подтвердилось в данной работе. Кроме того, пары магния, проходя через жидкий металл, формирует «свободный объем», в виде пузырьков, необходимый для роста графитной фазы.

Структурный анализ слитков ЧШГ-1 и ЧШГ-2, полученных в начале разливки (T1), выявил присутствие шаровидного графита и мелких графитных зародышей на ферритно-перлитной матрице (Фиг.2). С увеличением времени выдержки в жидком состоянии выявлена тенденция к росту и коагуляции всех графитных составляющих, особенно мелких зерен, что в конце разливки приводит к некоторой потере сферичности крупных и мелких графитных составляющих (Фиг.3). Исследования выявили графитные включения типа IV, V и VI, согласно классификации по норме ISO 945-1:2008 (Фиг.4). Помимо формы, особое внимание было уделено размеру, распределению и объемной доле графитной фазы, помимо других структурных составляющих (феррит, перлит, свободный цементит).



Фиг.1 Техника ввода модификатора под колокольчиком



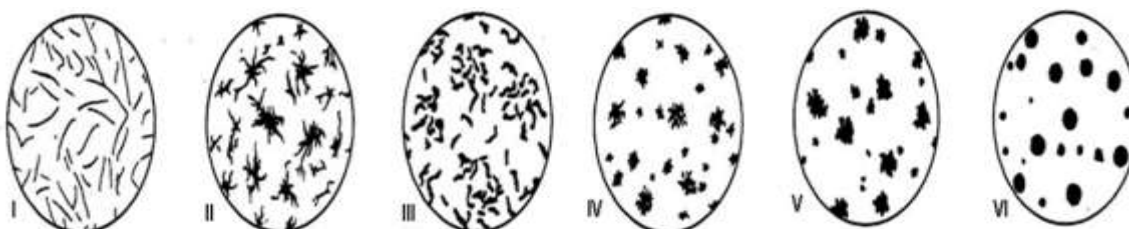
Фиг.2 Микроструктура ЧШГ-1 (a,b,c) и ЧШГ-2 (d,e,f) МО. 100х.

ЧШГ-1: a) (10min/1362°C), b) (25min/1285°C), c) (45min/1232°C).

ЧШГ-2: d) (10min/1315°C), e) (25min/1270°C), f) (45min/1231°C).



Фиг.3 Уменьшение сферичности графитовых включений в процессе их агломерации в жидком металле. Сплав ЧШГ-2 (35 мин./1246°C). МО. 100х.



Фиг.4 Классификация включений графита по их форме (Норма ISO 945-1:2008).

Таблица 1 – Степень влияния параметров ЧШГ на изменение механических свойств сплавов

Механические свойства	Степень влияния					
	Параметры					
	Степень сферичн. графитовых зерен	Уд. кол-во графитовых зерен	Объемная доля феррита	Объемная доля перлита	Время выдержки в ЖМ	Температура ЖМ
Предел прочности	Сильное	Сильное	Сильное	Сильное	Среднее	Среднее
Относительное удлинение	Сильное	Сильное	Сильное	Сильное	Сильное	Сильное
Предел упругости	Слабое	Слабое	Сильное	Сильное	Слабое	Слабое
Модуль упругости	Сильное	Слабое	Среднее	Среднее	Слабое	Слабое

Удельное количество графитных включений (зерен), их размер, форма и распределение сильно зависят от времени и температуры разливки и от содержания Mg, и влияют на механические свойства чугунов (Таб.1). Предел прочности сплавов ЧШГ-1 изменялся в пределах $526,24 \pm 43,69 \div 481,05 \pm 82,56$ МПа, выявляя тенденцию к уменьшению прочностных характеристик при большем времени выдержки в жидком состоянии и сопутствующем уменьшении температуры. Предел прочности сплавов ЧШГ-2 изменялся в меньших пределах: $503,1 \pm 49,5 \div 456,1 \pm 21,3$ МПа. Определено, что сплавы ЧШГ-2 при деформации были более пластичные, чем сплавы ЧШГ-1. Относительное удлинение (δ), определенное в первом слитке ЧШГ-2 как $22,5 \pm 8,6\%$ (10 мин), уменьшилось до $16,14 \pm 3,3\%$, к концу разливки (45 мин), в то время как в чугуне ЧШГ-1, с меньшим содержанием магния, величина δ менялась в пределах от $21,92 \pm 2,49\%$ (Т1, 10 мин) до $10,52 \pm 8,98\%$ (Т8, 45 мин), проявляя большую тенденцию к снижению.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю - Матлаховой Л.А., за инициативу и поддержку при проведении работы, коллективу Saint-Gobain Canalização, за полученный материал для исследования, а также CAPES и UENF - за финансовую поддержку научной работы. Литература

1.SANTOS, A. B. de S.; Branco, C. H. C. (1991) Metalurgia dos ferros fundidos cinzentos e nodulares. São Paulo. Instituto de Pesquisa Tecnológicas (IPT), 206 p.

2.DOUBLE, D. D., HELLAWELL, A. The nucleation and growth of graphite of cast iron. Acta Met. v.46, 1995.

3.FERNANDES JUNIOR, L. Produção de ferros fundidos cinzentos, nodular e aços em fornos de indução. Aspectos metalúrgicos. 1998.

4. BOCKUS, S., ZALDARYS, G. Production of ductile iron castings with different matrix structure. Materials Science (MEDŽIAGOTYRA). Vol. 16, No. 4. 2010.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ

Комолова О.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, o.a.komolova@gmail.com

Современные требования к качеству готовой металлургической продукции определяют необходимость точного попадания в узкий диапазон заданного химического состава для конкретных марок стали. При этом необходимо контролировать и управлять процессом производства стали на каждом из этапов, начиная от расчета шихты до момента получения готовой продукции. Хорошими инструментами для анализа сквозной технологии производства стали являются современные программные средства для динамического моделирования, включающие математические модели, учитывающие состав взаимодействующих фаз и тепловые режимы, отражающие динамические характеристики процессов плавления, растворения, перемешивания, рассчитывающие скорости взаимодействия между всеми компонентами шлаковой и металлической фаз, адекватно описывающие реакции процесса на управляющие воздействия. Применение компьютерных тренажеров, адекватно моделирующих процессы, происходящие при выплавке и внепечной обработки стали, позволяет рассчитать оптимальную технологию производства конкретной марки стали на компьютере без проведения серии дорогостоящих промышленных экспериментов, разрабатывать новые технологии производства стали, выявлять новые факторы, влияющие на качество продукции и методов управления процессом, проводить обучение. Существует большое количество самых разнообразных подходов к моделированию металлургического процесса, при создании данных математических моделей использовали законы сохранения массы и энергии, законы термодинамики необратимых процессов, тепло - и массообмена и т.д. Данные математические модели используют минимальное количество настроечных коэффициентов, что позволяет им адекватно работать в широком диапазоне изменения входной информации о процессе и управляющих воздействиях. Программный комплекс "Внепечная обработка" состоит из модулей, включающих подмодели, описывающие несколько зон взаимодействия: шлак – металл-газ, шлак – металл-футеровка, присадки – металл, присадки - шлак.

Модуль LF состоит из подмоделей:

взаимодействие компонентов системы шлак – металл

взаимодействие компонентов в металлическом расплаве

взаимодействие компонентов в шлаковом расплаве
усвоение присадок (шлакообразующих, легирующих, ферросплавов, проволоки и т.д.)
перемешивание

мгновенные материальные балансы зон взаимодействия и интегральные материальные балансы
мгновенные тепловые балансы зон взаимодействия и интегральные тепловые балансы

нагрев от электрической дуги

тепло физико - химических реакций

физическое тепло металла, шлака и всех присадок

потери тепла через футеровку, через излучение, на нагрев инертного газа и т.д.

Модуль VD основан на модуле LF (без дугового нагрева) с учетом дополнительных подмоделей:

взаимодействие компонентов в металле под вакуумом

взаимодействие компонентов на границе шлака – металла под вакуумом

дегазация расплава под вакуумом

расчет слоя вакуумирования и влияние аргона

Модуль RH состоит из модуля ковша RH и модуля вакуум-камеры RH

Модуль ковша RH состоит модуль LF (без дугового нагрева) с учетом дополнительных подмоделей:

расчет скорости рециркуляции из вакуум-камеры

расчет теплового и массового баланса в ковше

расчет состава металла и шлака в ковше

модуль вакуум-камеры RH состоит из модуля VD и дополнительных подмоделей:

скорость поступления металла в вакуум-камеру

продувка кислородом, инертным газом с CaO - CaF₂ flux

расчет теплового и массового баланса в ковше

расчет состава металла и шлака в ковше

ПОЛУЧЕНИЕ АНОСОВИТОВОГО ПРОДУКТА ИЗ ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА СЕРНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ

Копьёв Д.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, kopievd@yandex.ru

Диоксид титана находит широкое применение в лакокрасочной промышленности, производстве полимеров, керамики, и прочих отраслях. Он химически- и термостоек, не токсичен, имеет высокий показатель преломления, хорошо диспергируется и совместим с различными пленкообразователями [1]. В России единственным производителем пигментного диоксида титана (сернокислотным способом) является предприятие “Крымский титан” [2]. В 2015 и 2016 г. “Крымский титан” производил около 75 тыс.т диоксида титана, что на 25% меньше, чем в 2014г. (101 тыс.т) [3]. Причиной падения производства стали сложности с поставками сырья с Украины. Так с 2014 г. прямые поставки ильменитового концентрата с Иршанского горно-обогатительного комбината по железной дороге были прекращены. В настоящее время сырье импортируется через различные обходные пути, которые также могут быть перекрыты.

В связи с этим нами проводятся исследования по переработке лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения сернокислотным способом. Лейкоксеновый концентрат содержит около 50 % TiO₂, 40% SiO₂. Основной проблемой при переработке лейкоксенового концентрата сернокислотным способом является то, что диоксид титана присутствует в виде рутила, который не разлагается в серной кислоте в условиях, освоенных в пигментном производстве. Известно, что аносовит (Ti₃O₅) гораздо легче растворяется в серной кислоте чем рутил. С целью получения растворимого в серной кислоте аносовитового продукта нами был изучен процесс восстановительного обжига лейкоксенового концентрата с последующим сернокислотным выщелачиванием. Восстановительный обжиг проводился в течение 60 минут при температурах 1300-1450°C в присутствии от 0,6 до 7,5% углерода (сажи). Сернокислотное выщелачивание проводилось 89% кислотой при 200°C. Фазовый состав продуктов восстановительного обжига и сернокислотного выщелачивания контролировался методом рентгенофазового анализа.

Было установлено, что с увеличением температуры и количества восстановителя процесс восстановления рутила в зернах лейкоксена последовательно протекает с образованием «восстановленного рутила» (фаза, в которой сохраняется рутильная структура, но увеличивается количество вакансий кислорода), фаз Магнели, аносовита и оксикарбида титана. При этом восстановление зерен происходит с поверхности к центру зерен, что приводит к одновременному сосуществованию ряда фаз. Восстановленный рутил и фазы Магнели преобладают при недостатке восстановителя, т.е. присутствии менее 1% С. При выщелачивании восстановленных в таких условиях образцов растворяется около 20% (по массе). При повышении добавки С до 2,5% количество образующегося аносовита значительно увеличивается, особенно при повышении температуры до 1450°C. В результате выщелачивания в раствор переходит от 30% (для 1300°C) до 53 % (для 1450°C). Увеличение количества добавляемого С до 5% приводит к плавному увеличению количества аносовита для температур 1300-1400°C. При выщелачивании данных образцов в раствор переходит более 45%. При добавке восстановителя 7,5% отмечается образование в незначительном количестве оксикарбида титана при 1400-1450°C, а остальной фазовый состав практически не изменяется. Степень растворения восстановленных продуктов при выщелачивании также остается на прежнем уровне.

Проведенные исследования показали, что наиболее благоприятными условиями для получения аносовитовых продуктов растворимых в серной кислоте являются температуры 1400-1450°C при добавке 2,5-5% восстановителя. При этом в нерастворенных остатках данных продуктов содержится менее 3% TiO₂, а степень извлечения TiO₂ в раствор составляет более 95%.

Автор выражает благодарность акад. Леонтьеву Л.И., д.т.н. Садыхову Г.Б. за руководство и помощь в проведении работы, а также всему коллективу лаборатории №1 ИМЕТ РАН.

Литература

1.Ворожцов А.Б., Жуков А.С., Малиновская Т.Д., Сачков В.И. Синтез дисперсных металлооксидных материалов. Книга 2. Плазмохимический метод получения оксидов титана и циркония / отв. ред. Т.Д. Малиновская. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. – 168 с.

2.Тимофеев Н.В. Российский рынок диоксида титана для лкм: прошлое, настоящее и будущее // Лакокрасочные материалы и их применение, 2016, №7-8, с. 12-15.

3.Адамова Н.А. // Российский рынок диоксида титана: реалии и перспективы:// Вестник химической промышленности. 2016. № 5. URL: <http://vestkhimprom.ru/posts/rossijskij-rynok-dioksida-titana-realii-i-perspektivy>. (дата обращения 26.05.2017).

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПАВЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Потапов С. О.

Россия, Институт металлургии УрО РАН, semen_potapov@vk.ru

Основной базой производства первичного германия в России, в настоящее время, является участок германийсодержащего сырья (угля и алевролита) в составе Павловского бурогоугольного месторождения Приморского края [1]. Применяемая в советское время, для переработки сырья Новиковского месторождения (о. Сахалин), технология получения германия [2] предусматривала переработку угля методом слоевого сжигания с дальнейшей переработкой на германиевый концентрат пылей сжигания методом восстановительно-сульфидирующей электроплавки, а алевролита – восстановительной циклонной плавкой. В настоящее время такая схема для России не рентабельна.

Переработка угля Павловского месторождения методом слоевого сжигания в котельной на месте добычи, привела к потерям со шлаком около половины германия. Таким образом, шлак слоевого сжигания не является отходом, складывается и требует специальной доработки. Из-за низкого содержания углерода, низкой теплотворной способности и высокой зольности алевролит не может быть переработан слоевым сжиганием. По этой причине он также складывается и требует специальной технологии переработки. Изменения в составе и технических характеристиках сырья привели к исследованию его физико-химических свойств с целью разработки современной технологии, отвечающей современным технико-экономическим и экологическим требованиям.

Таблица 1 Средние технические характеристики сырья

Материал	Содержания на сухую массу, %										
	Ge	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C	S	Na ₂ O	K ₂ O	Fe _{ока}	Зола
Уголь 1	0,133	1,15	0,59	6,26	24,85	41,5	0,67	0,22	0,71	1,07	44,11
Уголь 2	0,114	0,78	0,39	7,84	34,20	34,9	0,92	0,26	1,18	1,75	51,52
Алеврит	0,008	0,81	0,71	23,35	50,00	9,27	0,32	0,16	0,49	1,37	72,14
Шлак	0,111	1,54	0,82	14,91	62,60	8,06	0,20	0,42	1,42	2,55	83,62

Параметр	Среднее	
	Уголь	Алеврит
Влажность (W ^в), %	42,00	28,00
Зольность (A ^з), %	28,10	44,00
Углерод (C ^у), %	19,44	17,90
Водород (H ^в), %	51,60	1,73
Кислород (O ^к), %	8,70	7,92
Азот (N ^н), %	0,18	0,23
Сера (S ^с _{ока}), %	0,30	0,22
Нижняя теплотворная способность (Q ^н _н), кДж/кг	9000	5100
Содержание Ge на сухую массу, г/т	310	360
Состав минеральной части на сухую массу, %		
SiO ₂	57,00	69,00
Al ₂ O ₃	23,00	22,20
Fe ₂ O ₃	5,50	2,20
CaO	8,00	2,70
MgO	2,20	2,10
TiO ₂	0,10	0,80
Na ₂ O + K ₂ O	1,70	0,90
SO ₃	1,20	0,14

Таблица 2 Химический состав образцов сырья текущего производства

Материал	Содержания на сухую массу, %										
	Ge	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C	S	Na ₂ O	K ₂ O	Fe _{ока}	Зола
Уголь 1	0,133	1,15	0,59	6,26	24,85	41,5	0,67	0,22	0,71	1,07	44,11
Уголь 2	0,114	0,78	0,39	7,84	34,20	34,9	0,92	0,26	1,18	1,75	51,52
Алеврит	0,008	0,81	0,71	23,35	50,00	9,27	0,32	0,16	0,49	1,37	72,14
Шлак	0,111	1,54	0,82	14,91	62,60	8,06	0,20	0,42	1,42	2,55	83,62

Материал	d ₉₀ , мм								H ₂ O _{ис}
	1,000	3,250	0,393	0,249	0,179	0,125	0,084	0,036	
Уголь 1	44,22	3,18	12,27	8,91	2,81	5,37	0,69	0,21	3,25
Уголь 2	27,48	2,06	15,55	13,92	5,25	10,63	2,20	0,93	3,18
Алеврит	38,18	2,42	14,11	9,52	2,84	5,70	1,12	1,04	2,06
Шлак	45,49	17,73	9,70	7,53	2,54	7,51	3,52	5,98	2,42

Таблица 3 Гранулометрический состав образцов сырья

Параметр	Среднее	
	Уголь	Алевролит
Влажность (W^p), %	42,00	28,00
Зольность (A^p), %	28,10	44,00
Углерод (C^p), %	19,44	17,90
Водород (H^p), %	51,60	1,73
Кислород (O^p), %	8,70	7,92
Азот (N^p), %	0,18	0,23
Сера (S^p_{tot}), %	0,30	0,22
Низшая теплотворная способность (Q^p_n), кДж/кг	9000	5100
Содержание Ge на сухую массу, г/г	310	360
Состав минеральной части на сухую массу, %		
SiO_2	57,00	69,00
Al_2O_3	23,00	22,20
Fe_2O_3	5,50	2,20
CaO	8,00	2,70
MgO	2,20	2,10
TiO_2	0,10	0,80
$Na_2O + K_2O$	1,70	0,90
SO_3	1,20	0,14

Изучение физико-химических свойств германийсодержащего сырья проводилось из проб, ранее отобранных геологической службой и сырья текущей добычи: два образца угля, по одному – алевролита и шлака слоевого сжигания. В статье приведены данные изучения химического состава стандартными аналитическими методами на спектрометрах «Z-8000» и «9 Optima 2100 DV», гранулометрического состава дробленых и измельченных образцов сырья на просеивающей машине «Lavib», влажности материалов и их насыпной массы стандартными методами.

Для оценки сырья в качестве энергетического были исследованы пробы, отобранные геологической службой, результаты исследований (табл. 1) подтвердили технические характеристики угля и алевролита в части среднего содержания германия в месторождении, заложенные в данные ТЭО кондиций и ГКЗ (1983 г.), но показали несколько худшие показатели по теплотворной способности и зольности. В частности, низшая теплотворная способность (Q_{PH}), оказалась ниже (9000 кДж/кг для угля и 5100 кДж/кг для алевролита) против соответственно 10070 и 6180 кДж/кг. Рабочая зольность (A^p) была выше 28,1 % (уголь) и 44 % (алевролит) против соответственно 13,7 % и 41,7 %. Найдено, что рабочая влажность (W^p) также несколько ниже: 42 и 28 % против соответственно 43,1 и 31,2 %. Установлено, что ранее определенный состав минеральной части обоих видов сырья в пределах точности анализов совпадает с данными таблицы 1. Эти данные позволяют считать правомерным использование сведений по температурам начала деформации, начала размягчения и полного расплавления минеральной части угля (соответственно 1202, 1324 и 1422 °C) и алевролита (1330, 1625 и 1660 °C), что весьма важно для выбора технологии.

В анализах микропримесей присутствуют элементы, переходящие вместе с германием в газовую фазу при пирометаллургической переработке сырья, такие как мышьяк (в угле – 0,0006%; в алевролите – 0,02%), сурьма (в угле – 0,05%; в алевролите – 0,02%), свинец (в угле – 0,006%; в алевролите – 0,02%) и цинк (в угле – 0,0045%; в алевролите – 0,002%). Их концентрации свидетельствуют о возможности получения обогащенных германием продуктов.

Для исследований образцы дробили (до -1 мм) с использованием щековой дробилки, измельчали на виброистирателе (до -0,1 мм) и сушили при температуре 105 °C до постоянной массы в сушильном шкафу. Измерение массы проб проводили на электронных весах «VIC-610d2»

Химический состав образцов сырья текущей добычи (табл. 2) в пересчете на золу отличается от среднего по месторождению пониженными примерно втрое содержаниями CaO , MgO , Al_2O_3 , S и Fe , примерно равными – SiO_2 и повышенными в 3-4 раза Na_2O и K_2O . При этом концентрация

германия в угле также в 3-4 раза превышает, а в алевролите – совпадает со средним по месторождению.

Свободная влажность, высушенных исходных образцов, составляет для углей 1 и 2 соответственно 44 и 40 %, алевролита – 27 %, что соответствует данным для среднего состава сырья (табл. 1). Присутствие свободной влаги в шлаке (8,3 %) объясняется применением гидрогашения шлака после сжигания угля.

Дроблением в щековой дробилке до крупности минус 1 мм с последующей сушкой до остаточной влажности 2,2-3,3% достигается получение материала фракционного состава (табл. 3), пригодного для последующего измельчения.

Измельчение до крупности минус 0,1 мм в виброистирателе, моделирующее стандартный процесс в шаровых мельницах, обеспечивается при продолжительности не более 5 мин. Значения насыпной массы, дробленных и измельченных образцов, необходимые для выбора аппаратуры измельчения и складирования, составляют 0,67; 0,68; 0,83 и 0,67 т/м³ соответственно для угля 1, угля 2, алевролита и шлака.

Исследование распределения насыпной массы по фракциям дробления и измельчения показало, что зольная (минеральная) часть образцов при обработке изменяет размер частиц сильнее, чем органическая. Подобная картина наблюдается также при дроблении и измельчении шлака слоевого сжигания. Это связано с тем, что шлак имеет значительное содержание органики в результате незавершенности процесса горения угля на ленте слоевой топки. Последнее подтверждается исследованием фазового рентгеновского анализа, отражающего состав минеральной составляющей образцов.

Автор выражает благодарность соавторам работы: д.т.н., гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН Танутрову И.Н. и к.т.н., ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН Свиридовой М.Н.

Список литературы:

1. Кац А.Я., Кременецкий А.А., Подкопаев О.И. // Минеральные ресурсы России. 1998. № 3. С. 5.
2. Наумов Ф.В., Наумова М.А. // Изв. вузов. Цв. Metallургия. 2008. № 4. С. 13.

ДИНАМИКА СОРБЦИИ СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ИМПРЕГНАТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ

Пьяе Пьо Аунг

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Российская Федерация, mice3982@gmail.com*

Скандий, типичный рассеянный элемент, не образующий собственных месторождений. Комплексная переработка различных видов сырья с попутным извлечением скандия требует совершенствования гидрометаллургических процессов его выделения и включает создание новых материалов. К таким материалам относятся импрегнированные сорбенты (импрегнаты), сочетающие свойства сорбентов и экстрагентов.

Цель работы – исследование сорбционных динамических характеристик сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов импрегнатом, содержащим ди-2-этилгексилфосфорную кислоту.

Образцы импрегната с условным названием И-Д2ЭГФК получены в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН. Для их изготовления навеску сверхсшитого полистирола (MN-202) пропитывали экстрагентом, растворенном в подходящем растворителе. После контактирования полимера с раствором экстрагента сорбент промывали небольшим количеством воды, переносили на фильтр, отжимали и сушили до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Полученные образцы взвешивали и по разнице массы импрегната и навески исходного носителя определяли содержание экстрагента в импрегнате [1].

Используемая для импрегнирования ди-2-этилгексилфосфорная кислота имеет следующие характеристики: молекулярная масса – 322,43, эмпирическая формула – C₁₆H₃₅PO₄, плотность при 20°C – 0,95-0,99 г/см³ (ТУ 2435-028-82006400-2008) (Россия).

Для исследования динамики сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов ([SO₄²⁻], 30 г/л; [Cl⁻], 1 г/л) с концентрацией по скандию 20 мг/л.

Сорбцию скандия в динамических условиях из модельного раствора проводили при разных скоростях пропускания раствора в сорбционной колонке, имеющей следующие размеры: диаметр 8,0 мм, высота слоя импрегната 64 мм.

Раствор на выходе из колонки анализировали на содержание скандия фотометрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 [2].

Предварительно определены значения сорбционной емкости по скандию и рассчитаны коэффициенты его распределения. Изотерма сорбции скандия импрегнатом имеет линейный характер.

По данным интегральных динамических кривых сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК рассчитаны значения полной динамической обменной емкости. Число удельных объемов раствора, пропущенных до установления равновесия, составляет 234 и 180 при скорости 0,64 и 1,0 мл/мин, соответственно.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Трошкиной Ирине Дмитриевне.

Библиография:

1.Пьяе Пью Аунг, Трошкина И.Д., Веселова О.А., Давидович Ю.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 45-53.

2.Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М., Металлургия, 1988. – 240 с.

**"ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖЕЛЕЗО-ХРОМО-
НИКЕЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ С АРГОН-КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ С ЦЕЛЮ
РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЕМОВ ПРОИЗВОДСТВА
НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ В ДУГОВЫХ ПЕЧАХ
ПОСТОЯННОГО ТОКА"**

Румянцев Б.А.

Россия, ИМЕТ РАН, rumin_@mail.ru

Мировое производство коррозионностойких сталей непрерывно увеличивается и в настоящий момент достигло 43 млн. тонн в год. В связи с растущим уровнем потребления нержавеющей стали в России актуальным становится совершенствование действующих и разработка новых конкурентоспособных ресурсосберегающих технологий.

При производстве высокохромистых расплавов большой проблемой является процесс обезуглероживания металла, так как, при проведении окислительной продувки наиболее легко окисляющимися элементами являются углерод и хром. Для создания термодинамически благоприятных условий преимущественного селективного удаления углерода из расплавов используются дуплекс (реже триплекс) процессы с выплавкой полупродукта в дуговой сталеплавильной печи с последующим проведением окислительной продувки в агрегатах АКР или ВКР.

В России внедрение современных дуплекс-схем выплавки коррозионностойких сталей на машиностроительных предприятиях и в литейных цехах, выплавляющих коррозионностойкие стали малыми партиями, происходит с огромными затруднениями. При этом исследования и опыт производства показали, что традиционные схемы выплавки низкоуглеродистых коррозионностойких марок стали монопроцессом в дуговых печах отличаются существенными недостатками, связанными с потерями основного легирующего компонента – хрома. Перспективным способом снижения потерь хрома является реализация процесса селективного обезуглероживания расплава кислородом в зоне высокотемпературного плазменного пятна. При таком подходе наиболее перспективными агрегатами являются дуговые печи постоянного тока, так как в них реализуются элементы плазменной металлургии в комплексе с интенсивным электромагнитным перемешиванием ванны металла. В связи с этим, исследование теоретических и технологических особенностей процесса селективного окисления углерода в высокохромистых расплавах в дуговых печах постоянного тока весьма актуальна.

В настоящей работе были поставлены и решены следующие задачи:

1) Разработать математическую модель процесса обезуглероживания коррозионностойких сталей аргон-кислородной плазмой.

2) Провести серию лабораторных экспериментов, моделирующих процессы, происходящие в зоне плазменного пятна. Установить кинетические закономерности процесса рафинирования и проверить адекватность работы математической модели.

3) Провести серию полупромышленных экспериментов в дуговой печи постоянного тока с вводом окислительного газа через полый графитовый электрод для подтверждения возможности проведения процессов рафинирования и проведения адаптации разработанной модели к условиям реальной плавки.

4) Разработка на основе математической модели ряда технологических приемов рафинирования коррозионностойкой стали в промышленных дуговых печах постоянного тока.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 17 ИМЕТ РАН: Григоровичу К.В., Комоловой О.А., Гарберу А.К.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОРБЦИЮ ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ И ФЛОТАЦИЮ МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Самусев А.Л.

ИПКОН РАН, Россия, Andrey63vzm@mail.ru

Непрерывный рост потребления редких металлов, связанный с развитием высокотехнологичных отраслей промышленности, обуславливает необходимость получения высококачественных минеральных концентратов, пригодных для их дальнейшей металлургической переработки. Наиболее распространенным способом переработки редкометаллических руд и черновых концентратов является флотационный метод обогащения, однако, высокая комплексность и близость физико-химических свойств рудных и породообразующих минералов в значительной степени снижает эффективность процесса. Так, флотационное выделение селективных тантало-ниобиевых концентратов затруднено, а подчас и невозможно, из-за наличия на поверхности разделяемых минералов пленок оксидов и гидроксидов железа, нивелирующих их поверхностные физикохимические и сорбционные свойства. Извлечение тантала и ниобия в соответствующие концентраты не превышает 60-65%.

В данной работе представлены результаты изучения особенностей флотации минералов редкометаллического комплекса с использованием комплексообразующих собирателей на основе алкилгидроксамовых кислот (ИМ-50). При флотации комплексообразующими собирателями определяющую роль играет валентность железа на поверхности минералов, поскольку константа устойчивости гидроксамата трехвалентного железа ($K_p \approx 10^6$) существенно выше, чем двухвалентного ($K_p \approx 10^4$). Для направленного изменения сорбционных свойств использовался кислый продукт электрохимической обработки воды — анолит, обладающий высокой окислительной активностью и позволяющий, с одной стороны, очистить поверхность минералов от железосодержащих пленок и примазок, а с другой — перевести железо в поверхностном слое тантало-ниобатов из двухвалентного состояния в трехвалентное.

Материалы и методики исследований.

Объектами исследования являлись черновые гравитационные концентраты месторождений РФ и выделенные из них по гравитационно-магнитно-электрической схеме существенно обогащенные фракции колумбита, танталита, циркона, полевого шпата и кварца. Предварительная обработка суспензий осуществлялась в кислом продукте электролиза воды - анолите, полученном в диафрагменном электролизере с анодом, имеющим окисно-рутениеевое покрытие. В работе использовались методы химического, атомно-адсорбционного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), измерение электрокинетического и полного бесточного потенциала минеральных электродов, аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей зондовой микроскопии Кельвина.

Анализ и обсуждение результатов исследований.

Экспериментально установлено, что при обработке минералов анолитом наблюдается не только рост концентрации железа, марганца и кремния в растворе в 1,2–1,5 по сравнению с солянокислым раствором, но и что наиболее важно, увеличение концентрации Fe^{3+} . Так, для колумбита концентрация Fe^{3+} возрастает в 8,6 раза.

Данный факт обусловлен активным поглощением кислорода поверхностью минерала и, как следствие, смещением окислительно-восстановительного потенциала раствора с +845 мВ до +320 мВ. Таким образом, обработка минеральных суспензий анолитом обеспечивает не только более эффективное растворение железо- и силикат содержащих пленок с поверхности минералов по сравнению с солянокислым раствором (используемый в стандартных технологиях), но и активное окисление двухвалентного железа в трехвалентное состояние в кристаллической решетке колумбита. Полученные результаты согласуются с измерениями величины электрокинетического потенциала (ζ -потенциал, мВ) поверхности минералов.

Потенциалопределяющими ионами на поверхности колумбита и танталита являются катионы железа и марганца, а противоионами гидроксильные группы жидкой фазы, что и определяет отрицательный знак дзета – потенциала в дистиллированной воде. Добавление в систему раствора соляной кислоты приводит к избирательной адсорбции хлорид-анионов на поверхности колумбита и танталита. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности минерала и избыточный положительный заряд (ионы водорода) в близлежащем слое раствора, т. е. на межфазной поверхности образуется двойной электрический слой, диффузная часть которого положительна и, соответственно, дзета-потенциал имеет положительный знак. В процессе обработки колумбита анолитом, поверхность минерала активно поглощает кислород, окисляя двухвалентное железо до трехвалентного, поверхностные пленки гидроксидов растворяются, происходит выщелачивание катионов трехвалентного железа и двухвалентного марганца из кристаллической решетки поверхностного слоя колумбита, что приводит к нарушению электронейтральности поверхности, появлению избыточного отрицательного заряда (анионы жидкой фазы) на поверхности минерала и избыточного положительного заряда (ионы водорода) в близлежащем слое раствора, т. е. на межфазной поверхности также образуется двойной электрический слой, диффузная часть которого положительна и, соответственно, дзета-потенциал имеет положительный знак.

Более активное воздействие анолита на поверхность минералов подтвердилось и результатами изучения электрохимического состояния их поверхности. Установлено, что в случае обработки анолитом бесточный потенциал колумбита сдвигается в область положительных значений на 200 – 250 мВ, танталита на 20 – 80 мВ по сравнению с использованием солянокислого раствора.

Сделанные выводы полностью подтвердились результатами исследований РФЭС: анализом фотоэлектронных спектров установлено, что взаимодействие исследуемых минералов с солянокислым раствором и анолитом не оказывает влияния на химическое состояние атомов тантала и ниобия, но способствует окислению поверхностных атомов железа с переходом Fe (II) в Fe(III).

Установлено, что большинство необработанных зерен колумбита, танталита и циркона в присутствии каприлгидроксамовой кислоты имеет гидрофобную или смешанного типа поверхность. После предварительной обработки образцов гидрофобность поверхности колумбита и танталита повышается в среднем на 4–12 %, причем более высокие показатели (увеличение гидрофобности на 8–12 %) достигнуты после обработки минералов анолитом. Гидрофобность поверхности циркона снижается на 6–10 % при обработке HCl и на 15–23 % после обработки в анолите.

Полученные данные по сорбции каприлгидроксамовой кислоты и изменению гидрофобности минеральной поверхности полностью согласуются с результатами флотационных экспериментов. Из анализа результатов флотационных опытов следует, что предварительная обработка колумбита анолитом позволяет получить более высокие показатели: извлечение колумбита в пенный продукт при концентрации каприлгидроксамовой кислоты 800 мг/л составило 98 %, что на 8 % выше, чем при предварительной обработке минерала раствором соляной кислоты.

Таким образом, предварительная обработка в анолите, приводящая к более прочному закреплению каприлгидроксамовой кислоты на поверхности танталониобатов, позволяет снизить потери тантала и ниобия с камерным продуктом флотации. В этих же условиях флотируемость циркона снижается на 15 %, что дает возможность получить пенный продукт более высокого качества по танталу и ниобию и эффективно осуществлять его селекцию магнитными методами обогащения. После обработки в анолите также наблюдается более полная депрессия полевых шпатов и кварца при их флотации в кислой среде каприлгидроксамовой кислотой: извлечение полевых шпатов падает на 6 % по сравнению с предварительной обработкой солянокислым раствором и составляет всего 10 %. Дообогащение камерного продукта флотации гравитационными методами позволит выделить циркониевый концентрат необходимого качества.

Выводы.

Таким образом, из полученных данных следует, что механизм модифицирования технологических свойств минералов анолитом и солянокислым раствором заключается в окислении и

выщелачивании их поверхности. Анолит более активно воздействует на поверхность минералов, растворяя железистые пленки, выщелачивая катионы железа и марганца из поверхностного слоя минералов и переводя Fe^{2+} на поверхности колумбита и танталита в более высокую степень окисления Fe^{3+} , что обеспечивает в конечном итоге более активное и прочное закрепление гидроксатовых кислот на их поверхности и повышение флотуемости. В то же время обработка в анолите способствует растворению железистых пленок на поверхности кварца, полевых шпатов и циркона, что обеспечивает более высокую селективность разделения и получение концентратов необходимого качества.

Выражение благодарности.

Работа проводилась под научным руководством академика РАН Чантурия В.А.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МАЛОНИКЕЛИСТОГО ПИРРОТИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ДЛЯ
ОАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»**

Больших А.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, artem.bolshih@mail.ru

Малоникелистый пирротиновый промпродукт, является перспективным сырьевым источником, однако автоклавно-окислительное кислородное выщелачивание пирротиновых концентратов, применяемое в настоящее время, является не самым удачным вариантом технологии с точки зрения комплексности и полноты извлечения металлов платиновой группы.

Одним из перспективных направлений, в решении проблемы радикального повышения целевого извлечения металлов платиновой группы (МПГ), в платиновый концентрат (ПК) до 95-98 %, в технологии автоклавной гидрометаллургии, является переход к выщелачиванию пирротинового сырья с использованием двух стадийного выщелачивания, с гидролитической очисткой растворов выщелачивания от сульфатов железа, как самостоятельной операции, позволяющей вывести из процесса накопленное в растворе железо, не затрагивая твёрдую часть пульпы.

В существующей технологии автоклавно-окислительного кислородного выщелачивания процесс окисления пирротина в пульпе сопровождается одновременным гидролизом образующегося трехвалентного сульфата железа, с последующим флотационным разделением окисленного отвального продукта и серосульфидного концентрата. При такой переработке пирротинового концентрата часть цветных и платиновых металлов, неизбежно увлекаются с отвальными хвостами флотации.

Гематит–процесс, как самостоятельная операция, был выбран, для очистки растворов от железа, как наиболее перспективный способ [1]. Он позволяет получить железо в виде малосернистого осадка, обладает высокой степенью регенерации серной кислоты, осадки, образующиеся в этом способе, лучше фильтруются и сгущаются, чем в других.

Предлагаемая схема переработки пирротинового промпродукта (МПП), включает две стадии выщелачивания в автоклаве при температуре 100°C : на первой стадии, без подачи в автоклав кислорода, выщелачивается окисленное железо из пирротина, пульпа фильтруется, раствор поступает на автоклавную гидролитическую очистку от растворившегося железа. Чистый раствор, скорректированный по концентрации серной кислоты, вместе с кеком первой стадии, поступает в автоклав, на вторую стадию выщелачивания, с подачей в автоклав кислорода для удаления из пульпы сульфидного железа, при температуре 100°C . Такая технологическая схема позволяет разделить операции, вывод из процесса отвального продукта железистого кека, после первой стадии выщелачивания и получение серосульфидного концентрата после второй стадии, в котором концентрируется основное количество цветных и платиновых металлов.

Для обоснования предлагаемой схемы переработки промпродукта (МПП), проведены физико-химическое исследование основных закономерностей сернокислотного выщелачивания малоникелистого пирротинового концентрата, ОАО «ГМК «Норильский никель», состав которого представлен в таблице - 1. Рассмотрено влияние катионов железа (III) на процесс выщелачивания пирротина.

В первую очередь выщелачивается окисленная форма железа с образованием двух и трех валентных сульфатов появившееся в растворе трехвалентное железо окисляет пирротин с

образованием двух валентного сульфата и элементарной серы. Трёх валентное железо окисляет серу до нулевой валентности и препятствует образованию сероводорода, как видно из рисунка – 1, эта реакция протекает слишком медленно и непригодна для практического применения.

Таблица - 1. Состав промпродукта (МПП), содержание МПП 1,5 – 2,5 г/т.

Состав концентрата, % масс.										
Fe _{общ}	Fe ³⁺	Ni	Co	Cu	gO	FeO	As ₂ O ₃	As ₂ O ₅	Fe ₂ O ₄	Fe _{общ}
3	4	,86	,12	,03	,9	,7	,2	,7	0	2

Предварительными исследованиями основных закономерностей макрокинетики атмосферного сернокислотного выщелачивания пирротинового концентрата ТОФ ОАО «ГМК «Норильский никель» [2, 3], было установлено, что, поскольку, в состав пирротинового концентрата входят: окисленная и сульфидная минеральные формы железа, то выщелачивание железа происходит в две стадии рисунок – 1.

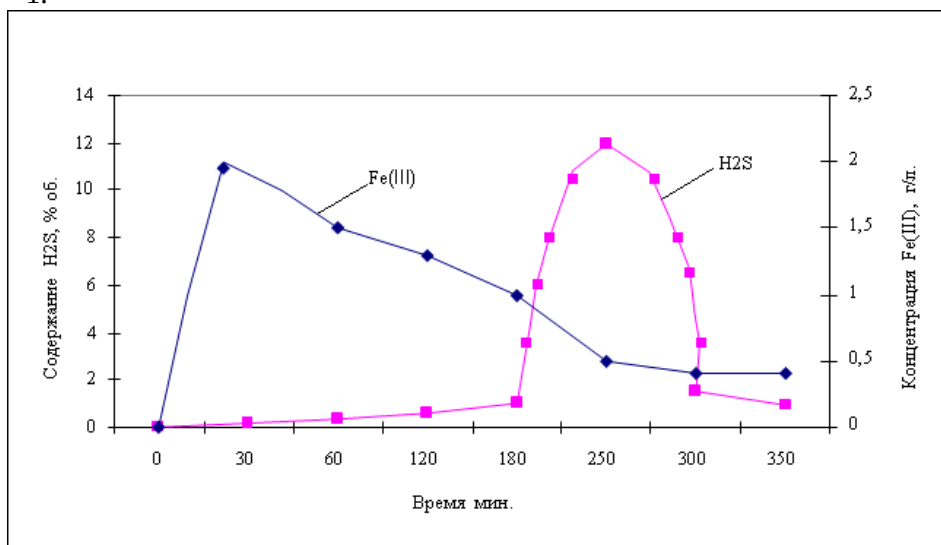


Рисунок -1. Зависимости изменения содержания железа (III) в растворе и концентрации сероводорода в газовой фазе от времени проведения выщелачивания.

Завершение процесса восстановления трёх валентного железа сопровождается активным образованием сероводорода, в результате взаимодействия пирротина с серной кислотой с освобождением избыточной серы пирротина в виде элементарной для предотвращения образования сероводорода на вторую стадию подаётся кислород, сульфидная сера окисляется кислородом с образованием воды, сульфата железа и элементарной серы.

Проверка предлагаемого способа переработки малоникелистого пирротинового промпродукта проводилась с использованием лабораторного автоклава фирмы Buchi AG. Геометрический объём реактора 1.1 литра, реактор и все элементы, контактирующие с реагентами и агрессивными средами, выполнены из сплава хастеллой C22.

Полученные результаты показали, что выщелачивание пирротина на первой стадии заканчивается в течение первых 30 минут, в раствор переходит до 10 грамм железа, что составляет 50-60% извлечения от исходного количества окисленного железа. Дальнейшая выдержка пульпы в автоклаве не приводит, к каким либо изменениям. Полученные результаты, подтверждают, что появившиеся в растворе, при выщелачивании, катионы трёх валентного железа медленно окисляют сульфидную серу и блокируют возможность образования сероводорода.

За полный цикл (две стадии) выщелачивается до 60% загружаемого. промпродукта (МПП) и только 40 % остаётся в виде кека, учитывая, что 30 % загружаемого, на первую стадию выщелачивания, материала составляет элементарная сера, при выщелачивании концентрирующаяся в кеке, то на долю собственно концентрата, после удаления серы приходится всего 10 % , это соответствует десятикратному сокращению перерабатываемой массы промпродукта (МПП). Технологическая схема не имеет каналов потерь цветных и платиновых металлов, так как железный кек не содержит примесей металлов, а раствор является оборотным, все металлы концентрируются в конечном серосульфидном продукте.

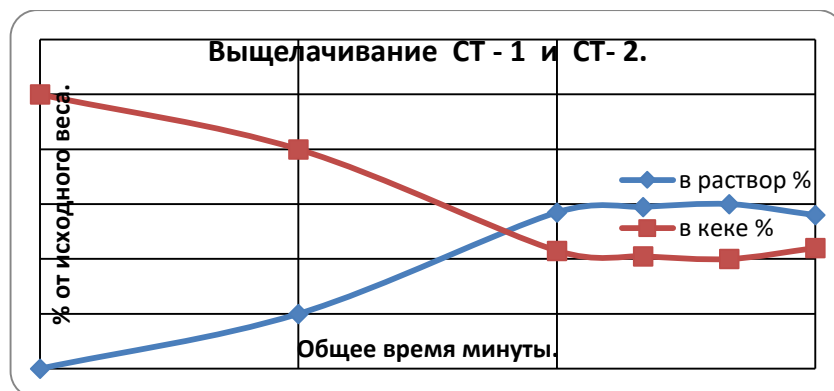


Рисунок – 2. Распределение веса исходного пирротина между раствором и кеком по сумме первой и второй стадии выщелачивания.

На рисунке – 2 представлено изменение веса твердой части пульпы на первой стадии выщелачивания в течение 30 минут и продолжение выщелачивания на второй стадии в течение 30 -- 60 минут. Из рисунка видно, что минимальное общее время выщелачивания для двух стадий 60 минут.

Выводы.

Предлагаемая технологическая схема, двух стадийного, автоклавного, сернокислотного способа переработки малоникелистого пирротинового промпродукта (МПП), характеризуется отсутствием каких либо каналов потерь цветных и платиновых (МПП) металлов, так как железный кек получаемый из растворов практически чистый отвальный продукт, раствор является оборотным и из процесса не выводится следовательно, все ценные компоненты концентрируются в конечном продукте (концентрате).

Автор выражает благодарность д.т.н. В. А. Брюквину и к.т.н М.А. Севостьянову за полезные советы при обсуждении изложенных вопросов.

Список использованных литературных источников.

Китай А.Г., Брюквин В.А., Дьяченко В.Т., Больших А.О., Корнеев В.А. «Физико-химические исследования основных закономерностей гидролиза сульфата железа (III) в гидротермальных условиях» «Цветные металлы» 2011 №8/9 с. 125

Дьяченко В.Т., Брюквин В.А., Винецкая Т.Н., Макаренко Т.А., Китай А.Г., Больших А.О. «Исследование физико-химических закономерностей атмосферного выщелачивания медно-никелевых концентратов обогащения вкрапленных руд» Металлы, 2012, №4 с. 11-15

Дьяченко В.Т., Брюквин В.А., Китай А.Г., Больших А.О. Андрушкевич В.А. О механизме реакционной пассивации пирротинового концентрата в процессе его сернокислотного выщелачивания. Цветные металлы 2011 №5 с. 14-17

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Анашкина Н.Е.

Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова РАН (ИПКОН
РАН), Москва, e-mail: for_nataliya@list.ru

Объектом исследований являлись алмазы из триасовых россыпей участка Булкур Нижне-Ленского района (северо-восточная часть Сибирской платформы). Алмазы данных участков участвуют в формировании многих промышленно значимых россыпей Северо-Востока Якутии (в том числе Эбеляхской алмазоносной площади). В настоящее время эти россыпи разрабатываются с применением методов гравитационной, магнитной, рентгенолюминесцентной и жировой сепарации [Зинчук, Коптиль, 2003]. Однако существуют сложности обогащения этих месторождений, связанные с низкой долей люминесцирующих алмазов, а также повышенным содержанием ожелезненных кристаллов и индивидов с высокими содержаниями включений, что влияет на гидрофобность кристаллов алмазов. В 2004 году ЯНИГП ЦНИГРИ АК «АЛРОСА» было проведено дополнительное опробование карнийской россыпи на участке Булкур. В результате подтвержден промышленный

уровень алмазонасности россыпи. Средние концентрации алмазов на этом участке составляют 2,53 кар/м³ (при максимальном содержании 11,58 кар/м³).

Для анализа фазового состава поверхности минеральных частиц использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK_α) и метод ИК-фурье-спектроскопии (ИКФС, ИК-спектрометр IRAffinity-1 Shimadzu с приставкой диффузного отражения DRS-8000). *Подробное описание методик РФЭС- и ИКФС-исследований поверхности минералов приводится в [37-39].* Изменения морфологических и структурно-химических свойств поверхности минералов, вызванные электромагнитной импульсной обработкой, изучали методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ-PCMA, LEO 1420VP-EDX Oxford INCA Energy 350; низковакуумный растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV), оптической (ОМ, цифровой оптический микроскоп Olympus BX51) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (микроскоп KEYENCE VK-9700).

Оценку гидрофобности поверхности кристаллов алмазов проводили по методу В.А.Глембоцкого на контактном приборе КП-ЦК5. Для исследований использовали коллекцию природных технических алмазов класса -2+1 мм. На основании этих измерений была проведена классификация алмазов по свойству смачиваемости поверхности кристаллов, а именно – гидрофобные и гидрофильные алмазы. Ошибка эксперимента составляла не более 5%.

Дополнительные эксперименты по влиянию импульсных энергетических воздействий на фазовый состав поверхности и электрические (дзета-потенциал) свойства алмазов проводили на синтетических алмазах марки AC-120 крупностью частиц -50 +40 мкм. Методом электроосмоса изучали зависимость величины электрокинетического потенциала синтетических алмазов от продолжительности электромагнитной импульсной обработки ($t_{обр.}$). Измерение дзета-потенциала поверхности минералов проводили в дистиллированной воде.

Обработку минеральных проб высоковольтными наносекундными видеоимпульсами со следующими параметрами: τ (фронта импульса) ~ 1-5 нс, τ (длит. имп) ~ 50 нс, U (амп. имп) ~ 25 кВ, $E \sim 10^7$ В/м, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~0.1 Дж, диапазон изменения времени обработки $t_{обр.} - 10 - 150$ с, т.е. число МЭМИ $N_{имп} \sim (1 - 15) \cdot 10^3$ проводили в условиях отсутствия омического контакта минеральных частиц с источником (активным и/или "земляным" электродом) высокого напряжения.

Аналитическая электронная, конфокальная лазерная сканирующая и атомно-силовая микроскопия. По данным растровой электронной микроскопии на поверхности кристалла алмаза плоскогранной формы среднеазотной популяции в исходном (без энергетических воздействий) состоянии наблюдались минеральные образования автономных фаз с дискретным, неравномерным характером распределения по поверхности кристалла и микро- нанопористой структурой минерального вещества образований.

В результате электромагнитной импульсной обработки алмазного кристалла в течение 30 с наблюдалось отделение фрагментов размером от 40 до 100 мкм вторичных минеральных фаз от поверхности алмазного кристалла, предположительно, сульфат кальция и оксиды (гидроксиды) железа. Вместе с тем микроскопические наблюдения, выполненные с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа, за "поведением" единичных поверхностных микротрещин не выявили их роста вследствие воздействия МЭМИ на кристалл алмаза в течение 30-50 с.

Исследование морфологических особенностей поверхности кристалла алмаза на нанометровом структурном уровне (Z) с использованием атомно-силового микроскопа показало наличие узких протяженных полос, разделенных характерными дефектными структурами. По данным АСМ основные изменения микроморфологии поверхности кристалла алмаза в результате воздействия МЭМИ проявлялись в углублении и расширении этих протяженных дефектов и появлении новообразований в виде округлых частиц разного размера – от нескольких десятков до 100 нм.

ИК-спектроскопия. В изученных кристаллах концентрация и распределение азотных центров практически не меняется, в то же время наблюдается небольшое последовательное увеличение концентрации В2-дефектов (пик ~1370 см⁻¹) с ростом продолжительности обработки. Интерпретация природы плеитлест как дефектов интерстициальной природы, обусловленных сдвиговыми деформациями кристаллической решетки алмаза согласуется с фактами появления новых плеитлест при воздействии. По данным ИК-спектроскопии обработка способствует очищению от фазовых примесей, увеличивается прозрачность а также улучшаются прочностные свойства за счет увеличения концентрации В2-дефектов.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Структурно-фазовые преобразования поверхностного слоя кристаллов алмазов в результате обработки МЭМИ в основном связаны с изменением химического состояния атомов кислорода. В спектре O 1s-уровня наблюдали увеличение доли (ат. %) пика с $E_{св} = 530.9$ эВ на 3.2–4.3%, относящегося к кислороду гидроксильных групп, связанных с поверхностными атомами металлов, или к кислороду в составе C=O поверхностных карбонильных группировок.

В целом нетепловое воздействие высоковольтных наносекундных импульсов на частицы синтетических алмазов обуславливало изменение функционального покрова поверхности алмазных кристаллов, а именно – гидроксилирование минеральной поверхности за счет взаимодействия активных продуктов радиолитического распада молекул адсорбированной воды с атомами металла, либо (и/или) как процесс формирования карбонильных групп вследствие окисления поверхностного слоя минеральных частиц при их взаимодействии с активными продуктами радиолитического разложения водно-воздушной среды (озоном).

Влияние МЭМИ на электрофизические (электрические) свойства алмазов. Данные РФЭС факт подтверждается результатами исследований изменения электрофизических свойств кристаллов алмазов при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения, а именно – электрокинетического (дзета-) потенциала. В результате проведения экспериментов было установлено, что импульсные энергетические воздействия оказывают существенное влияние на электроповерхностные свойства синтетических алмазов, в результате обработки МЭМИ дзета-потенциал алмазных кристаллов увеличился в области отрицательных значений, в частности, с – 9,33 мВ в исходном (без обработки МЭМИ) состоянии до – 14,0 мВ ($t_{обр} \sim 50$ с) и – 20,81 мВ ($t_{обр} \sim 150$ с), т.е в 1,5 и 2,2 раза соответственно.

Оценка изменений гидрофобности поверхности алмазов при воздействии МЭМИ. В результате проведенных экспериментов по оценки влияния МЭМИ на гидрофобно-гидрофильное состояние поверхности природных алмазов получены следующие новые экспериментальные данные, а именно – среди исследуемых образцов в исходном (без воздействия МЭМИ) состоянии выделено три условных типа алмазных кристаллов: с гидрофобной, гидрофильной поверхностью и алмазы со смешанными свойствами. Повышение гидрофобности образцов алмаза в результате обработки МЭМИ, по всей видимости, связано с отслоением и частичным разрушением минеральных пленок на поверхности кристаллов, что свидетельствует о целесообразности применения мощных наносекундных импульсов для эффективной деструкции и удаления поверхностных гидрофильных минеральных микро- и наночастиц на кристаллах алмазов и повышения контрастности физико-химических и технологических свойств минералов кимберлитов.

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении работы и консультации д.т.н. Бунину И.Ж., к.т.н. Рязанцевой М.В., д.г.-м.н. Хачатрян Г.К. и к.г.-м.н. Копорулиной Е.В.

ТЕХНОЛОГИЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ИТТРИЯ ИЗ ОТХОДОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Скачкова О.В.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, E-mail: Chem.Springer@yandex.ru*

При переработке бокситов на глинозем отходов получается в полтора раза больше, чем используемой в дальнейшем продукции, а большинство элементов остается в красном шламе (КШ). На шламохранилищах уже скопились десятки млн. тонн КШ. В одной тонне КШ содержится до 350 г иттрия. Ежегодно с каждого Уральского алюминиевого завода в шламохранилища поступает более 500 т оксида иттрия [1, 2].

Иттрий – ценный легирующий компонент, он улучшает механические свойства и повышает жаростойкость ряда металлов и сплавов. На сегодняшний день единственный источник иттриевого сырья в России – Ловозерское месторождение лопаритовых руд, которое содержит около 1% оксидов редкоземельных элементов [3].

Такой вид промышленных отходов, как КШ глиноземного производства, можно считать перспективным источником иттриевого сырья.

Кислые способы переработки КШ на современном этапе развития науки и техники считаются экономически и экологически нецелесообразными. Однако иттрий в соляной кислоте имеет повышенную растворимость (рис. 1).

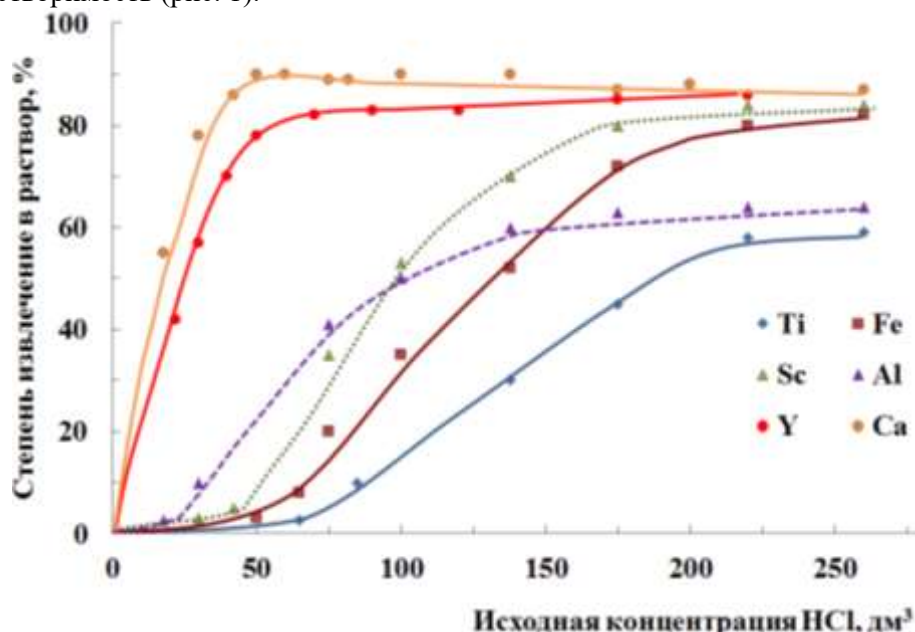
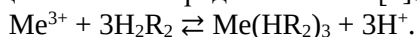


Рис. 1. Извлечение в раствор основных компонентов КШ в зависимости от исходной концентрации соляной кислоты ($T:Ж = 1:4,5$; $90^{\circ}C$; 1 час)

Часто в качестве экстрагента для выделения ионов металлов (III) из растворов используются фосфор-органические соединения, в частности ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), растворенная в керосине или другом нейтральном органическом растворителе. Процесс экстракции упрощенно может представить как [4]:



В зависимости от кислотности раствора равновесие реакции можно смещать вправо или влево, согласно текущей задаче – экстракция или реэкстракция.

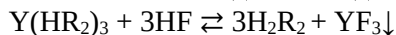
Исходные солянокислые иттрий-содержащие растворы были получены на опытном участке, расположенном на Богословском алюминиевом заводе, арендует его ООО «Техногория» зарегистрированное в г. Москва.

Экстракцию производили 16%-ным раствором Д2ЭГФК в керосине при соотношении фаз В : О = 2 : 1, при комнатной температуре, время контакта фаз 5 мин.

С использованием растворов с опытно-промышленной установки были определены основные условия экстракции. Снижение кислотности, увеличение времени контактирования органической и водной фаз способствуют извлечению иттрия. Повышение температуры, наоборот, снижает показатели.

Также установлено, что семи-восьми ступеней экстракции будет достаточно для максимально возможного извлечения иттрия (рис. 2).

Осаждение фторида иттрия из экстракта проводили 20%-м раствором плавиковой кислоты, отделяли выпавший осадок от жидких фаз на лабораторной центрифуге ОПн-8УХЛ4.2.



Экспериментально установлено, что удаление иттрия из органической фазы осаждением его в виде фторида, протекает в одну стадию.

Без предварительной промывки экстракта получался загрязненный фторидом кальция продукт, поскольку кальций попадает во все полупродукты как макрокомпонент раствора, но его можно удалить промывкой экстракта 2М раствором серной кислоты. Железо и алюминий остаются в растворе, так как их фториды растворимы, а фторид иттрия от них легко отмывается водой. В результате получается мелкодисперсный порошок технически чистого фторида иттрия.

Таким образом, в результате исследования разработана методика экстракционного извлечения иттрия из техногенного сырья с использованием Д2ЭГФК, не требующая предварительной обработки иттрий-содержащих растворов, обеспечивающая высокое извлечение и селективность при экстракции-реэкстракции, с установленной возможностью очистки иттрия от кальция, стронция, магния, железа и алюминия.

Автор выражает благодарность научному руководителю с.н.с., к.х.н. Л.А. Пасечник и консультантам: с.н.с., к.х.н. В.М. Скачкову, г.н.с., д.т.н. Н.А. Сабирзянову, д.х.н., проф. С.П. Яценко

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных научных исследований Президиума Уральского отделения РАН (проект № 15-11-3-20).

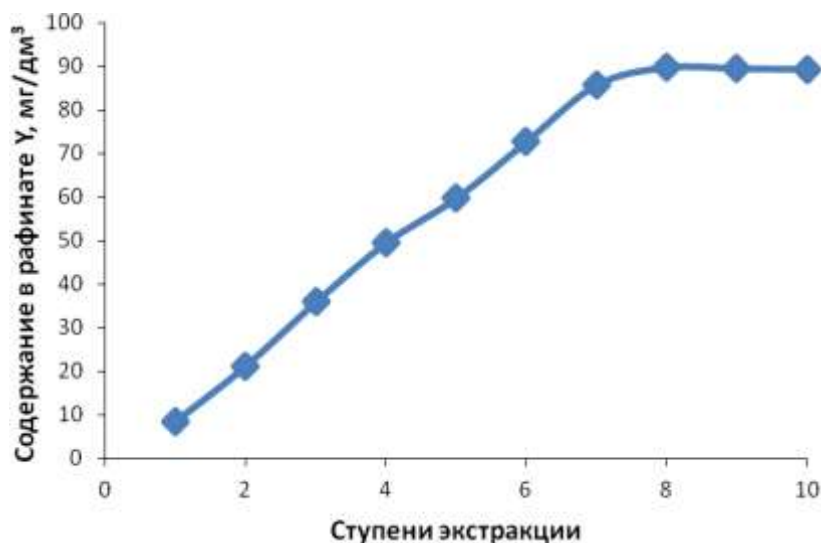


Рис. 2. Отработка режима экстракции

Список литературы

- 1.Пасечник Л.А., Яценко А.С., Яценко С.П., Скрябнева Л.М. Селективное извлечение иттрия из шламов глиноземного производства. // Цветные металлы. 2013. № 12. С.39-44.
- 2.Патент РФ №2057196. Способ извлечения иттрия. / Диев В.Н., Сабирзянов Н.А., Анашкин В.С., Скрябнева Л.М., Яценко С.П. 1996 г. Б.И.№15.
- 3.Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. «Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов», Екатеринбург: УрО РАН, 2006. -386с.
- 4.Калинников В.Т., Касиков А.Г., Касикова Н.И. Использование смесей на основе фосфорорганических кислот для экстракции ванадия (IV) из модельных и технологических сернокислотных растворов // Химическая технология. 2008. № 11. С.585-590.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ AL-SC С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНОДА C-SC₂O₃

Суздальцев А.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

suzdaltsev_av@mail.ru

Основными недостатками существующих способов получения сплавов и лигатур Al-Sc являются использование дорогих реагентов (скандий, соли скандия), использование защитной атмосферы и солевых флюсов, которые быстро насыщаются оксидами [1-3]. По этим причинам способы представляются неэффективными с точки зрения энерго- и ресурсосбережения. В последнее время резко возрос спрос на алюминиевые сплавы и композиты. Актуальными представляются исследования, направленные на разработку новых способов их получения. Одним из перспективных способов является непрерывное получение сплавов и лигатур Al-Sc с заданным содержанием скандия электролизом расплавов KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ при 750-850 °C [4-7]. В настоящее время показана принципиальная возможность получения сплавов и лигатур Al-Sc с содержанием скандия до 10 мас. % данным способом. Одним из направлений дальнейшей оптимизации способа является снижение потерь Sc₂O₃, которое может быть вызвано улетучиванием мелкодисперсного оксида, образованием гарнисажа и тугоплавких соединений.

В настоящей работе была исследована возможность задания оксида Sc₂O₃ в расплав путем анодного растворения оксидно-угольного композита C-Sc₂O₃. Предположительно такой подход может позволить: использовать расплавы с меньшей растворимостью оксидов Al₂O₃ и Sc₂O₃; исключить перегрузку ванны по оксиду; уменьшить диффузионные затруднения в расплаве;

исключить систему автоматической подачи оксида в электролизер, использовать принципиально новую энерго-эффективную конструкцию электролизера.

Композиты C-Sc₂O₃ синтезировали путем смешивания оксида Sc₂O₃ с измельченной анодной массой в заданных пропорциях и поэтапного нагревания смеси до 900 °С. По данным ИСР и РФА, полученные композиты содержали углерод и Sc₂O₃, при этом потеря массы смеси при прокатке составила 12-15 %.

Перед электролизом были получены стационарные поляризационные кривые на композите C-Sc₂O₃, а также на стеклоуглероде и спектрально-чистом углероде в расплаве KF-AlF₃. Как и следовало ожидать, композит C-Sc₂O₃ характеризуется наименьшим анодным перенапряжением (0.4-0.5 В при анодной плотности тока 0.5-0.7 А/см²) за счет более развитой и активной поверхности. При этом ход поляризационных кривых на разных материалах схожий.

Электролизные испытания по получению сплавов Al-Sc проводили в графитовом лабораторном электролизере на силу тока до 20 А при температуре 800 °С. Анодами служили синтезированные композиты C-Sc₂O₃, а катодом - жидкий алюминий на дне электролизера. В качестве электролита был выбран расплав KF-AlF₃, предварительно очищенный от примесей и оксидов. В ходе электролиза напряжение между анодом и катодом составляло 4.2-5.8 В. После электролиза полученный сплав анализировали методами ИСР и РФА, согласно которым содержание скандия в нем в виде α-Sc составило 0.32 мас. %.

Дальнейшая работа может заключаться в определении оптимального состава анода C-Sc₂O₃ и расплава, а также в определении влияния параметров электролиза на состав и структуру получаемых сплавов Al-Sc.

Литература

1. Горохов Д.С., Попонин Н.А., Кукушкин Ю.М., Казанцев В.П., Рычков В.Н. Патент РФ 2426807, приоритет от 17.09.2009.
2. Скачков В.М., Яценко С.П. Цветные металлы, 2014, №3, 22–26.
3. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002.
4. Zaikov Yu., Tkacheva O., Suzdaltsev A. et al. // Adv. Mat. Research, 2015. V. 1088. P. 213.
5. Зайков Ю.П., Суздальцев А.В., Николаев А.Ю. и др. Патент РФ 2599312, приоритет от 05.03.2015.
6. Манн В.Х., Пингин В.В., Виноградов Д.А. и др. Заявка WO2016/171584A1, приоритет 27.10.2016.
7. Liu Q., Xue J., Zhu J., Guan Ch., Light metals (2012) 685.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИМПУЛЬСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Хабарова И.А.

Россия, ИПКОН РАН, xabosi@mail.ru

В настоящей работе изучено влияние воздействия мощных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на структурно-химические, электрохимические и флотационные свойства колумбита, танталита и циркона. Нетепловое воздействие на минералы высоковольтными наносекундными видеоимпульсами (τ (фронта импульса) $\sim 1-5$ нс, τ (длит. имп) ~ 50 нс, U (амп. имп) ~ 25 кВ, $E \sim 10^7$ В/м, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~ 0.1 Дж, диапазон изменения времени обработки – 10 – 300 с, т.е число МЭМИ $N_{\text{имп}} \sim (1 - 30) \cdot 10^3$) проводили на воздухе при стандартных условиях и наличии контакта минеральных частиц с заземленным электродом генератора импульсов. Химический состав и морфологию поверхности образцов изучали на отдельных минеральных зернах методом аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ – РСМА). Электрохимический (электродный) потенциал минералов измеряли методом потенциометрического титрования с одновременным контролем потенциала минерала и pH среды. Сравнительную флотационную активность колумбита и циркона оценивали по выходу минералов в пенный продукт флотации в присутствии гидроксамовой кислоты при pH 2.1.

По данным растровой электронной микроскопии в результате электромагнитной импульсной обработки частиц минералов редких металлов наблюдалось раскрытие минеральных сростков по границам рудных зерен с нерудными включениями, образование в процессе дезинтеграции

микротрещин, отделение фрагментов минерального вещества. На частицах танталита отмечены следы структурно-химических изменений поверхностного слоя в виде микро- и низкоразмерного трещиновато-пористого “покрова” с локальными утолщениями натечной формы (рисунок 1).

Анализ распределения характеристического рентгеновского излучения по площади сканирования (РЭМ – РСМА) свидетельствует о незначительном повышении содержания в области новообразований таких элементов, как железо и кислород, при одновременном снижении количества марганца, ниобия и тантала.

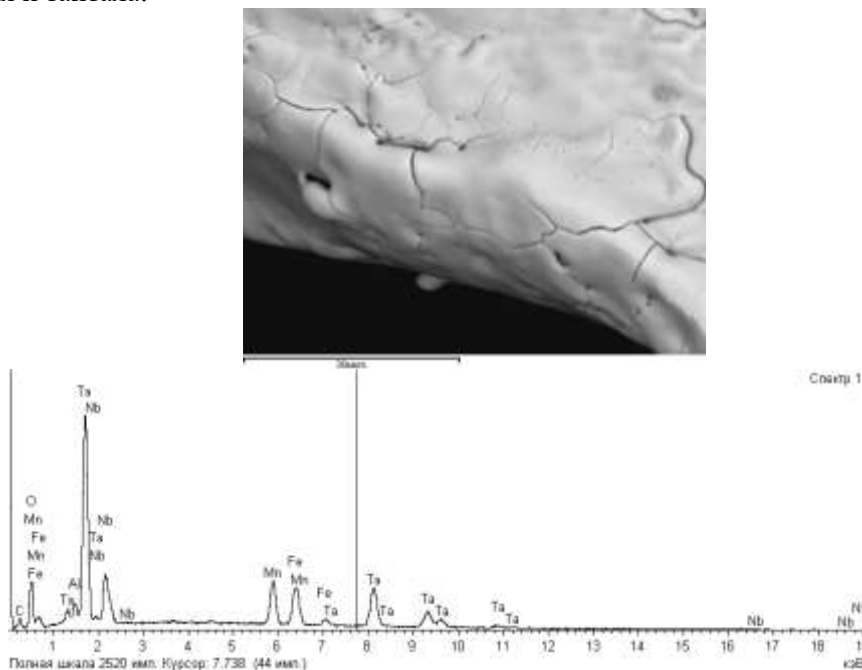


Рисунок 1. РЭМ-изображение поверхности частицы танталита после обработки МЭМИ ($N_{\text{имп}} \sim 5 \cdot 10^3$) и рентгеновский спектр от измененной области поверхности минерала

Изучение электрохимических свойств поверхности танталита и циркона показало, что в случае обработки минералов наносекундными МЭМИ ($N_{\text{имп}} \sim 10^4$, $t_{\text{обр}} = 100$ с) бесточный электродный потенциал танталита сдвигался в область положительных значений на 30 – 90 мВ в диапазоне изменения pH 2 – 8, а циркона — уменьшался на 43 мВ (pH 2.1) по сравнению со значениями потенциала минералов в исходном (без обработки МЭМИ) состоянии.

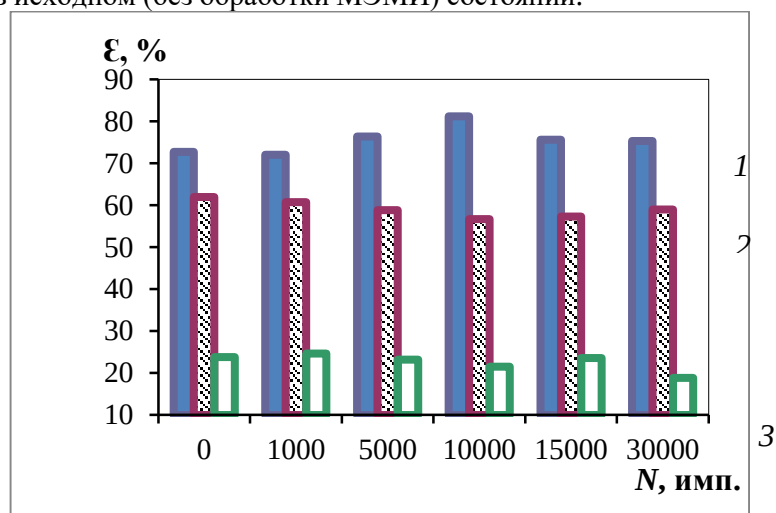


Рисунок 2 — Влияние воздействия МЭМИ на флотуемость минералов: 1 — колумбит, 2 — циркон, 3 — полевой шпат.

В результате проведенных экспериментов установлено, что флотуемость колумбита после предварительной обработки МЭМИ повышалась на 4–9 % в диапазоне изменения числа МЭМИ ($5 - 30 \cdot 10^3$ импульсов (рисунок 2). В области малой интенсивности импульсного воздействия (до ~ 5000 имп) флотационная активность минерала оставалась постоянной. Наибольшее увеличение флотационной активности колумбита ($\sim$ на 9 %) достигалось при режиме обработки $N=10^4$ имп.

Предварительная электромагнитная импульсная обработка циркона вызывала снижение флотируемости минерала в диапазоне изменения числа МЭМИ $(5 - 30) \cdot 10^3$ импульсов. Наибольшее снижение флотационной активности циркона наблюдалось при режиме электроимпульсной обработки 10^4 имп (рисунок 2). Таким образом, экспериментально найден рациональный режим предварительной МЭМИ-обработки минералов редких металлов (10^4 имп), при котором наблюдается повышение селективности флотационного разделения колумбита и циркона ($\Delta\epsilon = 11$ % без обработки МЭМИ, $\Delta\epsilon = 24,5$ % при обработке 10^4 имп).

Полученные результаты показали возможность применения электромагнитного импульсного воздействия для направленного изменения структурно-химических и электрохимических свойств минералов редких металлов и улучшения технологических показателей флотации при доводке черновых тантал-ниобиевых концентратов.

Автор выражает благодарность за научные консультации и помощь в проведении исследований академику РАН, проф. В.А. Чантурия, д.т.н. И.Ж. Бунину, к.г.-м.н. Е.В. Копорулиной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-17-10061).

Секция 8

«Перспективные композиционные покрытия и наноструктурные пленки функционального назначения»

СТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ АМГ2/ГРАФИТ +Al₂O₃

Аборкин А.В.

ФГБОУ ВО Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и
Николая Григорьевича Столетовых, Россия, aborkin@vlsu.ru

Холодное газодинамическое напыление (ХГН) является перспективным методом создания защитных покрытий [1] и объемных материалов [2] из порошков.

Главным преимуществом и принципиальным отличием данного процесса от других методов напыления (плазменного напыления, высокоскоростного газопламенного напыления и др.), является то, что в процессе ХГН происходит деформирование частиц порошка находящихся в твердой фазе. Это обеспечивает возможность сохранения исходного структурно-фазового состава, что особенно актуально при получении покрытий из нанокристаллических порошков.

В данной работе, использован подход к «конструированию» новых материалов при котором гетерогенный материал представляет собой двухуровневую систему. Структура гетерогенных материалов состоит из двух подструктур: наноконпозиционной структуры, присущей матричному материалу (АМг2/графит), и композиционной микроструктуры, характерной для материала в целом (АМг2/графит + Al₂O₃).

Порошок для ХГН был получен методом механического синтеза в шаровой планетарной мельнице за два технологических передела. На первом был получен наноконпозиционный порошок АМг2/графит [3]. Исходная шихта представляла собой гранулы глобулярной формы диаметром 1–2 мм из алюминиевого сплава АМг2 с добавлением 1 вес.% порошка графита (99.0%) фирмы Acros Organics с размером частиц менее 20 мкм. Обработку проводили в шаровой планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 6) с применением поверхностно активных веществ (стеариновая кислота 1 вес.%). при частоте вращения 600 об/мин в течении 6 часов. На втором переделе к полученному наноконпозиционному порошку добавляли 10, 25, 30, 35, 50, и 70 вес.% α-Al₂O₃ с средним размером частиц 30 мкм и продолжали обработку при тех же режимах в течении 15 минут.

В результате были получены порошки, представляющие собой механическую смесь, состоящую из агломератов и частиц Al₂O₃. Агломераты представляют собой частицы наноконпозиционного матричного материала, содержащего нанокристаллический графит и внедренные в них, а также расположенными на поверхности частицами Al₂O₃. Частицы Al₂O₃ имеют ангулярную форму с характерными поверхностями, соответствующими хрупкому разрушению.

Анализ результатов рентгеноструктурных исследований различных составов порошков, выполненный на рентгеновском дифрактометре (Bruker D8 Advance), показывает, что дифрактограммы имеют качественно схожий характер. Отмечено наличие пиков соответствующих алюминию и α-Al₂O₃. Также можно отметить отсутствие пиков, соответствующих углероду или фазам, образовавшимся в результате его взаимодействия с алюминием. Это вызвано тем, что в процессе механического синтеза происходит не только механическое расщепление графита, но и образуется аморфный (неупорядоченный) углерод, что снижает интенсивность дифракционных линий графита [4].

Полученные порошки напыляли на подложки из листа АМг2М (120±15 НВ), имеющего на поверхности лакирующий слой технически чистого алюминия (45±10 НВ) толщиной 50 мкм. Для напыления использовали установку ХГН (ДИМЕТ-404). Режим напыления – стационарный (напыление в точку) при температуре потока воздуха 270°С. расстояние от среза сопла до поверхности подложки 10 мм, время экспозиции 15 секунд.

Металлографические исследования поперечных шлифов показывают (см. рис. 1а), что в не зависимости от содержания Al₂O₃ сформированные покрытия достаточно плотные с равномерно распределенными частицами Al₂O₃ (средний размер 3–5 мкм) по толщине покрытия. Однако, нужно отметить наличие в покрытиях волнистых (расслоенных) трещин, протяженность которых с увеличением содержания Al₂O₃ уменьшается от нескольких сотен десятков микрометров.

Сравнение результатов рентгеноструктурного анализа порошков и сформированных покрытий говорит о том, что при ХГН не происходит изменений фазового состава. В тоже время отмечено увеличение на 10–20% полуширин пиков, соответствующих матричному материалу (АМг2/графит) после ХГН, что свидетельствует об увеличении размеров областей когерентного рассеяния покрытий.

Проведено изучение гетерогенного покрытия полученного напылением порошка, содержащего 30 вес.%. Al_2O_3 , с помощью просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2010). Характерные размеры кристаллитов, видимых на фотографиях менее 100 нм. На рис. 16 представлено типичное темнопольное изображение, дающее представление о размере кристаллитов матричного материала покрытия. Анализ полученных изображений свидетельствует об отсутствии преимущественной ориентации частиц алюминия и его оксида по отношению друг к другу или ориентационных соотношений между ними. Изучение тонкой структуры показало наличие между кристаллитами матричного материала участков, соответствующих нанокристаллическому графиту с сильно искривленными слоями.

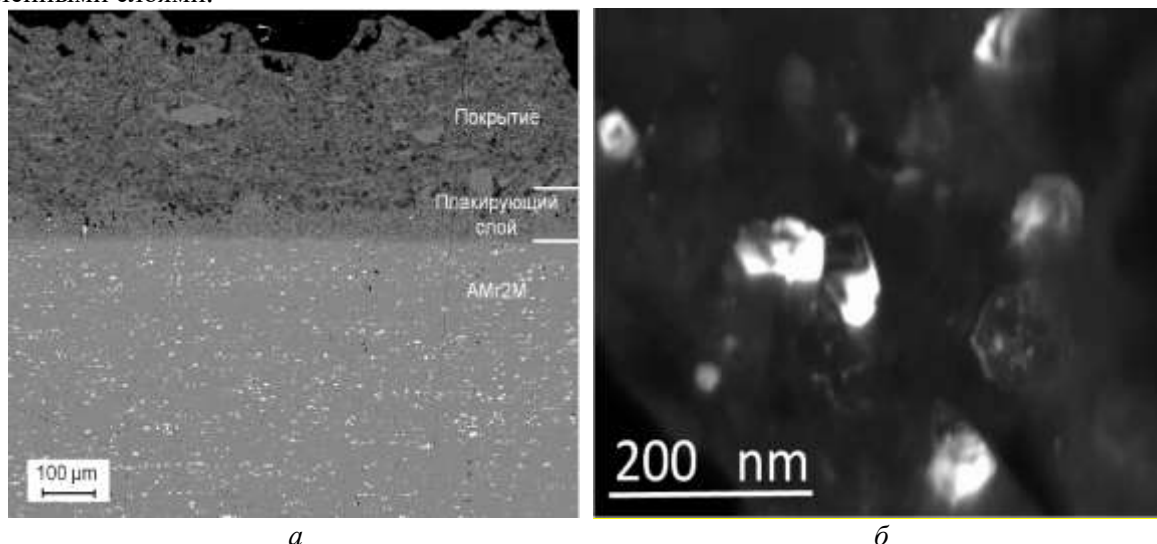


Рис. 1. СЭМ-изображение (а) и ПЭМ-изображение (б) порошкового покрытия $\text{AlMg}_2/\text{графит} + 30 \text{ вес.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$

Микротвердость покрытий измеряли на поперечных шлифах (Shimadzu HNV-2) при нагрузке на индентор 245 мН и выдержке 10 с. Сравнительный анализ значений микротвердости полученных для различных вариантов покрытий показывает, что увеличение содержания Al_2O_3 с 10 до 35 вес.% значительно повышает микротвердость (в ~1.8 раза) с 1.7 ГПа до 3.2 ГПа.

Суммарный анализ результатов изучения структурно-фазового состава и микротвердости гетерогенных покрытий позволяет говорить о перспективности используемого подхода к получению новых материалов, упрочнение которых в данном случае происходит за счет наличия наноконпозиционной матрицы представляющей собой нанокристаллический алюминий с распределенными в нем частицами нанокристаллического графита, а также механизмов дисперсного упрочнения микрометрическими частицами Al_2O_3 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-48-330156 p_a «Изучение элементного, структурно-фазового состава и эксплуатационных свойств наноструктурированных композиционных покрытий системы $\text{Al}-2\text{Mg}-\text{nC} + \text{Al}_2\text{O}_3$, полученных методом холодного газодинамического напыления»

Литература

1. Alkhimov A.P., Kosarev V.F., Papyrin A.N. Method Cold Gas-Dynamic Deposition // Soviet Physics Doklady, 1990, Vol. 35 (12), pp. 1047-1049.
2. Dupuis P., Cormier Y., Farjam A., Jodoin B., Corbeil A. Performance evaluation of near-net pyramidal shaped fin arrays manufactured by cold spray // International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, Vol. 69, pp. 34–43.
3. Aborkin A.V., Evdokimov I.A., Vaganov V.E., Alymov M.I., Abramov D.V., Khor'kov K.S. Influence of Mechanical Activation Mode on Morphology and Phase Composition of $\text{Al}-2\text{Mg}-\text{nC}$ Nanostructured Composite Material // Nanotechnologies in Russia, 2016, Vol. 11, No. 5–6, pp. 297–304.
4. Marshall C.P., Wilson M.A. Ball milling and annealing graphite in the presence of cobalt // Carbon, 2004, Vol. 42, pp. 2179–2186.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА SiC – TiN

Афонин А.Ю.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, tohafonin@gmail.com

Карбид кремния является перспективным материалом, ввиду уникального набора свойств, таких как высокая прочность, твердость, высокая теплопроводность, износостойкость и другие. Также широко известно применение покрытий нитрида титана в качестве защитного износостойкого покрытия на режущий инструмент, поверхности трения и т.д. Однако, все возрастающие требования к свойствам современных материалов приводят к задаче создания новых перспективных материалов. Сочетание свойств карбида кремния и нитрида титана позволит получить новый высокопрочный, износостойкий материал с комплексом уникальных свойств.

В результате работы были получены образцы композиционного материала SiC-TiN методом горячего прессования на установке Thermal technology Inc. HP20-3560-20. Исходными компонентами являлись порошки карбида кремния, полученного методом СВС, порошок титана. В качестве спекающих добавок были применены алюмо-итриевый гранат и иттрий-алюминий-цирконий. Обжиг проводился в среде азота при температуре 1600°C в течении 30 минут, с последующим повышением температуры до 1850°C с выдержкой в 30 минут. Удельное давление прессования составляло 30 МПа. Плотность, относительную плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость измеряли на микротвердомере Wolpert Wilson Instruments 401/402-MVD. Испытания на трехточечный изгиб проводили на установке Instron 3382.

№	Количество SiC, масс. %	Количество Ti, масс. %	Добавка	Количество добавки, масс. %	Плотность, г/см ³	Прочность на изгиб, МПа	Микротвердость	Отн. плотность
1	83	10	YAG	7	2,98	238,00	1073 HV 200	0,87
2	73	20	YAG	7	2,89	263,14	1280 HV 200	0,8
3	73	20	YAlZr	7	2,81	166,15	1327 HV 200	0,77
4	53	40	YAlZr	7	3,25	153,91	2183 HV 200	0,81

В результате обжига в среде азота происходило азотирование титана с получением нитрида титана стехиометрического состава. С увеличением количества титана прослеживается увеличение микротвердости материала более чем в 1,5 раза. Применение граната в качестве спекающей добавки показали лучшие результаты. При этом отмечено, что относительная плотность полученных материалов менее 0,9 и требуются дополнительные работы по улучшению материала.

Таким образом, показана перспектива композиционного материала SiC-TiN, а также предложен метод получения материала путем азотирования титана непосредственно при обжиге. Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение свойств полученного материала путем исследования влияния режима обжига, а также изучение других физико-механических свойств.

Выражаю благодарность Колмакову А.Г., Севостьянову М.А., Лысенкову А.С., Леонову А.В.

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

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

Разработка систем контролируемой доставки фармацевтических препаратов уделяется все большее внимание. Возможность локального воздействия медикаментов может решить целый ряд проблем, возникающих при иных способах доставки, а так же улучшить эффективность терапии в целом.

Одной из возможных областей применения данных систем контролируемой доставки является покрытие медицинских изделий типа «стент», служащих для расширения сузившихся полых органов организма человека. Локальное высвобождение лекарственных агентов из биodeградируемых покрытий может предотвратить возможные послеоперационные осложнения в месте имплантации стентов: образование повторного сужения-рестеноза, возникновение воспалительной реакции, тромбоза и др. Возникновение данных послеоперационных осложнений ведет к необходимости

повторного хирургического вмешательства и замене стента, что ведет к дополнительным рискам для пациента. Поэтому в настоящее время идет активное исследование как материалов основы биодеградируемых покрытий, так и возможных для введения в покрытие лекарственных средств.[1-5]

Эффективность систем с контролируемой доставкой фармацевтических препаратов во многом определяется свойствами самих материалов. Они должны быть атравматичными, биосовместимыми, биодеградируемыми, иметь целый ряд необходимых физико-химических и механических свойств. Предполагается, что перспективным материалом для получения систем с контролируемой доставкой фармацевтических препаратов является полилактид.

Цель данной работы заключалась в исследовании кинетики высвобождения фармацевтического препарата линкомицин из биодеградируемых биополимерных пленок на основе полилактида.

Пленки на основе полилактида получали методом литья раствора полимера с последующим испарением растворителя. Приготовление 3% растворов полилактида (Nature Work, USA), в 100% хлороформе (Иреа 2000, Россия) проводили перемешиванием до гомогенного состояния в течение 1 ч при температуре раствора 57°C. Для депонирования в мембрану лекарственных препаратов в однородный раствор добавляли порошок линкомицин гидрохлорида (Акрихин ХФК, Россия) в массовом соотношении 2%. Полученный раствор разливали по 6-12 мл в пластиковые формы диаметром 85 мм. После застывания мембраны высушивали при атмосферном давлении и температуре 40°C. В итоге получают пластичные мембраны содержащие линкомицин и имеющие толщину от 200 до 400 мкм.

Изучение кинетики высвобождения линкомицина из пленок на основе полилактида в раствор для экстракции проводили методом дифференциальной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой части спектра.

Рассматривали зависимость кинетики выхода линкомицина как от значения pH раствора экстракции, так и от толщины исследуемой пленки.

Общей является следующая закономерность, чем ниже значение pH, тем быстрее идет высвобождение антибиотика. Так для фильтров толщиной 200 мкм при pH 5,8 и при pH 9,0 динамика выхода линкомицина на начальных участках отличается почти в 2 раза. Для фильтров толщиной 300 мкм при pH 5,8 и при pH 9,0 динамика выхода линкомицина на начальных участках отличается только в 1,5 раза. Хотя есть и свои исключения, например, высвобождение линкомицина из фильтра толщиной 400 мкм созданного на основе полилактида слабо зависит от pH.

При кислых pH (<7.0) на первые и вторые сутки экстракции наблюдается следующая закономерность – чем тоньше мембрана, тем быстрее идет высвобождение. Так при pH 5,8 в первые сутки из 200 мкм мембраны в раствор выходит линкомицина около 0,010 М, из 300 мкм – 0,006 М, из 400 мкм – 0,003 М. При более длительных временах экспонирования данная зависимость инвертируется, так к 10 суткам из 200 мкм мембраны в раствор выходит линкомицина около 0,01 М, из 300 мкм – 0,03 М, из 400 мкм – 0,10 М. К 30 суткам данное правило сохраняется, из 200 мкм мембраны в раствор выходит линкомицина около 0,02 М, из 300 мкм – 0,03 М, из 400 мкм – 0,10 М.

Таким образом, в работе показано, что динамика высвобождения фармацевтического препарата линкомицин из биодеградируемых биополимерных пленок на основе полилактида зависит от технологии изготовления мембраны и условий при которых проводится экстракция. Биодеградируемые биополимерные пленки используемые в данном исследовании по техническим параметрам вполне пригодны для изготовления покрытий стентов и протезов с пролонгированным и контролируемым высвобождением лекарственных препаратов в окружающие ткани.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 16-08-01132 А

Список литературы

1. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады Академии наук, 2015, том 461, № 1, с. 49–52

2. Колмаков А.Г., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Леонова Ю.О., Сергиенко К.В., Заболотный В.Т. Материалы для медицинских изделий, обеспечивающих восстановление работы органов // Проблемы создания в России биосенсорных систем, используемых для лечения и непрерывной диагностики социально-значимых заболеваний / Агафонова Л.Е. [и др.]; под ред. Балякина А.А. – М., Два капитана. 2014. – 123 стр. с илл. – С. 31-35

3. E. O. Nasakina, A. S. Baikin, M. A. Sevost'yanov, A. G. Kolmakov, V. T. Zabolotnyi, K. A. Solntsev. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - Volume 48, Issue 4. – P. 477-486

4, Физико_химические подходы к выбору легирующих элементов в тройных сплавах с эффектами памяти формы на основе никелида титана: легирующий элемент – металлы групп IVA–VA. В.Д. Клопотов, А.А. Клопотов, А.И. Потекаев, В.Э. Гюнтер, Ю.Ф. Ясенчук, Ш.А. Джалолов, Е.С. Марченко, Э.В. Козлов. Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 2.

5. Интравазальная дилатация артерий с применением эластичных стентов из нитинола. В.В. Франц, О.А. Ивченко, И.А. Вишняков. Сибирский медицинский журнал, 2011, Том 26, № 1, Выпуск 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) И НИКЕЛЯ ДО И ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ 573 К

Бин С.В.

Россия, г. Кемерово, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», peen@ngs.ru

В настоящее время в различных областях науки и техники широкое применение находят ультратонкие металлические пленки и пленочные структуры на их основе наноразмерной толщины. Оксид молибдена (VI), нанесенный на различные носители (диоксид титана, кремнезем), вызывает фотостимулированную конверсию метана и метансодержащих газовых смесей (в различных газовых композициях). Устройства на основе MoO_3 могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев, электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров, сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [1]. Никель является основой большинства жаропрочных материалов, применяемых в аэрокосмической промышленности для деталей силовых установок, различных аппаратов, приборов с высокой коррозионной стойкостью. Пленки никеля применяют для изготовления фоторегистрирующих устройств и солнечных батарей, при создании устройств магнитной памяти, датчиков магнитного поля, в качестве антикоррозионного и износостойкого покрытий [2, 3].

В настоящей работе представлены результаты исследований оптических свойств наноразмерных систем на основе пленок оксида молибдена (VI) (толщиной $d = 2 \dots 10$ нм), никеля (толщиной $d = 2 \dots 12$ нм) до и после теплового воздействия при температуре 573 К в зависимости от времени воздействия. Рассмотрено влияние подслоя MoO_3 на термические превращения в пленках Ni.

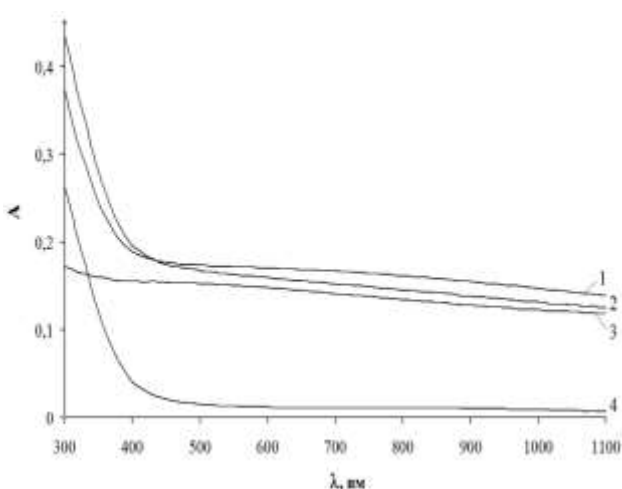


Рис. 1. Спектры поглощения наноразмерной системы $\text{MoO}_3 - \text{Ni}$ (1 – экспериментальная кривая, 2 – расчетная кривая), пленок Ni ($d = 11$ нм) (3) и MoO_3 ($d = 9$ нм) (4) до термического воздействия

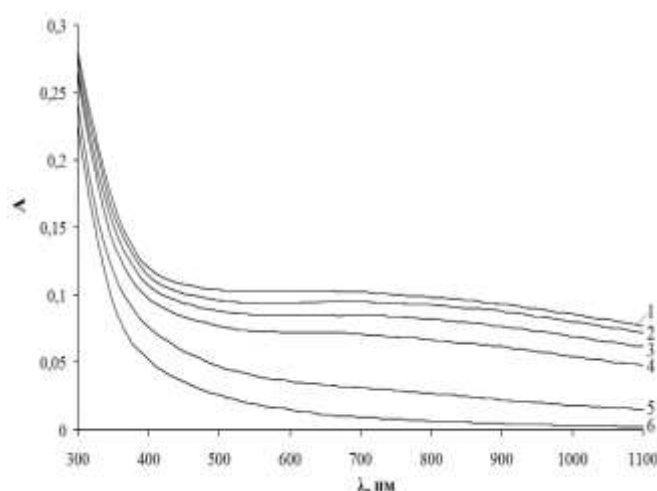


Рис. 2. Спектры поглощения наноразмерной системы $\text{MoO}_3 - \text{Ni}$ ($d(\text{MoO}_3) = 5$ нм, $d(\text{Ni}) = 6$ нм) до (1) и после термического воздействия при 573 К: 2 – 1; 3 – 3; 4 – 7; 5 – 13; 6 – 22 мин

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоёв MoO_3 и Ni на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Двухслойные системы $\text{MoO}_3 - \text{Ni}$ готовили путем последовательного нанесения слоев никеля на слой MoO_3 (предварительно нанесенный на подложку из стекла) [3]. Толщину пленок определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры ($T = 573$ К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Тулячка 3П». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли спектрофотометрическим методом [1, 3].

В результате исследований оптических свойств наноразмерных плёнок MoO_3 , Ni , и двухслойных систем $\text{MoO}_3 - \text{Ni}$ было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термической обработки существенно зависят от толщины каждого из слоёв MoO_3 , Ni [1, 3]. На рис. 1 представлены спектры поглощения системы $\text{MoO}_3 - \text{Ni}$ и индивидуальных пленок MoO_3 , Ni до термической обработки.

Спектры поглощения систем в коротковолновой области спектра ($\lambda = 300\text{--}400$ нм) в значительной степени определяются поглощением пленок MoO_3 , тогда как в длинноволновой области спектра ($\lambda = 400\text{--}1100$ нм) в основном проявляются полосы поглощения пленок никеля.

Для выяснения возможного влияния подслоев оксида молибдена (VI) и никеля друг на друга в процессе приготовления систем $\text{MoO}_3 - \text{Ni}$, были сопоставлены экспериментальные спектры поглощения систем с рассчитанными спектрами поглощения, полученными суммированием при каждой длине волны значений оптической плотности индивидуальных пленок MoO_3 и Ni такой же толщины (рис. 1). Установлено, расчетные кривые всех исследованных образцов не совпадают. Что может быть связано с формированием при приготовлении систем дополнительного количества центров окраски [1]. Из рис. 1 видно, что при последовательном нанесении пленки Ni на пленку MoO_3 наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 300\text{--}400$ нм с максимумом при $\lambda \approx 350$ нм и увеличение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 400\text{--}1100$ нм с максимумом при $\lambda \approx 870$ нм. Это связано с уменьшением концентрации центров $T_1 [(V_a)^{++} e]$ (анионная вакансия кислорода с одним захваченным электроном) и увеличением концентрации центров $T_2 [e (V_a)^{++} e]$ (анионная вакансия кислорода с двумя захваченными электронами) [1].

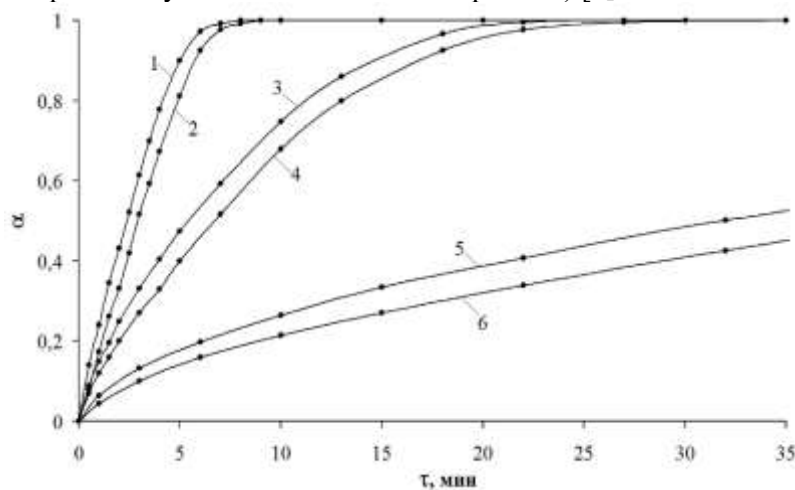


Рис. 3. Зависимость степени превращения пленок никеля на пленках MoO_3 (1, 3, 5) и на стекле (2, 4, 6) при 573 К: 1, 2) 3; 3, 4) 6; 5, 6) 12 нм

В процессе тепловой обработки систем $\text{MoO}_3 - \text{Ni}$ спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Так, по мере увеличения времени теплового воздействия наблюдается последовательное уменьшение оптической плотности, при этом полоса поглощения с максимумом $\lambda = 870$ нм перестает проявляться (рис. 2).

По результатам измерений оптической плотности и отражательной способности, применяя подход, предложенный в работе [3] были рассчитаны, построены и сопоставлены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (τ – время термической обработки) пленок Ni , нанесенных на стеклянные подложки и пленки MoO_3 . Для расчета значений оптической плотности пленок Ni нанесенных на пленки MoO_3 из экспериментальных спектров поглощения систем $\text{MoO}_3 - \text{Ni}$ вычитали спектры поглощения индивидуальных пленок MoO_3 до и после термообработки систем

MoO₃ – Ni. Обнаружено, что степень превращения пленок Ni в оксид никеля (II) [3] на стеклянных подложках незначительно меньше степени превращения пленок Ni в системах MoO₃ – Ni (рис. 3).

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Э.П. Суrowому.

Литература

1. Суrowой, Э.П. Термопревращения в наноразмерных слоях MoO₃ / Э.П. Суrowой, Н.В. Борисова // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2120–2125.

2. Степанов, А.Л. Синтез и измерения магнитных свойств наночастиц никеля во фториде магния // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. вып. 4. С. 49-54.

3. Surovoi, E.P. Kinetic Laws of Thermal Transformations in Nickel Nanofilms / E.P. Surovoi, L.N. Bugerko, V.E. Surovaya, S.V. Bin // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, V. 88, № 12, P. 2172-2178.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Грибанов Е.Н.

Россия, ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева»
gribanovEN@gmail.com

Разработка новых материалов, обладающих улучшенным комплексом свойств остается приоритетным направлением развития науки. Особого внимания заслуживают алюмосиликаты. Они нашли широкое применение при решении экологических задач, в химическом анализе, в химической и нефтехимической промышленности в качестве катализаторов и осушителей газов, при получении новых наноматериалов и наноструктур с потенциально уникальными физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

Интерес представляет получение тонкопленочных покрытий на основе алюмосиликатов с периодической структурой. Потенциальные преимущества и сферы применения данного материала связаны с возможностью его использования в качестве высокоэффективных катализаторов; матрицы-носителя наночастиц различной природы; при разработке новых систем для тонкослойной хроматографии, а также твердотельных тест-систем и датчиков.

Целью настоящей работы явилось получение тонкопленочного покрытия на основе алюмосиликата на поверхности подложки и систематическое изучение особенностей морфологии его поверхности.

Получение пленочного покрытия на основе алюмосиликата проводили электролизом водных растворов силиката натрия различной концентрации при постоянном напряжении, в качестве электродов использовали алюминиевую фольгу (99,999%). Контроль напряжения осуществляли источником питания GPS 73303, изменение силы тока при электролизе фиксировали мультиметром APPA 208.

Нами обнаружено, что при электролизе водного раствора силиката натрия при различном напряжении на аноде происходит формирование механически прочной пленки с высокой степенью адгезии к поверхности подложки. Об её элементном составе судили по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии реализуемой на приставке INCA Energy-250 к электронному микроскопу JSM-6380LV. Во всех образцах обнаружены элементы Si, Al, O, Na (рис. 1) равномерно распределенные по поверхности образца.

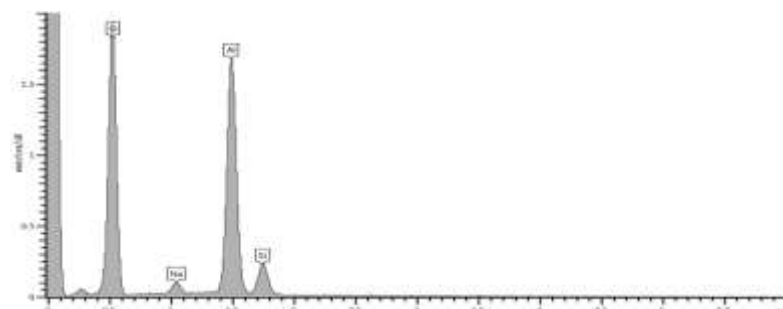


Рис. 1. Типичный EDX-спектр фрагмента поверхности пленки

Идентификацию природы образующегося покрытия проводили путем сравнения полос поглощения (ПП) в его ИК-спектре (таблетирование с KBr) с характеристическими ПП для алюмосиликатов. В ИК-спектре пленки присутствуют ПП характерные для алюмосиликатов. Так наиболее интенсивные полосы поглощения в области частот 950-1250 и 420-500 см^{-1} отнесены к колебаниям внутри тетраэдров $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$ -каркаса; полоса поглощения при 1069 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям $\nu(\text{Si}, \text{Al}-\text{O})$, а полоса поглощения при 474 см^{-1} отнесена к деформационным колебаниям $\delta(\text{Si}, \text{Al}-\text{O}_4)$. Валентным колебаниям, в которых участвуют в основном алюмо- и/или кремнекислородные тетраэдры, отвечают полосы поглощения в области 620-800 см^{-1} .

Далее изучено влияние напряжения, времени и температуры электролиза на морфологию поверхности образующейся пленки и её толщину. Напряжение изменяли от 2.0 до 25.0 В, эксперименты проводили при температурах $22 \pm 1^\circ\text{C}$ и $32 \pm 1^\circ\text{C}$, об окончании электролиза судили по достижению постоянного значения силы тока в системе.

Установлено, что повышение напряжения приводит к образованию более «рыхлого» покрытия. Толщина пленки (микрометр *Pobedit*) при достижении окончания её роста составляет $\sim 16.5 \pm 2.5$ мкм не зависимо от величины приложенного напряжения.

Исследование морфологии поверхности пленки проводили методом атомно силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп *СММ-2000*). На рисунке 2 представлено типичное АСМ изображения поверхности изучаемого материала. Прослеживается наличие периодической структуры элементами которой являются поры строго определенного размера и формы, плотно прилегающие друг к другу. Размер пор колеблется в зависимости от приложенного напряжения от 15-25 нм до 250-300 нм, расстояние между ними составляет от 15-25 нм до 100-120 нм. Поверхность изучаемых объектов геометрически однородна - перепад высот составляет не более 10-20 нм.

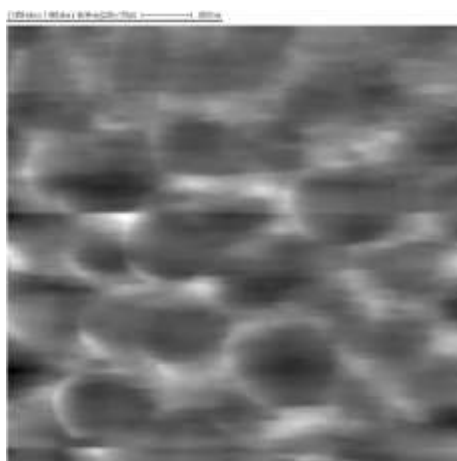


Рис. 2. Типичное АСМ изображение поверхности пленки. Размер изображения 1.85×1.45 мкм

На рисунке 3 представлен характер зависимости плотности тока от времени электролиза при постоянном напряжении. Из него видно, что плотность тока проходит через минимум, увеличивается до максимального значения и далее уменьшается по экспоненциальному закону. Особенностью данного процесса является резкое падение плотности тока в начальный этап формирования пленки. Это можно объяснить изменением проводимости за счет увеличения сопротивления слоя алюмосиликатов, формирующегося на поверхности анода – лимитирующей стадией процесса является транспорт ионов через слой алюмосиликатов.

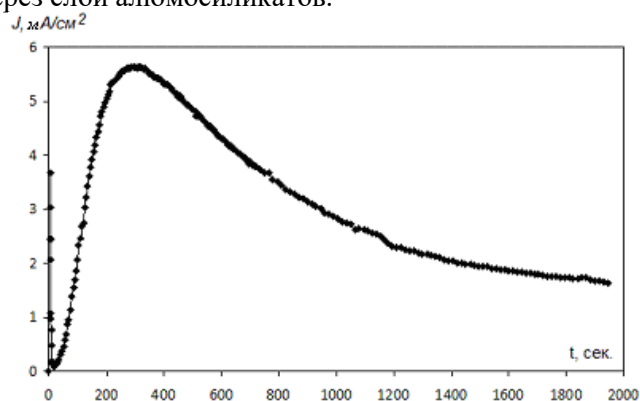


Рис. 3. Зависимость плотности тока от времени при электролизе ($U=4.0 \text{ В}$)

Таким образом, в работе показана возможность получения тонких пленок на основе алюмосиликата от нано- до микрометровой толщины, отличающихся периодической структурой. Размер и форму характеристических элементов данного покрытия возможно целенаправленно контролировать. Установлено влияние условий получения данных структур (напряжение, время, температура и состав элетролита) на характер морфологии поверхности пленки, её целостность и постоянство толщины. Полученные данные полезны как для фундаментальной науки, при исследовании свойств двумерных объектов, так и в прикладном характере при разработке каталитических, сенсорных, хроматографических и оптических систем, потенциально обладающих новыми уникальными характеристиками.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА ПРЯМОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ

Данилов Е.А.

Российская Федерация, АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», danilovegor1@gmail.com

В настоящее время существует острая потребность в замене традиционно используемого материала прозрачных электродов для солнечных элементов, светодиодов, сенсорных технологий и др. – оксида индия-олова (ITO) на другие прозрачные проводящие пленки, в первую очередь, на основе металлических и углеродных наночастиц, что связано с хрупкостью, недостаточно высокими оптическими свойствами (высокий коэффициент отражения, высокое поглощение в ИК-области) ITO, а также с истощением мировых запасов индия. К наиболее перспективным заменителям ITO в последнее время относят пленки на основе графена, как непосредственно выращенные на металлических подложках методом CVD, так и полученные по различным вариантам тонкопленочных технологий. К преимуществам прозрачных электродов на основе графена относят гибкость (возможность многоциклового изгиба без деградации свойств), хорошие оптические свойства, химическую инертность, потенциальную дешевизну. Вместе с тем, эксплуатационные свойства описанных в литературе пленок (поверхностное электросопротивление, прозрачность) пока остаются на недостаточном для конкуренции с ITO уровне.

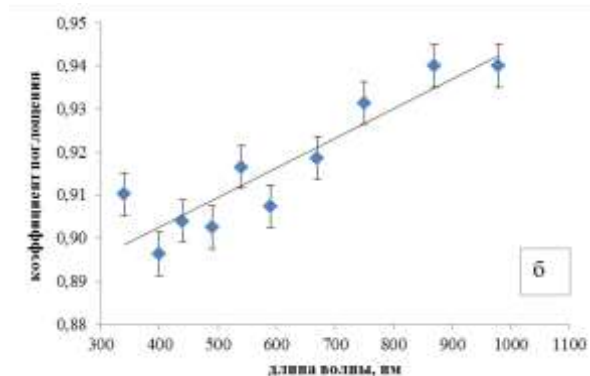
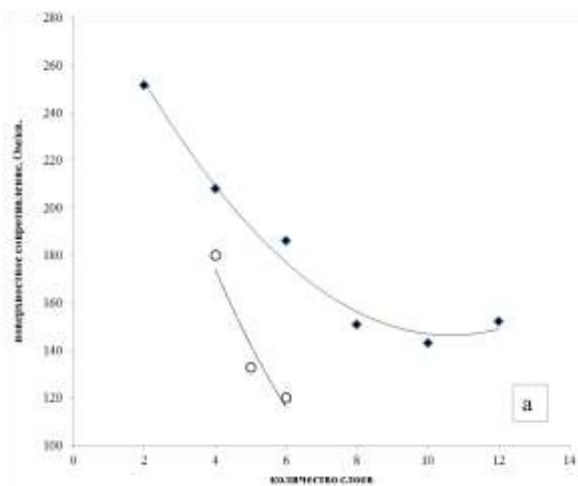


Рис. 1. Основные свойства полученных пленок: а – зависимость поверхностного электросопротивления пленок от числа слоев (♦ - прозрачные пленки на основе центрифугированных суспензий, ○ – нецентрифугированные исходные суспензии); б – типичный оптический спектр пленки (6 слоев, прозрачная).

Методика Ленгмюра-Блоджетт, традиционно применяемая для создания высокоплотных нанопленок ПАВ и полимерных материалов, может быть адаптирована для получения покрытий и на основе твердых частиц. Так, в литературе описано несколько вариантов получения пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе оксида графена, в т.ч. с последующим восстановлением их до графеновых частиц. В настоящей работе описывается получение прозрачных проводящих покрытий на диэлектрических подложках (стекло, кварц, ниобат лития, полимерные материалы и др.) с

использованием в качестве исходного материала водно-спиртовых суспензий малослойных графеновых частиц, полученных методом эксфолиации водной суспензии термоочищенного природного графита в присутствии ПАВ по методике, описанной в [1]. Полученные суспензии малослойных графеновых частиц (с примесью измельченного графита) общей концентрацией 6 мг/мл подвергались центрифугированию (при скорости вращения вала 4000-8000 об./мин.) для отделения многослойных частиц, и полученные прозрачные суспензии после разбавления спиртом использовались для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт ХУ-типа в ванне Ленгмюра LT-111 (субфаза – бидистиллированная вода). Для получения проводящих пленок требовалось нанесение не менее 2 слоев. Полученные пленки высушивались на воздухе при комнатной температуре и затем под вакуумом (остаточное давление менее 1 мм рт.ст.) при 120°C. Для каждой пленки определялось поверхностное электросопротивление и коэффициент пропускания при 540 нм. Для отдельных пленок снимался оптический спектр в интервале длин волн 300-1050 нм.

На рис. 1а представлена зависимость поверхностного сопротивления полученных пленок

Ленгмюра-Блоджетт для суспензий, подвергнутых центрифугированию и непрозрачных исходных суспензий. Видно, что нанесение 8 слоев пленки из прозрачной суспензии позволяет получать покрытия с низкими значениями поверхностного электросопротивления (около 140 Ом/кв.), заметно превосходящими опубликованные в литературе (см. табл. 1) значения, причем содержание остаточного графита (см. нижнюю кривую) до 50 масс.% и более не приводит к принципиальному падению электросопротивления пленок. Вместе с тем, уровень электропроводности полученных покрытий несколько уступает ИТО.

На рис. 1б приведен типичный оптический спектр полученной пленки (6 слоев). Видно, что пленка отличается высоким коэффициентом пропускания (90-95%) со слабой линейной зависимостью от длины волны.

Таблица 1.

Сопоставление типичных свойств получаемых пленок с опубликованными аналогами

№ п/п	Материал покрытия	Электро-сопротивление, Ом/кв.	Коэффициент пропускания, %	Источник
1	Графен прямой эксфолиации	143-186	88-92	настоящая работа
2	Оксид графена+восстановление	459	90	[2]
4	Графен (CVD-пленка)	200	85	[3]
6	Графен+полиимид, центробежное литье	800	82	[4]
7	ИТО	2-200	85-95	[5]

Автор выражает искреннюю благодарность В.С. Дмитриевой за бесценную помощь в проведении экспериментов, В.М. Самойлову – за общее руководство работой и оценку пьезохарактеристик полученных пьезодатчиков, Ю.В. Гаврилову (РХТУ) – за ценные советы и материальное обеспечение работы, а также А.В. Николаевой – за предоставленные образцы суспензий графеновых частиц.

Работа выполнена в рамках проекта ФИОП (Соглашение №223/4997-Д от 26.11.2015)

Список использованной литературы:

1. V.M. Samoilov, E.A. Danilov, A.V. Nikolaeva et al. Carbon 2015. 84; pp. 38-46.
2. Q. Zheng, W.H. Ip, X. Lin et al. ACS Nano 2011. 5(7); pp. 6039-6051.
3. W. Cai, Y. Zhu, X. Li et al. Appl. Phys. Lett. 2009. 95; 123115.
4. J. Wu, M. Agrawal, H.A. Becerril et al. ACS Nano 2010. 4(1); pp. 43-48.
5. G.J. Exarhos, X.D. Zhou. Thin Solid Films 2007. 515; pp.7025-7052.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИДА АММОНИЯ В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА АНОДИРОВАНИЯ ТИТАНА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Денисенко А.В.

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева»,
Москва, Российская Федерация, andreydenisenko92@gmail.com

Процессы фотокаталитической очистки водной и воздушной среды являются перспективными направлениями в экологическом катализе. Весьма интересными объектами, с точки зрения

технологического использования, являются пленочные фотокатализаторы на основе нанотрубчатого покрытия диоксида титана (НТП TiO_2), полученного методом анодирования.

С целью улучшения фотокаталитической (ФК) активности нанотрубчатого покрытия диоксида титана было проведено исследование по влиянию концентрации фторида аммония в растворе электролита анодирования на характеристики покрытия и его фотокаталитическую активность. Получение фотокатализатора проводили согласно методике [1], за исключением лишь концентрации фторида аммония в электролите, которая варьировалась в диапазоне 0.05 – 1.50 масс.%. Исследование фотокаталитической активности проводили в реакции фотокаталитического окисления метиленового голубого (МГ), исходная концентрация которого составляла $C_0 = 5$ мг/л. Геометрическая площадь фотокатализатора была равна 3.24 см^2 . В качестве источника смешанного излучения использовали облучатель ULTRA-VITALUX с интенсивностью светопотока $I=100 \text{ мВт/см}^2$. Концентрацию МГ определяли по спектру поглощения раствора МГ на спектрофотометре СФ-2000 («ОКБ Спектр», Россия). Морфологию образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6510 LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Напряжение на ускоряющем электроде составляло 20 кВ. Максимальное увеличение при съемке микрофотографий достигало $\times 60000$.

Экспериментальные данные по кинетике фотоокисления метиленового голубого на НТП TiO_2 представлены на рисунке 1.

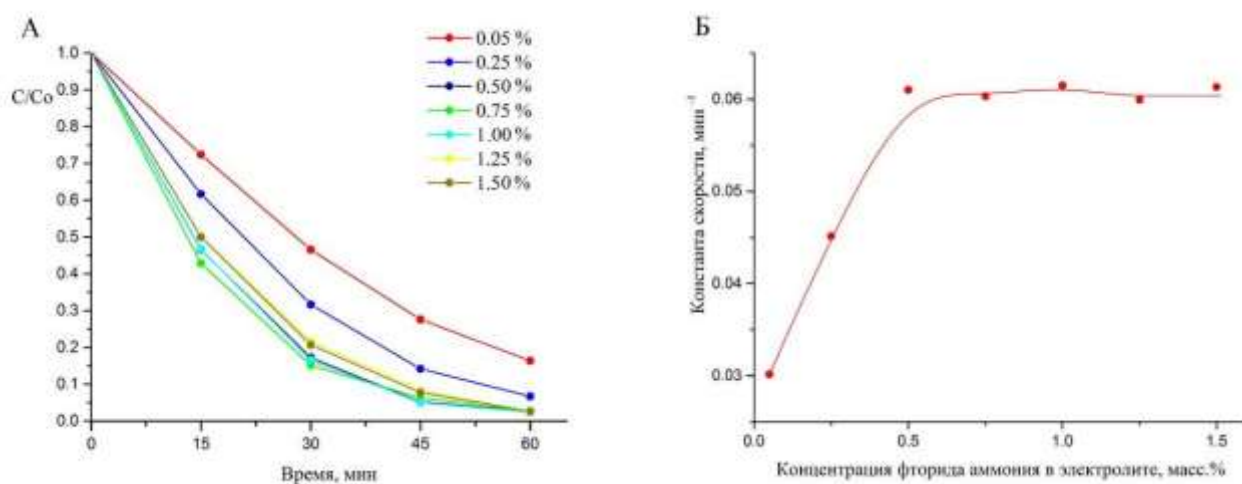


Рисунок 1. А - Кинетические кривые окисления метиленового голубого на образцах НТП TiO_2 , полученных методом анодирования в этиленгликолевых растворах состава (масс.%): H_2O – 4,00, NH_4F – 0,05 – 1,50. Б - константы скорости реакции фотоокисления метиленового голубого в зависимости от концентрации NH_4F в растворе электролита анодирования.

Как видно из рисунка 1А, все образцы проявляют фотокаталитическую активность в реакции окисления МГ. Однако, образцы, полученные в электролитах с 0.05 и 0.25 масс.% NH_4F , демонстрируют меньшую ФК активность относительно остальных образцов.

Из полученных данных были рассчитаны константы скорости реакции первого порядка. На рис. 1Б представлена зависимость константы скорости реакции первого порядка от концентрации фторида аммония в электролите анодирования. С ростом концентрации фторида аммония в растворе анодирования значение константы скорости увеличивается от 0.03 мин^{-1} до 0.06 мин^{-1} на образцах, полученных в растворе с содержанием NH_4F 0.05 масс.% и 0.50 масс.%, соответственно. С дальнейшим ростом концентрации NH_4F в растворе анодирования увеличение ФК активности не наблюдается, кривая зависимости выходит на плато. Ранее нами были получены данные по влиянию концентрации фторида аммония в растворе анодирования на структуру и геометрические характеристики синтезированных НТП TiO_2 , при этом установлено, что с ростом концентрации фторида аммония увеличивается длина нанотрубок TiO_2 , а также подвергается изменениям морфология внешней стенки нанотрубок [2]. На основании этих данных аномально низкую ФК активность образца, когда в электролите содержится 0.05 масс.% NH_4F , можно объяснить образованием пористой структуры, а не нанотрубчатой, что хорошо видно на рисунке 2А. С ростом концентрации NH_4F происходит образование нанотрубчатой структуры с гексагональной самоорганизацией (Рисунок 2Б). Нанотрубки обладают плотной упаковкой, а также узким распределением по размерам. Наиболее вероятно, рост ФК активности связан с увеличением активной площади поверхности катализатора, за счет роста нанотрубок в длину [2]. Однако, принимая

во внимание тот факт, что изменение концентрации фторида аммония влечет за собой изменение в ряде характеристик покрытия, в том числе элементного состава покрытия, этот вопрос требует более детального исследования.

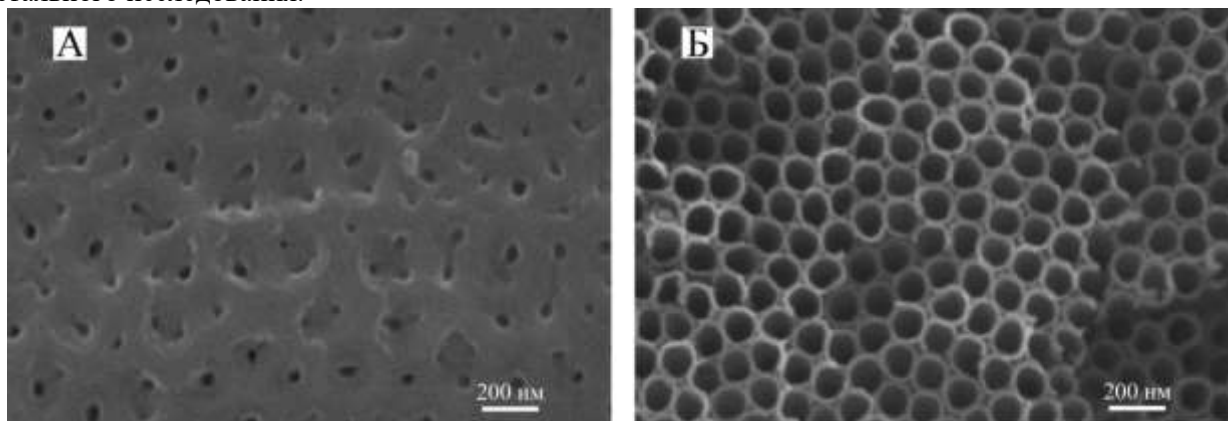


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности образцов НТП TiO_2 , полученных методом анодирования титана при 60 В, 25 °С и продолжительности синтеза 3 часа. Состав этиленгликолевых растворов (масс.%): H_2O - 4,0, NH_4F – 0,05 (А) и 1,00 (Б).

С целью получения фотокатализатора с максимальной ФК активностью в реакции окисления МГ при заданных условиях ($k_{\text{скорости}} = 0.06 \text{ мин}^{-1}$), в ходе исследования было рекомендовано содержание фторида аммония в растворе анодирования - 0.50 масс.%. Дальнейшее увеличение концентрации фторида аммония в электролите не приводит к повышению активности покрытий.

Изложенные результаты позволяют заключить: при разработке фотокатализаторов на основе наноструктурированного диоксида титана необходимо принимать в рассмотрение не только физико-химические характеристики (химический состав, состояние поверхности) и геометрическую площадь пленочного покрытия фотокатализатора, но и геометрические характеристики нанотрубок, которые ответственны за доступ светового потока к внешней и внутренней поверхности катализатора.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору кафедры ТНВиЭП РХТУ им.Д.И. Менделеева Михайличенко А.И., а также ведущему инженеру ЦКП им.Д.И. Менделеева, к.х.н. Морозову А.Н.

Литература:

1.Михайличенко А.И., Морозов А.Н. Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 74 – 78.

2.Денисенко А.В., Пекарева Н.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Влияние концентрации фторид-ионов на морфологию пленок TiO_2 , получаемых анодированием титана в водноэтиленгликолевых растворах // Успехи в химии и химической технологии. Том 30.2016. №3. с.92 – 94.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ CU-MO-S

Жарков С.Ю.

Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, retc@ispms.tsc.ru

Введение. На сегодняшний день актуальной задачей является создание вращающихся контактных устройств, работающих в автоматических космических аппаратах в условиях открытого космоса, представляющих из себя скользящий контакт из щеток и вращающегося контактного кольца, с длительным ресурсом работы [1]. В настоящее время ведутся работы по созданию износостойкого материала с высокой электропроводностью для щеток и колец, а также ведется поиск способов повышения ресурса работы имеющихся материалов [2]. Для смазывания узлов в открытом космосе применяются различные твердые смазки, наиболее распространение из которых, благодаря своим свойствам получил дисульфид молибдена [3-5]. Однако смазывание узлов вращающихся контактных устройств этим материалом невозможно в силу высокого электросопротивления дисульфида молибдена. Перспективной задачей является создание антифрикционных покрытий, обладающих высокой износостойкостью и низким электрическим сопротивлением.

Данная работа посвящена изучению изменения износостойкости медной пары трения с покрытием на основе системы Cu–Mo–S при работе в атмосфере аргона.

Материалы и методы исследования. В качестве экспериментальных образцов использовались параллелепипеды из меди марки М1. Контртела в виде дисков изготавливались из того же материала. Рабочая сторона их шлифовалась и полировалась до величины шероховатости не хуже $R_a = 0,63$ мкм. Покрытия на основе системы Cu–Mo–S осаждались в вакуумной установке УВН-05МД «Квант» при давлении аргона 0,3 Па с помощью магнетрона, оснащенного композиционной мишенью специальной конструкции, представляющей собой медный диск с проточенными кольцевыми канавками, в пазы которой был запрессован порошок дисульфида молибдена. Толщина покрытий достигала ~ 60 мкм.

Образцы испытывались на износ в атмосфере аргона по схеме «колодка–вал» при скорости относительного скольжения 0,5 м/с и нагрузке 0,4 Н на специальной машине, представляющей из себя макет вращающегося контактного устройства.

Поверхность следа износа образцов и поверхность контртела исследовалась методами растровой электронной микроскопии на микроскопе LEO EVO 50XVP.

Толщина пленки переноса на рабочей поверхности контртела измерялась масс – спектрометром вторичных ионов MS-7201M (SEIMI) в режиме травления пучком ионов аргона.

Удельное электрическое сопротивление измерялось на образцах из стекла с осажденным покрытием четырехзондовым методом. В данном методе использовалась четырехзондовая головка с линейным расположением зондов.

Результаты и обсуждение. Осажденное покрытие имеет металлическую электропроводность. Удельное электрическое сопротивление покрытия на основе системы Cu–Mo–S, измеренное четырехзондовым методом $(22,8 \pm 3) \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

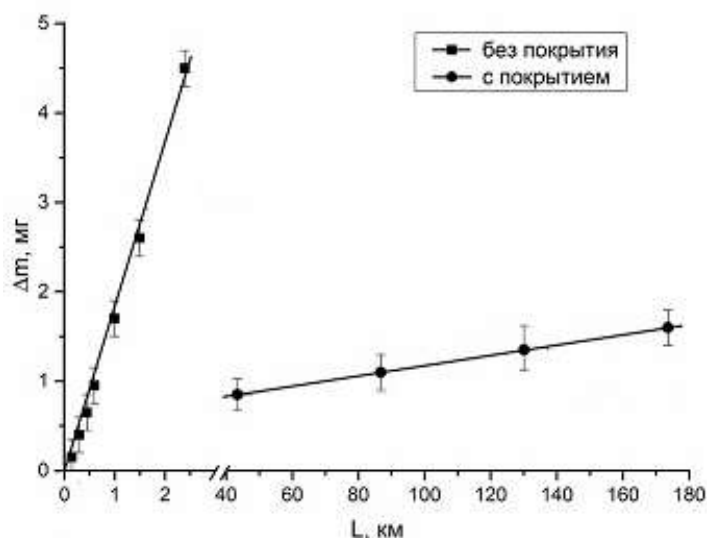


Рис.1. Кривые изнашивания в атмосфере аргона медной пары трения с покрытием системы Cu–Mo–S и без покрытия

Триботехнические испытания в атмосфере аргона показали многократное увеличение износостойкости медной пары с покрытием системы Cu–Mo–S по сравнению медной пары без покрытия. На рис. 1 представлены их кривые изнашивания. Тангенсы угла наклона полученных кривых различаются в 38 раз, из чего следует, что покрытие системы Cu–Mo–S повышает износостойкость медной пары трения в 38 раз при испытании в атмосфере аргона.

Исследование морфологии поверхности следа износа и поверхности контртела после проведенных испытаний с помощью растровой электронной микроскопии показало, что морфология поверхности медной пары без покрытия характерна для адгезионного вида изнашивания. Поверхность имеет грубый рельеф, с местами вырыва и налипания материала, как на поверхности образца, так и на поверхности контртела. Адгезионное изнашивание характерно для пары трения из цветных металлов, особенно если пару образует одинаковый металл [6]. Исследование морфологии поверхности следа износа образца с покрытием показало, что поверхность изнашивания гладкая, на поверхности присутствуют участки питтинга, что говорит о протекании усталостного изнашивания. Также установлено, что в процессе трения образца с покрытием на поверхность контртела в процессе трения переносится покрытие с поверхности образца в виде пленки переноса. Пленка переноса и

покрытие на поверхности образца образовывали граничные слои, предотвращающие непосредственный металлический контакт образца и контртела в процессе трения, препятствуя появлению адгезионного изнашивания. При этом в этих слоях локализовывались сдвиговые деформации, предохраняя нижележащие слои от разрушения, а низкое сопротивление на сдвиг граничных слоев обеспечила относительно малые потери на трение. При отделении продуктов изнашивания из зоны трения выносились граничные слои, а обнаженные ювенильные металлические участки адсорбировали граничный слой с контрповерхности, постепенно истощая их. Уменьшение толщины пленки переноса на поверхности трения подтверждается их исследованием с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов. Такое поведение антифрикционного покрытия характерно для твердых смазок.

Заключение. Таким образом, в работе показано, что электропроводящее антифрикционное покрытие на основе системы Cu–Mo–S работает как твердая смазка, повышающая износостойкость медной пары трения в 38 раз путем образования на поверхности трущихся тел граничных слоев с низким сопротивлением на сдвиг и предотвращающих появление непосредственного металлического контакта в процессе трения.

Автор работы выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Сергееву Виктору Петровичу за постановку задачи, помощь в организации исследований, обсуждение и систематизацию полученных результатов.

Список литературы:

- 1.Авербух В.Я., Гамыгин К.А., Глушкин Я.А. и др. Ферромагнитные электроконтактные материалы для многоканальных вращающихся контактных устройств//Электрические контакты. – Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2002. – С.148-150.
- 2.Авербух В.Я., Гамыгин К.А., Прохоров Ю.Н. и др. Вращающиеся контактные устройства с длительным ресурсом работы//Вопросы электромеханики. Труды ВНИИЭМ. – 2008. – Т.7. – С.4-6
- 3.Baker C.C., Chromik R.R., Wahl K.J., Hu J.J., Voevodin A.A. Preparation of chameleon coatings for space and ambient environments//Thin Solid Films – 2007. – V. 515. – P. 6737–6743.
- 4.Chromik R.R., Baker C.C., Voevodin A.A., Wahl K.J. In situ tribometry of solid lubricant nanocomposite coatings // Wear – 2007. – V. 262. – P.1239–1252.
- 5.Сергеев В.П., Воронов А.В., Сергеев О.В., Пушкарева Г.В. Трибологические свойства подшипниковой стали ШХ-15 с покрытием MoS_x после обработки пучком ионов молибдена // ФиХОМ. – 2005. - №6. – С.38 – 42.
- 6.Алеутдинова М.И., Фадин В.В., Беляев С.А. Трение спеченных композитов на медной основе // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т.7. – №S1-1. – С. 427-429.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Имшинецкий И.М.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория композиционных покрытий
биомедицинского назначения, e-mail: igorimshin@gmail.com*

Введение

Метод плазменного электролитического оксидирования доказал свою эффективность в формировании защитных покрытий на сплавах магния. Обладая высокой адгезией к подложке такие покрытия существенно повышают рабочие характеристики изделия [1–4]. Однако покрытия, формируемые на магниевых сплавах методом ПЭО, обеспечивают недостаточно высокую степень защиты от коррозионного воздействия из-за высокой пористости.

Для устранения этого недостатка, исследователи предлагают ряд мер, направленных на заполнение пор химически инертным веществом. Перспективным материалом, в этом отношении, является ультрадисперсный политетрафторэтилен, который разработан в Институте химии Дальневосточного отделения наук Российской академии наук и обладает высокой химической стойкостью и стабильностью во времени [5, 6]. Одним из способов нанесения полимера, может быть электрофоретическое осаждение, которое позволяет внедрить частицы в поры базового ПЭО-слоя, создавая прочные и надежные композиционные покрытия.

2. Экспериментальная часть

Для нанесения покрытий методом ПЭО в работе использовали магниевый сплав МА8. Образцы представляли собой прямоугольные пластины размером 15 мм × 20 мм × 2 мм. Процесс формирования покрытий осуществляли на установке плазменного электролитического оксидирования, оснащенной автоматизированной системой управления и контроля. Все образцы были обработаны в две стадии в биполярном режиме ПЭО. На первой стадии анодная составляющая фиксировалась гальваностатически при плотности тока 0,5 А/см², катодная фаза удерживалась потенциостатически, на уровне -30 В, длительность первой стадии составляла 200 секунд. Во время второй стадии анодная составляющая напряжения уменьшалась от 270 до 200 В, катодная компонента изменялась потенциодинамически от -30 до -10 В. Стадия длилась 600 секунд. Частота поляризующих импульсов составляла 300 Гц.

Для получения композиционного покрытия в данной работе использовали частицы ультрадисперсного политетрафторэтилена торговой марки "Форум®", которые являются продуктом термоградиентного синтеза, проводимого к.х.н. А.К. Цветниковым в ИХ ДВО РАН. Средний размер частиц УПТФЭ, согласно данным СЭМ, составляет около 0,6 мкм. Нанесение полимера на базовый ПЭО-слой осуществлялось электрофоретическим методом из водной суспензии с концентрацией УПТФЭ от 10 до 40 г/л и добавлением ионогенного ПАВ. Длительности процесса варьировалась от 15 до 75 с. Напряжение осаждения частиц полимера на ПЭО-слой поддерживалось потенциостатически при значении 200 В. Последующая термообработка композиционного покрытия после нанесения полимера осуществлялась в муфельной печи при 315 °С в течение 15 минут.

Электрохимические свойства сформированных на сплавах магния поверхностных слоев были изучены методом потенциодинамической поляризации, на установке VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). В качестве электролита применяли 3 % водный раствор NaCl. Рабочая площадь образца составляла 1 см².

Трибологические испытания проводились на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) по схеме испытания «шар–диск». Все исследования проводились при нагрузке 10 Н, линейная скорость вращения была равна 50 мм/с, диаметр трека составлял 10 мм.

3. Результаты и обсуждение

Согласно анализу результатов электрохимических исследований (табл. 1) включение политетрафторэтилена в состав композиционных покрытий существенно повышает их антикоррозионные свойства, снижая более чем на два порядка плотность тока коррозии магниевого сплава в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Наилучший результат показали образцы, обработанные в суспензии с концентрацией УПТФЭ 30 г/л. Для таких покрытий плотность тока коррозии составляет $I_c = 2,0 \cdot 10^{-10}$ А/см², а поляризационное сопротивление $R_p = 2,7 \cdot 10^8$ Ом·см². Установлено, что улучшение коррозионных характеристик образцов пропорционально увеличению концентрации УПТФЭ в электролите, используемом для электрофоретического осаждения, в диапазоне от 10 до 30 г/л.

Таблица 1. Зависимость электрохимических характеристик образцов с покрытием от концентрации УПТФЭ в электролите

Концентрация УПТФЭ, г/л	E_c , В	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0.03 \text{ Hz}}$, Ом·см ²
0 (ПЭО-покрытие)	-1,52	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$
10	-1,49	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$
20	-1,25	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$
30	-1,08	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^8$	$4,4 \cdot 10^8$
40	-1,33	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^8$

При увеличении концентрации УПТФЭ до 40 г/л наблюдается неравномерное формирование полимерной пленки, что и приводит к снижению её качества и защитных характеристик композиционного покрытия (табл. 1).

Таким образом, концентрацию полимера в суспензии 30 г/л, следует принять как оптимальную. Поэтому этот технологический параметр был зафиксирован при исследовании влияния времени электрофоретического осаждения на износостойкость формируемых композиционных покрытий.

Из анализа результатов трибологических испытаний, установлено существенное влияние фторполимера, входящего в состав композиционных слоев, на изменение времени истирания покрытия. Политетрафторэтилен, входящий в состав композиционного покрытия, выступает в качестве сухой смазки. Нанесение УПТФЭ в течение 15 секунд приводит к увеличению срока службы покрытия (количество циклов до истирания, табл. 2) почти в 8 раз, по сравнению с исходным ПЭО-

слоем. Наилучший результат наблюдается для покрытия, полученного электрофоретическим осаждением УПТФЭ в течение 75 с. Такой поверхностный слой выдержал большее количество циклов (более чем в 30 раз) по сравнению с базовым ПЭО-слоем.

*Таблица 2. Трибологические характеристики образцов с покрытиями**

Длительность процесса электрофоретического осаждения УПТФЭ, с	Износ, мм ³ /(Н·м)	Количество циклов, ед.
0 (ПЭО-покрытие)	$4,1 \cdot 10^{-5}$	2560
15 с	$5,2 \cdot 10^{-6}$	19960
25 с	$2,1 \cdot 10^{-6}$	48550
50 с	$1,4 \cdot 10^{-6}$	74330
75 с	$1,2 \cdot 10^{-6}$	88640

*Для формирования композиционных покрытий использован электролит, содержащий 30 г/л УПТФЭ

4. Заключение

В результате проведенных исследований изучены электрохимические, трибологические свойства композиционных покрытий, сформированных с использованием методов плазменного электролитического оксидирования и электрофоретического осаждения. Проведена оптимизация концентрации УПТФЭ в электролите и времени процесса нанесения полимера на базовый ПЭО-слой. Установлено, что композиционные покрытия на магниевом сплаве снижают плотность тока коррозии на три порядка и скорость износа на два порядка по сравнению с базовым ПЭО-покрытием.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 14-33-00009).

Литература

- [1]J. Liang, L. Hu, J. Hao. Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 4490.
- [2]H. Tang, Q. Sun, T. Xin, C. Yi, Z. Jiang, F. Wang. Appl. Phys. 12 (2012) 284.
- [3]S. Verdier, M. Boinet, S. Maximovitch, F. Dalard. Corros. Sci. 47 (2005) 1429
- [4]S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, D.V. Mashtalyar, V.S. Egorkin, M.V. Sidorova, A.S. Gnedenkov. Corros. Sci. 85 (2014) 52
- [5]Z. Ghalimi, M. Farzaneh. Appl. Surf. Sci. 314 (2014) 564
- [6]D. Zhang, G. Dong, Y. Chen, Q. Zeng, Appl. Surf. Sci. 290 (2014) 466

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ИЗ БИОСОВМЕСТИМОГО И БИОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОЛИЛАКТИДА

Каплан М.А.

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

Сегодня тяжело представить область медицины, где имплантаты не использовались бы в качестве важнейших функциональных элементов.

На данный момент имплантаты изготавливаются из множества различных материалов, но с точки зрения биомеханики для имплантации в организм материал должен обладать свойствами подобными тканям (обладать эластичностью, иметь близкую к тканям диаграмму напряжение-деформация и присущую им величину гистерезиса на диаграмме нагрузка-разгрузка). Из всех материалов, только сплавы с эффектом памяти формы проявляют аналогичные свойства при постоянной температуре [1]. На данный момент, среди всех материалов с памятью формы, самым перспективным и распространенным является никелид титана, который обладает высокими физико-механическими свойствами.

Сплав из никелида титана выбран, как наиболее эффективный материал, для изготовления медицинских изделий типа «стент», которые применяются в области малоинвазивной хирургии. При этом наноструктурирование материала позволяет улучшить механические и геометрические характеристики производимого из него изделия [2-4].

При имплантации инородного тела в человеческий организм существует вероятность того, что пойдут осложнения, такие как повторное сужение артерии (рестеноз), образование тромбов, развитие воспалительной реакции в месте установки медицинского изделия типа «стент». В настоящее время используются стенты различных производителей и имеются различные модификации, отличающиеся конструктивными особенностями, но ни один из них не может полностью обеспечить устранение данной проблемы.

Решение видится в использовании композиционного материала с биodeградируемым поверхностным слоем, который будет обладать необходимыми свойствами: нетоксичность, антибактериальность, биосовместимость, хорошие механические свойства как композиционного материала, так и поверхностного слоя и самое главное контролируемая биodeградация, обеспечивающая локальную доставку лекарственных средств к месту болезни в нужной концентрации [5].

В качестве такого полимера был выбран полимерный слой природного происхождения – полилактид, который к тому же может служить матрицей для внесения некоторых соединений, например, лекарственных агентов, и подлежит постепенной биodeградации, что можно использовать для дополнительного медикаментозного воздействия при использовании имплантатов [6].

На данный момент созданы стенты из микроструктурного нитинола, которые уже используются в медицине, а также разработана технология получения наноструктурной проволоки из никелида титана (Ni-55,91 вес %, Ti-44,03 вес %) с улучшенным комплексом свойств различных диаметров от 100 до 280 мкм для использования при восстановлении пищевого тракта, при шунтировании, в урологии, уринотерапии и других областях.

Для получения композиционного материала растворы полилактида готовили на основе органического растворителя - хлороформа. Их перемешивали до гомогенного состояния с помощью верхнеприводной мешалки при температуре раствора 80 °С до полного растворения полимера.

Проволоку окунали в раствор полилактида, далее выдерживали в течении нескольких минут. Сушку проволоки проводили в течении 24 часов, при комнатной температуре.

Полученный композиционный материал подвергали микроструктурному анализу поверхности, контролю толщины покрытия и смотрели излом разрушения, а так же определяли значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела прочности σ_b и относительного удлинения δ .

Исследование механических свойств материалов проводили на испытательной машине Instron 3382, фирмы Instron (США). Обработку полученных данных проводили с помощью специальной программы BLUEHIL.

Микроструктурный анализ поверхности, излома разрушения, контроль толщины покрытия проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II SBU, фирмы Tescan (Чехия).

Нанесение поверхностного слоя не изменяет свойства материала основы. Незначительное разрушение поверхностного слоя начинается после прохождения предела текучести. Основа разрушалась с образованием шейки в отличии от поверхностного полимерного слоя. Поверхность разрушения была ориентирована практически перпендикулярно оси растяжения. Местом зарождения приводящей к разрушению магистральной поперечной трещины являются наиболее крупные дефекты на поверхности образца в зоне шейки. Толщина поверхностного полимерного слоя составила 2-4 мкм.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову, к.т.н. Е.О. Насакиной и А.С. Баикину.

Список литературы

1. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992. 742 с.
2. Насакина Е.О., Баикин А.С., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Солнцев К.А. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе // Деформация и разрушение материалов, 2013. № 1. С. 14-23.
3. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
4. П.А. Витязь, А.Ф. Ильюшенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, С.М. Баринов Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / Под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева - Минск: Беларус. навука, 2011. -283с.

5.Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Колмаков А.Г., Солнцев А.К. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе. // Химическая технология, 2013. - № 1. - С. 14-23.

6.Sapra S., Stewart J.A., Mraud K., Schupp R. A Canadian study of the use of poly-L-lactic acid dermal implant for the treatment of hill and valley acne scarring // Dermatol. Surg. – 2015. – Vol. 41(5). – P. 587–594.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СЛОЯ ПРИ АРГОНОДУГОВОЙ НАПЛАВКЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ AL-SI НА СТАЛЬНУЮ ПОДЛОЖКУ.

Ковалев В.В.

*Москва, МГТУ им Н.Э.Баумана, кафедра «Технологии сварки и диагностики»,
vkvovalev90@gmail.com*

Применение алюмоматричных композиционных материалов, дисперсно наполненных частицами SiC, в качестве материала антифрикционных покрытия взамен традиционных баббитовых, медных и алюминиевых сплавов является перспективным для узлов трения, работающих в условиях высоких нагрузках и риска возникновения сухого контакта в трибосопряжении. В настоящее время биметаллические сталеалюминиевые соединения для узлов трения получают преимущественно процессами прокатки и сварки взрывом [1,2]. Однако, указанные твердофазные методы имеют ограничения по геометрии соединяемых поверхностей и твердости алюминиевого сплава, так как при значениях твердости алюминиевого сплава выше 480 HV соединение стали с алюминием за счет интенсивной локальной пластической деформации невозможна [3]. КМ системы Al-SiC при этом имеют твердость в диапазоне от 675 до 900 HV в зависимости от химического состава матричного материала и массовой доли наполнителя [4]. Поэтому жидкофазные методы являются наиболее перспективными для получения покрытия из алюмоматричных композиционных материалов. Среди жидкофазных методов следует выделить аргонодуговую наплавку, как наиболее универсальный из методов, который позволяет не только создавать первоначальные покрытия при изготовлении подшипников скольжения, но и проводить ремонтные работы по восстановлению антифрикционных покрытий после износа. Особенности соединения стали с алюминием в жидкой фазе связаны с ограниченной взаимной растворимостью и образованием на границе соединения слоя интерметаллидов различного стехиометрического состава. Поэтому в настоящей работе проведены исследования механизма образования и кинетики роста интерметаллидного слоя между стальным основанием и матричным сплавом композиционного материала в условиях аргонодуговой наплавки.

Для нанесения покрытий аргонодуговой наплавкой в качестве присадочного материала выбраны материалы с содержанием кремния 12% мас. Это обусловлено тем, что кремний препятствует диссоциации частиц SiC под действием высоких температур при дуговой наплавке, а также способствует снижению диффузионной активности железа и алюминия [5]. При жидкофазных способах соединения стали с алюминием различия в их температурах плавления приводят к тому, что соединение происходит за счет смачивания твердой стали жидким алюминием. Для обеспечения смачивания поверхности твердой стали расплавом матричного сплава композиционного материала предварительно на поверхность стали наносились слои цинка и чистого алюминия. В результате исследований был установлен характер диффузионной зоны на границе соединения стали с алюминием при наплавке на различные варианты промежуточных слоев. При нанесении покрытия на цинковый промежуточный слой, установлено отсутствие цинка в зоне контакта, а также отмечена удовлетворительная смачиваемость твердой стали жидким алюминием. При этом в зоне контакта образуется сплошной слой интерметаллидов системы Fe-Al-Si. Нанесение покрытия на алюминиевый промежуточный слой характеризуется контактом расплава не с поверхностью твердой стали, а с прослойкой интерметаллидов Fe-Al, образовавшейся при нанесении промежуточного слоя из чистого алюминия, что изменяет механизм образования и влияет на кинетику протекания процесса и толщину интерметаллидного слоя. На основании металлографического и химического анализа диффузионной зоны на границе раздела стальной подложки и наплавленного покрытия предложены схемы образования и роста интерметаллидного слоя при реализации наплавки на различные промежуточные слои.

Литература

1. Штерцер А.А. и др. Использование взрывных технологий для производства подшипников скольжения дизельных двигателей // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. - № 4. - с. 1056–1060.
 2. Буше Н.А. Подшипники из алюминиевых сплавов // Москва: Транспорт, 1974. - 256 с.
 3. Сахновская, Е. Б. Основные закономерности сварки взрывом сталеалюминевых соединений и исследование их свойств: автореф. дисс. канд. техн. наук / Е. Б. Сахновская; ВолгГТУ. Волгоград, 1974. - 28 с
 4. Михеев Р.С. Разработка износостойких дисперсно-наполненных композиционных материалов и покрытий из них: дисс. канд. техн. наук / Р.С. Михеев; ИМЕТ. Москва, 2010. 202 с.
 5. Ковалев В.В., Михеев Р.С., Коберник Н.В. Особенности получения сталеалюминевых соединений методами сварки плавлением // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Серия «Машиностроение». 2016. - № 3. - с. 134–151.
- Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-58-00014 Бел_а.
Благодарности. Автор благодарен своим научным руководителям и коллегам: к.т.н. Михееву Р.С., к.т.н. Кобернику Н.В., д.т.н. Колмакову А.Г., д.т.н. Калашникову И.Е., к.т.н. Кобелевой Л.И.

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ НАПЛАВОК "КАРБИД ТИТАНА - ТИТАН"

Криницын М.Г.

Россия, Томский политехнический университет, krinmax@gmail.com

Износостойкие покрытия на титановые сплавы представляют большой практический интерес, так как титан и его сплавы обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами [1]. Для получения «толстых» износостойких покрытий на титан и его сплавы широко используется порошковая наплавка, причем состав порошковой присадки подбирают таким образом, чтобы получить композиционное покрытие, имеющее структуру матричного композита с дисперсными включениями частиц тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов) в титановой матрице. Особый интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композитах на основе титана представляет карбид титана. Для получения наплавленных композиционных покрытий «TiC-Ti» обычно используются механические смеси порошков титана, карбида титана и графита в различных сочетаниях [2-3]. Характерно, что практически во всех описанных случаях лазерной или электронно-лучевой наплавки частицы карбида титана выпадают из расплава-раствора титан-углерод на стадии его кристаллизации при охлаждении. Поэтому контролировать морфологию, дисперсность и объемную долю карбидных включений в структуре металломатричного композита очень трудно.

В работе исследованы покрытия полученные электронно-лучевой наплавкой порошковых композитов "карбид титана - титан". Для улучшения наплавляемости к композиционным порошкам с различным содержанием титановой связки добавляли порошок титана в количестве, необходимом для получения порошковых смесей с интегральным содержанием связки 80% [4]. Исследована микроструктура покрытий, наплавленных порошковыми смесями, содержащими композиционные порошки четырех составов: TiC + 10, 20, 30 и 40 об.% Ti. Структура покрытий представляет собой светло-серые частицы карбида титана, окруженные титановой связкой. Размер карбидных частиц тем меньше, чем больше титановой связки было в синтезированном порошке.

В покрытиях, наплавленных композиционным порошком с расчетным содержанием связки 30 об.% наблюдается значительная разница в размере карбидных частиц – с одной стороны это крупные (>100 мкм) пористые частицы, с другой стороны мелкие (<20 мкм) частицы в титановой связке. В связи с продолговатой формой многих мелких частиц, можно предположить, что большинство из них – титановые, с характерной для титана игольчатой формой, а зерна, имеющие более округлую форму - это карбидные зерна, отделившиеся от крупных частиц в процессе наплавления покрытия.

Во всех наплавках наблюдаются две основные фазы - титан и карбид титана нестехиометричного состава. Дефектность карбида по углероду тем больше, чем больше титановой связки в образцах. Суммарная объемная доля двух фаз не менее 98%, помимо этих фаз в наплавках в малом количестве наблюдается кислород.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00493 мол_а.

Список литературы

1. Zwikker Ulrich, Titan und Titanlegierungen – Springer-Verlag, 1974. – 717 p.
2. Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. Optics and lasers in engineering, 2011. – vol. 49, pp 557-563.
3. ZHANG Ke-min, ZOU Jian-xin, LI Jun, YU Zhi-shui, WANG Hui-ping. Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010, vol. 20, pp 2192-2197.
4. Korosteleva E.N., Pribytkov G.A., Krinitcyn M.G. Structure and properties of powder cathode materials of titanium - titanium carbide system. Innovative technology and economics in mechanical engineering. National Research Tomsk Polytechnic University. Tomsk, 2014. pp. 273-276.

СИНТЕЗ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ДЕМПФИРУЮЩИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР (β -SiC/Si) МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ.

Кузьмина В.О.

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
vk15011991@mail.ru*

Методом химической конверсии (CH_4) на поверхности пластин кремния при активировании процессов синтеза излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (диапазон длин волн 0,2-1,2 мкм) получены **эпитаксиальные демпфирующие гетероструктуры (β -SiC/Si)**. Методами ДБЭ и ПЭМ исследована субструктура углеродных пленок.

Введение

В последние годы резко вырос интерес к тугоплавким широкозонным полупроводникам, таким как GaN, AlN, BN, ZnO. Высокая подвижность электронов, большая величина электрического поля пробоя в сочетании с прекрасными термохимическими характеристиками обуславливают огромные перспективы использования этих материалов для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения. Реализация высоких потенциальных возможностей этих материалов, однако, тормозится в связи с отсутствием качественных эпитаксиальных слоев этих материалов.

В настоящее время известно несколько способов формирования буферного слоя SiC на подложке Si. Наибольшее распространение получил способ карбидизации поверхности кремниевой подложки [1]. Этот способ заключается в том, что непосредственно перед эпитаксией поверхность кремниевой подложки обрабатывается при температуре 1100 – 1350 °C газообразным углеводородом. Атомы углерода, образующиеся при пиролизе углеводорода, взаимодействуют с кремнием, и на поверхности подложки формируется тонкий буферный слой карбида кремния. На этот буферный слой и производится осаждение эпитаксиального слоя карбида кремния или других широкозонных полупроводников. Толщина буферного карбидизированного слоя обычно не превышает нескольких десятков нанометров. Скорость его роста ограничивается малым значением коэффициента диффузии кремния через образовавшийся слой карбида кремния к поверхности, где атомы кремния могли бы взаимодействовать с атомами углерода. Столь малая толщина буферного слоя затрудняет релаксацию механических напряжений в буферном слое и полностью не устраняет дефектность последующих эпитаксиальных пленок.

Другой способ – создание пористого эпитаксиального слоя SiC на поверхности кремниевой подложки [2-3]. Данный метод разрабатывается научными группами в Национальном исследовательском ядерном университете МИФИ, (г. Москва). Как показали исследования, проведенные в Национальном исследовательском ядерном университете МИФИ, гетероструктуры пористый слой SiC -Si позволяют практически полностью устранить механические напряжения. В то же время недостаточное качество эпитаксии буферного пористого слоя затрудняет последовательное наращивание совершенных по структуре слоев широкозонных полупроводников.

Наилучшие результаты по созданию эпитаксиальных гетероструктур широкозонных полупроводников на кремниевой подложке получены методами “сверхроста” и “Пендео” в лабораториях NASA's Glenn Research Center (США) [4]. Однако данный способ формирования буферного подслоя очень дорог, не технологичен, а сам процесс выращивания занимает длительное время.

Цель данной работы – синтез эпитаксиальных демпфирующих гетероструктур (β -SiC/Si) излучением ксеноновых ламп пластин Si в газовой атмосфере метана.

Методика эксперимента

ИФО проводили излучением ксеноновых ламп (диапазон длин волн 0,2-1,2 мкм) пластин Si (0,38 мм) марки КДБ-10 и КЭФ-10 в газовой атмосфере метана (CH_4) при давлении $P=5,3 \cdot 10^{-1}$ Па. Время облучения (длительность пакета импульсов) изменяли от 1,5 до 2,0 с, что соответствовало изменению энергии поступающего на образец излучения ($E_{\text{и}}$) от 215 до 285 Дж·см⁻². Фазовый состав, субструктуру и ориентацию исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракций быстрых электронов на отражение, а также методом ИК – спектроскопии. Морфологию и рельеф поверхности исследовали методами атомной силовой микроскопии (АСМ).

Результаты эксперимента

Пороговая величина $E_{\text{и}}$ для синтеза SiC на подложке легированной бором (КДБ-10) составляет 150 Дж·см⁻².

На рис.1 приведены электронограммы и микрофотографии характеризующие фазовый состав, структуру и ориентацию пленок, полученных при ИФО ($E_{\text{и}} = 150$ Дж·см⁻²) пластин (111)Si легированных бором (а, б).

Анализ электронограмм показал, что при этой величине $E_{\text{и}}$ на данном типе подложки формируется пленка SiC кубической модификации (3C) с параметрами кристаллической решетки $a=0,436$ нм (β -SiC). Для пленок характерна достаточно четкая двухосная текстура с преимущественной ориентацией большей части кристаллитов

$$(111), [1\bar{1}0]\text{SiC} \text{ II } (111), [1\bar{1}0]\text{Si} \quad (1)$$

Хорошо проявляющиеся рефлексы типа $\frac{1}{3}(422)$ свидетельствуют о дефектной упаковке зерен.

Сателлитные рефлексы вблизи них образуются вследствие дифракции на плоскостях $\{111\}$ двойников второго порядка и свидетельствуют о реализации множественного двойникования в высокодисперсных ориентированных пленках кубического SiC. Из картин ДБЭ на отражение следует, что зерна образующие двухосную текстуру, достигают приповерхностной области. Кроме того, наряду с параллельной ориентацией (1) имеются зерна в двойниковой (180 – градусной) ориентации и произвольно ориентированные зерна. Вытянутые вдоль $\langle 111 \rangle$ рефлексы свидетельствуют о том, что поверхность эпитаксиально ориентированных зерен (111)SiC достаточно гладкая.

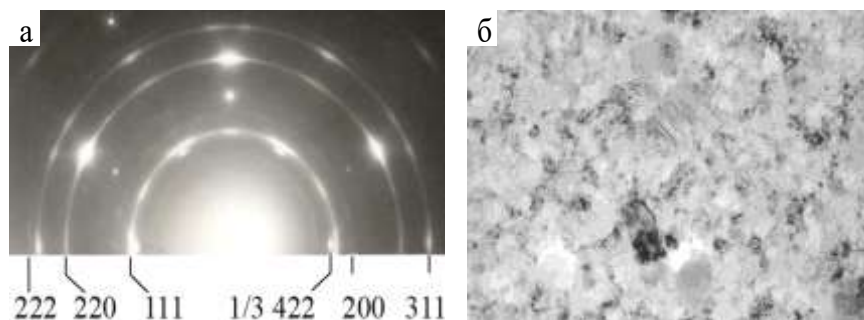


Рис.1. Электронограмма и микрофотография пленок SiC, полученных ИФО ($E_{\text{и}} = 150$ Дж·см⁻²) пластин (111)Si легированных бором (а, б)

Электронномикроскопическое изображение, представленное на рис 1 б характеризует субструктуру синтезированных при данной величине $E_{\text{и}}$ пленок SiC на подложках Si. Как видно из микрофотографий образуются сплошные пленки. Темнопольный анализ показал, что размер зерен пленки SiC на КДБ-10 достигает 20 нм. Высокая дисперсность пленок обусловлена высокой скоростью зарождения SiC и склонностью кристаллической структуры SiC к двойникованию, вследствие низкой энергии дефектов упаковки и двойниковых границ. В области межфазной границы SiC - Si со стороны подложки локализованы полости, имеющие тенденцию к кристаллографическому ограничению. Их размеры увеличиваются с увеличением толщины пленки. Формирование полостей вызвано восходящей диффузией кремния в зону реакции на поверхности пленки SiC.

Выводы

1. Определены пороговые значения энергии поступающего излучения, необходимые для активации процесса карбидизации Si на пластинах с различным типом легирования.
2. Показано, что ИФО излучением ксеноновых ламп пластин Si позволяет синтезировать пленки SiC за время одноразовой обработки (не более 2с).

Литература

1. Кукушкин С.А., А.В.Осипов, С.К.Гордеев, С.Б.Корчагина Метод неравновесной гетероэпитаксии карбида кремния на кремнии // Письма в ЖТФ. 2005.- Т.31.- В.20.- С.6-13
2. Chang C.C., Lee C.H. The study of highly crystalline ZnSe growth on porous silicon. // Journal of materials science.2001.-№ 36.-Р.3801 – 3803.
3. Сорокин Л.М., Савкина Н.С., Шуман В.Б., Лебедев А.А., Мосина Г.Н., Хатчисон Дж. Особенности структуры пористого слоя карбида кремния полученного электрохимическим травлением на подложках 6H-SiC // Письма в ЖТФ. 2002.-Т.28.- Вып. 22.- С.23 – 31.
4. Nishino S., Jacob C., Okui Y., Oshima S., Masuda Y. Lateral over-growth of 3C-SiC on patterned Si (111) substrates // J. Cryst.Growth. 2002.- V.237-239.- P.1250-1253

Выражение благодарности: доценту кафедры физики ВГТУ Солдатенко С.А.

ПРОФИЛОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ КОРОНКИ РЫХЛИТЕЛЯ БУЛЬДОЗЕРА KOMATSU D375A

Лебедев Д.И.

*Республика Саха (Якутия), г. Якутск, Институт физико-технических проблем Севера
им. В.П. Ларионова СО РАН, uranhai@rambler.ru*

В настоящее время задача повышения ударно-абразивной и гидроабразивной износостойкости рабочих элементов землеройной техники, работающей при интенсивных эксплуатационных нагрузках Севера, сохраняет свою актуальность. Как показал обзор литературы, недостаточно полного объема информации о развитии ударно-абразивного разрушения в процессе эксплуатации рабочих элементов с учетом свойств материала и условий работы (особенно в северных регионах). Как известно, процессы изнашивания отражаются на изменении поверхности трения материалов.

Важнейшей характеристикой микрогеометрии поверхности трения, показывающей динамику изнашивания в зависимости от параметров – нагрузки, скорости скольжения, температуры и т.д., – является равновесная шероховатость. Существуют многочисленные классические работы, связывающие характеристики материала и условия трения с равновесной шероховатостью.

В работе измерены характеристики поверхностей трения исходной и наплавленной коронок рыхлителя:

-шероховатость

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i|,$$

-среднеквадратическое

отклонение

$$Rq = \left(\frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N y_i^2} \right) \text{ профиля}$$

и высота неровностей по десяти точкам

$$Rz = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 y_{\max_i} + \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 y_{\min_i}$$

Поверхность трения режущей грани имеет градиентную по высоте структуру и характеризуется более высокими значениями параметров Ra , Rq , Rz (табл. 1). Данные характеристики влияют на уровень критических давлений на выступы поверхности трения, когда упругие деформации переходят в пластические. При таких давлениях начинаются необратимые процессы на поверхности рабочего элемента, приводящие к его катастрофическому изнашиванию.

Металлографический анализ равновесной поверхности трения исходной коронки показывает, что основными элементами при ударно-абразивном изнашивании являются лунки, риски и борозды. Глубина и форма лунок, борозд разнообразны, они определяются абразивными частицами разрабатываемого грунта. В рельефе поверхности изнашивания коронки рыхлителя можно выделить две типичные формы лунок: открытые и закрытые. Контур открытых лунок и размеры борозд в ряде случаев соответствуют форме абразивной частицы.

Закрытые лунки весьма разнообразны: иногда края лунок полностью сомкнуты, в других случаях видна деформация краев лунки. Формирование лунок и борозд обусловлено механизмом «пластического» ударно-абразивного изнашивания, когда первоначально на поверхности изнашивания продавливаются лунки при соударении с частицами абразива, а затем частицы «пропахивают» металл, деформируя и оттесняя его в стороны. Если металл достаточно твердый и прочный, на его поверхности формируются риски, что обычно обусловлено срезом металла в

виде стружки. Если металл весьма пластичный, его резания не происходит – происходит вытеснение. Все эти процессы сопровождаются отрывом частиц металла и образованием продуктов изнашивания.

Таблица 1

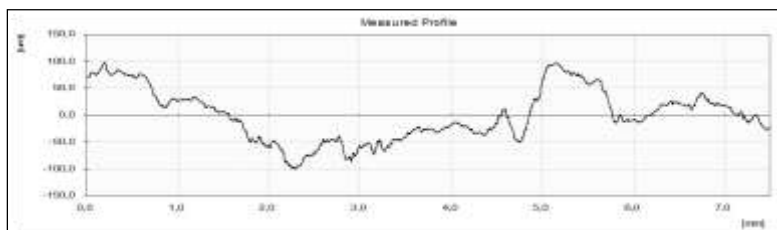
Характеристики равновесной поверхности трения исходной коронки, мкм

Передняя грань				Режущая задняя грань		
№ участков	Ra ср.	Rz ср.	Rq ср.	Ra ср.	Rz ср.	Rq ср.
1	9,6	45,63	11,91	21,38	110,5	26,37
2	11,82	63,47	14,62	17,70	95,48	22,76
3	15,24	67,46	17,54	21,87	87,24	24,99
4	17,27	86,97	21,41	24,07	109,4	27,79
5	16,37	73,49	19,97	24,31	103,0	28,21
6	16,49	76,75	19,48	17,19	66,21	20,84

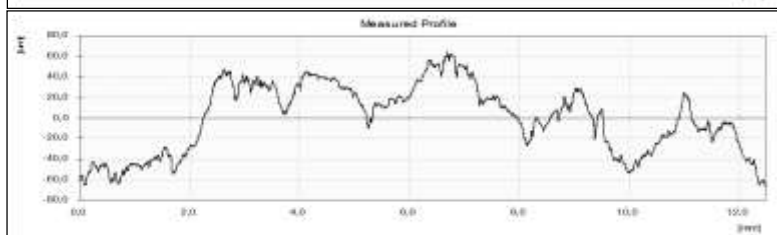
Качественная картина рельефа поверхности трения исходной коронки согласуется с изменением шероховатости (табл. 1): ввиду более значительного разупрочнения режущей грани по сравнению с передней, ее износ идет с образованием преимущественно лунок и борозд, дающих значительные перепады рельефа; изменение твердости металла передней грани менее значительно, и структурные элементы рельефа представлены в основном царапинами и рисками.

Для сравнения в работе исследованы характеристики Ra, Rz, Rq поверхности трения наплавленной коронки рыхлителя в процессе эксплуатации (табл. 2). Как видно таблицы, шероховатость при натурных испытаниях возрастает, далее снижается до существенно меньших значений, чем у обеих граней исходной коронки (табл. 1; 2).

а



б



в

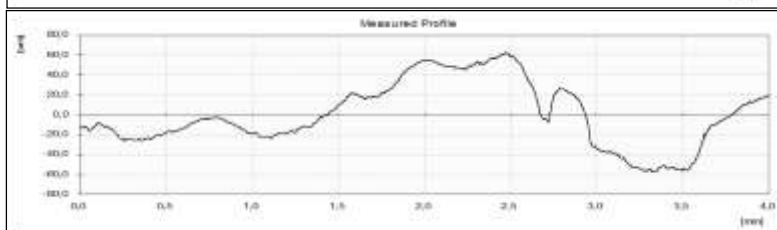


Рис.1. Профили равновесной поверхности трения: а) исходная коронка, режущая грань; б) исходная коронка, передняя грань; в) наплавленная коронка.

Как показывает практика, для износостойких порошковых материалов и покрытий при трении скольжения приработка занимает 1-2 ч испытаний.

Таблица 2

Характеристики равновесной поверхности трения наплавленной коронки, мкм

Время, час	Ra ср.	Rz ср.	Rq ср.
0	2,28	11,89	2,82
1ч	14,47	68,96	17,48
2ч	21,66	97,21	26,08
3ч	4,21	21,06	5,24

Если предположить, что через 3 часа работы формируется равновесная поверхность трения упрочненной коронки, это свидетельствует о механизме ударно-абразивного изнашивания наплавленного слоя, отличном от стального материала. Поэтому для исследования изнашивания

актуальным является проведение в дальнейшем металлографического анализа поверхности трения наплавленной коронки.

Вывод

Для выявления механизма изнашивания изучена поверхность трения наплавленной коронки рыхлителя бульдозера KOMATSU D375A. Профилометрическими исследованиями равновесных поверхностей трения коронки установлено, что характеристики Ra, Rz, Rq наплавленной поверхности существенно ниже, чем у исходной коронки. Это свидетельствует о механизме ударно-абразивного изнашивания наплавленного слоя, отличном от стального материала.

Исследования в работе проведены на оборудовании ЦКП «Станция натуральных испытаний» Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН.

Выражение благодарности

Выражаю благодарность заведующему сектором отдела материаловедения в.н.с., к.т.н. Винокурову Геннадию Георгиевичу.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Леонов А.В.

*Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук,
madflame@list.ru*

Материалы на основе карбида, благодаря совокупности свойств, таких как высокая твердость, низкая плотность, низкий коэффициент термического расширения и высокая теплопроводность является перспективным для применения в радиоэлектронной технике, а также в целях защиты от электромагнитных волн.

Проведенные исследования направлены на изучение механических свойств материала на основе карбида кремния. Объектом исследования является композиционный материал "карбид кремния (SiC) – сталь".

Исследовано влияние фракционного состава исходных порошков на механические свойства. Формование производили методом полусухого двухстороннего прессования. Размер образцов 45x10x5 мм. В качестве исходных компонентов были использованы порошки карбида кремния зеленого 64С (ООО «Сапфир») с различным фракционным составом, а также металлический порошок с размером частиц <25 мкм, 36-55 мкм, 55-71 мкм, >71 мкм. Рассев исходного порошка производили на ситовом анализаторе. Смешение порошков производили в шаровой мельнице в течение 15 минут со скоростью 160 об/мин.

Исследованы следующие составы. Механические свойства материала определяли методом трехточечного изгиба на установке Instron 3382. После формования заготовок проводился обжиг в муфельной печи при температуре 1150°C в течение трех часов.

№	SiC, %	Ме порошок	Добавка	Предел прочности при изгибе, МПа
1	SiC F100 – 45%	0-180 мкм – 45%	K3 – 10%	14,5
2	SiC F240 – 45%	0-180 мкм – 45%	K3 – 10%	15,3
3	SiC F400 – 45%	0-180 мкм – 45%	K3 – 10%	16,3
4	SiC F800 – 45%	0-180 мкм – 45%	K3 – 10%	14,1
5	SiC F1200 – 45%	0-180 мкм – 45%	K3 – 10%	13,3
6	SiC F400 – 45%	<25 мкм – 45%	K3 – 10%	17,8
7	SiC F400 – 45%	36-55 мкм – 45%	K3 – 10%	18,3
8	SiC F400 – 45%	55-71 мкм – 45%	K3 – 10%	19,2
9	SiC F400 – 45%	>71 мкм – 45%	K3 – 10%	21,4

Для увеличения прочности материала было предложено использовать керамическую связку на основе оксида алюминия с добавлением титаната марганца. Применение данной связки в количестве

10, 20, 30 масс. % позволило получить материал со значениями предел прочности при трехточечном изгибе равными 40,3; 49,4; 20,6 МПа соответственно. Режим обжига - 1150°C в течение 3 часов.

В результате проведенных исследований были получены характеристики композиционного керамического материала и установлено, что при применении керамической связки марки «К-3» фракционный состав исходных компонентов не оказывает существенного влияния на механические характеристики. Применение предложенной керамической связки позволило увеличить прочность материала более чем в 2 раза при равных диэлектрических характеристиках.

Выражаю благодарность Колмакову А.Г., Севостьянову М.А., Лысенкову А.С.

Список литературы

1. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Деформация и разрушение материалов, 2016, 2, 26–30.

2. Леонов А.В., Лысенков А.С., Севостьянов М.А., Междисциплинарный молодежный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015», 2015, 259-261

3. Леонов А.В., Лысенков А.С., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Баикин А.С. Влияние режима обжига на механические и диэлектрические свойства композиционного материала на основе карбида кремния // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 2а : тез. Докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г, Екатеринбург, 26-30 сентября, С. 413.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ГРАНИЦЫ СОЕДИНЕНИЯ 37Г2Ф+08Х18Н10Т, ПОЛУЧЕННОГО СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ

Малахов А.Ю.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия,
sir.malahov2009@yandex.ru*

Цель данной работы заключалась в исследовании границы соединения полученных сваркой взрывом биметаллических трубных заготовок. В качестве исходных материалов использовались: для основного (наружного слоя) - конструкционная сталь 37Г2Ф, для плакирующего (внутреннего слоя) - коррозионностойкая сталь 08Х18Н10Т. Данное сочетание сталей объясняется тем, что полученный двухслойный материал может применяться для изготовления коррозионностойких насосно-компрессорных труб (НКТ), используемых при добыче нефти и газа. При эксплуатации НКТ подвергаются коррозионному, абразивному и механическому износу, поэтому защита их внутренней поверхности слоем из нержавеющей стали позволит, по оценочным данным, повысить срок выработки в несколько раз.

Для исследования микроструктуры из двухслойных труб были изготовлены кольцевые образцы. Образцы отбирались из биметаллической трубы на расстоянии 100 мм от её начала и 100 мм от конца (Рисунок 1).

При проведении исследований образцов после травления основного и плакирующего слоя было обнаружено, что структура границы соединения на начальном участке длинномерной трубы имеет типичный вид для биметалла, полученного сваркой взрывом. Зона контакта представляет собой волнообразную линию (Рисунок 2). Характер волны изменяется с расстоянием от точки инициирования процесса сварки взрывом. То есть в начале амплитуда волны составляет 50-70 мкм с периодом 170-200 мкм, в конце амплитуда волн возрастает до 170-200 мкм и периодом до 400-450 мкм.

Микроструктура основного слоя представляет собой ферритно-перлитную смесь, а плакирующего – аустенит с выделениями карбидов хрома и титана.

При исследованиях границы соединения образцов, полученных сваркой взрывом, особое внимание уделяется новым сформировавшимся в процессе сварки фазам и структурам. Переход от стальной основы к плакирующему металлу в исследуемом образце представляет собой узкую с неровными краями полосу, что определяется, по всей видимости, кратковременными температурно-силовыми условиями процесса сварки. Ширина переходной зоны на протяжении сварного соединения колеблется от 1 до 5 мкм (Рисунок 3).



Рисунок 1 – Кольцевой биметаллический образец

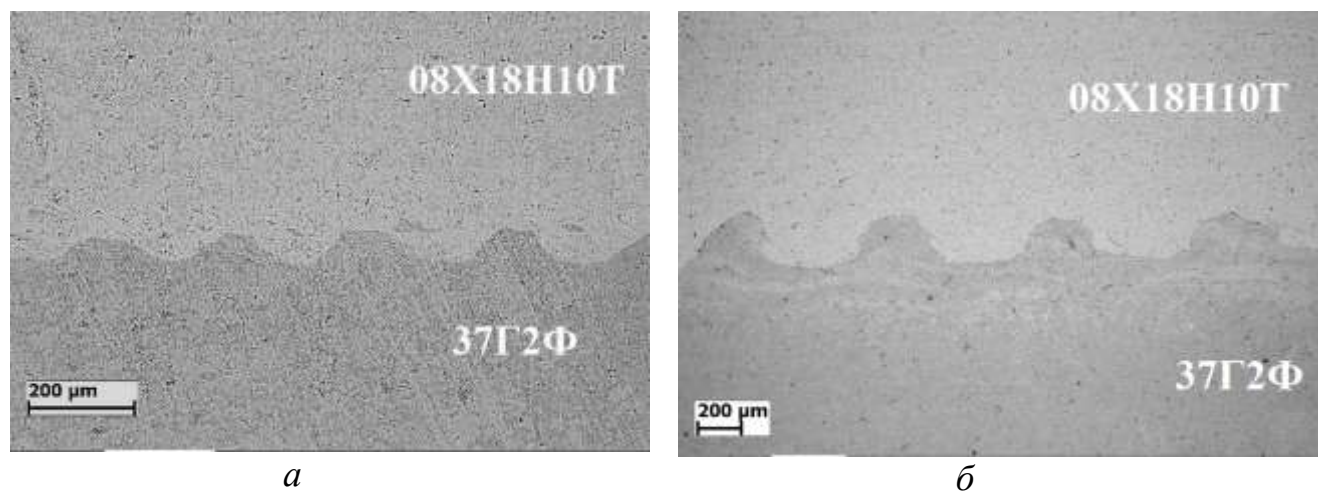


Рисунок 2 – Граница соединения 37Г2Ф (внизу) + 08X18H10T (вверху): а – начальный участок, б – конечный участок

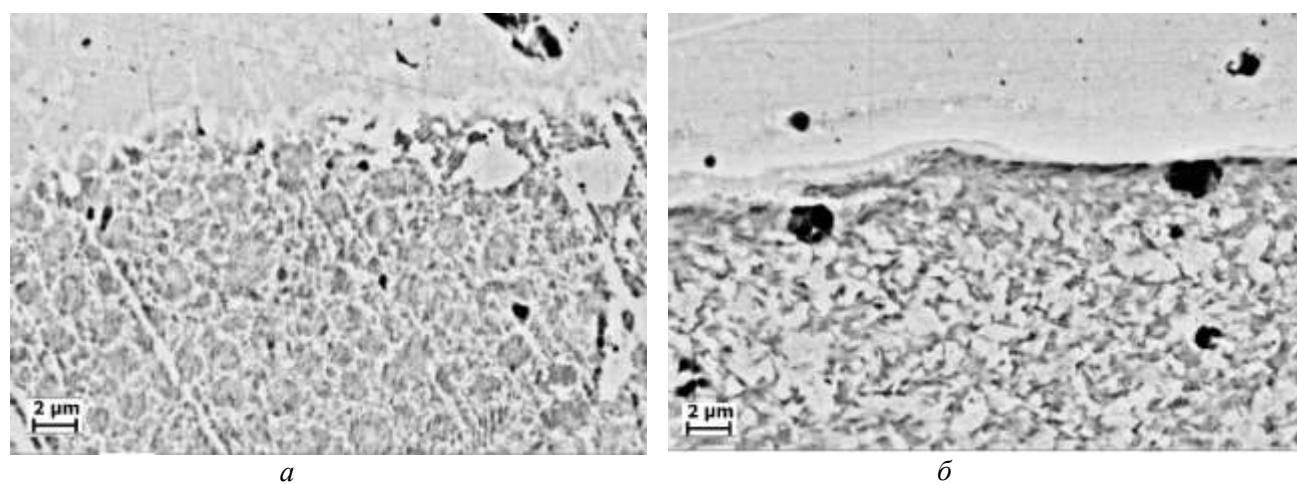


Рисунок 3 – Переходная зона биметалла «08X18H10T+37Г2Ф»: а – начальный участок, б – конечный участок

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01248 А «Исследование влияния параметров и схем высокоэнергетической обработки металлов на получение длинномерных биметаллических цилиндрических изделий, их структуру и свойства».

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ni-Mn-IN

Мартынова А.В.

Россия, Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Alexandrai@mail.ru

Функциональные сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-In вызывают большой интерес в связи с присущими им особыми эффектами, такими как магнитоиндуцируемый эффект памяти формы (МЭПФ), магнитокалорический эффект (МКЭ), магнитосопротивление, основанными на резком изменении намагниченности ΔM в ходе термоупругого мартенситного превращения из слабомагнитного мартенсита в ферромагнитный аустенит [1-2]. Материалы, обладающие такими свойствами, находят своё применение в медицине, энергетике, могут быть использованы в качестве рабочего элемента датчиков, а также стать основой нового принципа создания механизмов [3-8].

Свойства таких материалов сильно зависят от химического состава и структурного состояния, определяемых методами получения и дальнейшей термической обработки. Управление химическим составом и степенью кристалличности с помощью отжига пленки может позволить целенаправленно изменять параметры эффектов.

Пленки Ni-Mn-In были получены методом магнетронного распыления мишени $Ni_{45}Mn_{40}In_{15}$ в Университете Тохоку, Япония. Химический состав пленок определяли с помощью энергодисперсионного анализа (Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6480LV), который показал состав пленки в исходном состоянии Ni – 44,4%, Mn – 33,2%, In – 22,4%. Пленки были нанесены на жертвенную водоохлаждаемую подложку (323 К) из поливинилового спирта (ПВС). Отделение подложки проводилось в дистиллированной воде при температуре 58 – 62 °С. Толщина пленки определена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и равна 1 мкм.

Быстрое охлаждение при магнетронном распылении приводит к образованию аморфной структуры пленки. Для кристаллизации образцов необходимо проведение термической обработки. При этом сильное влияние оказывают геометрические особенности: малая толщина пленки приводит к изменению протекающих физических процессов. Исследования тонких пленок системы Ni-Mn-In показали, что технологические параметры отжига оказывают сильное влияние на химический состав образцов. Высокие температуры (750 – 900 °С) и длительная выдержка (1 – 2 часа) приводят к нежелательному испарению марганца и индия, что, в свою очередь, отдаляет композицию от области существования термоупругого мартенситного перехода. Кратковременный отжиг при температуре 500 °С сохраняет химический состав, однако открытым остается вопрос полноты протекания кристаллизации образцов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-22-00279) в Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН. Автор выражает искреннюю благодарность руководителям работы: д.ф.-м.н. Коледову Виктору Викторовичу, Маширову Алексею Викторовичу, ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, д.т.н. Кургановой Юлии Анатольевне, МГТУ им. Н.Э. Баумана, особую благодарность за содействие в исследованиях М. Ohtsuka, университет Тохоку, Япония, Табачковой Наталье Юрьевне и Иржак Артемию Вадимовичу, НИТУ «МИСиС».

Литература:

1. Akkera H. S., Singh I., Kaur D. Martensitic phase transformation of magnetron sputtered nanostructured Ni-Mn-In ferromagnetic shape memory alloy thin films //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 642. – С. 53-62.
2. Lyange M. V. et al. Structural and transport properties of $Ni_{45}Mn_{40}In_{15}$ thin films //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2015. – Т. 233. – С. 670-673.
3. Shelyakov A. V. et al. Melt-spun thin ribbons of shape memory TiNiCu alloy for micromechanical applications //International Journal of Smart and Nano Materials. – 2011. – Т. 2. – №. 2. – С. 68-77.

4. Irzhak A. et al. Development of laminated nanocomposites on the bases of magnetic and non-magnetic shape memory alloys: Towards new tools for nanotechnology //Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 586. – С. S464-S468.
5. Irzhak A. V. et al. Actuators based on composite material with shape-memory effect //Journal of Communications Technology and Electronics. – 2010. – Т. 55. – №. 7. – С. 818-830.
6. Gueltig M. et al. Thermomagnetic Actuation by Low Hysteresis Metamagnetic Ni-Co-Mn-In Films //Materials Today: Proceedings. – 2015. – Т. 2. – С. S883-S886.
7. Kalimullina E. et al. Magnetic shape memory microactuator // Physica status solidi (c). – 2014. – Т. 11. – №. 5-6. – С. 1023-1025.
8. Liu J. et al. Influence of annealing on magnetic field-induced structural transformation and magnetocaloric effect in Ni–Mn–In–Co ribbons //Acta Materialia. – 2009. – Т. 57. – №. 16. – С. 4911-4920.

ПОЛУЧЕНИЕ $\text{TiO}_2/\text{F:SnO}_2$ ПЛЕНОК ИЗ АЛКОКСИДА ТИТАНА, ПОГЛОЩАЮЩИХ В ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ СВЕТА

Маслов Д.А.

Россия, Институт нефтехимического синтеза РАН, maslov@ips.ac.ru

В рамках настоящей работы был разработан метод создания плотных пленок из нанокристаллитов TiO_2 (до 100 нм), формирующихся непосредственно на поверхности проводящего стекла F:SnO₂.

Метод заключается в термическом разложении (500 °C) нанесенного на подложку со слоем F:SnO₂ раствора алкоксида титана. Причем, процедуры нанесения раствора и его прокатка повторяются многократно. Было приготовлено два типа образцов. Первый, из стабилизированного ацетилацетоном н – бутоксида титана ($\text{Ti}(\text{OBu}^n)_{4-x}(\text{acac})_x$) с добавлением смеси этанол – вода и кипячением 1 час для формирования золя. Второй (Т2) был приготовлен из раствора как для Т1, но без добавления воды и этанола. После формирования на поверхности плотного геля оба образца были термически обработаны при 500 °C.

Пленки полученных образцов обладают хорошей адгезией и равномерностью покрытия. По данным СЗМ образцы состоят из граничащих друг с другом агрегированных пластинчатых структур с размером d ~50 нм. В образце Т2 встречаются и более крупные частицы до 100 нм. Согласно данным РФА (рис.1А) TiO_2 в образцах формируется в тетрагональной структуре анатаза. Параметр решетки по с – оси меняется с 9,47 Å до 9,64 Å, для образцов Т1 и Т2, соответственно. Для образца Т2 также наблюдается характерное уширение рефлексов, что может быть связано с микро-искажениями решетки.

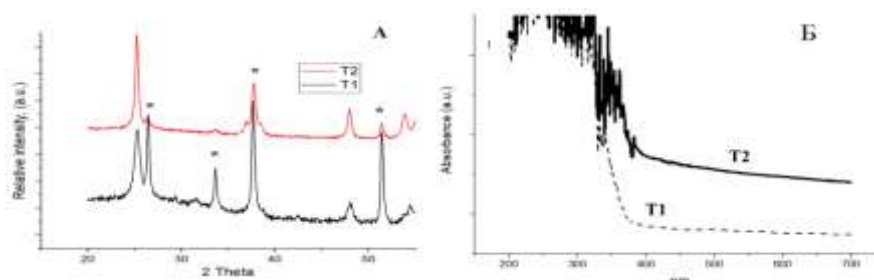


Рис.1. А – РФА дифрактограммы образцов Т1 и Т2. Символом обозначены сигналы фазы носителя - F:SnO₂. Б – Спектры поглощения света пленок образцов Т1 и Т2

По данным UV- vis. спектроскопии (рис. 1Б), образец Т1 активно поглощает свет лишь в УФ диапазоне, с резким уменьшением при 390 нм. Спектр поглощения для образца Т2 смещен вправо, в видимую область спектра. Это может быть связано с дефектностью структуры образца Т2 вследствие деформации при росте TiO_2 , а также с легированием образца Т2 углеродом, внедренным в пленку диоксида титана при прокатке.

Таким образом, данное исследование показывает возможность формирования пленки TiO_2 на поверхности проводящего стекла для проведения фотоэлектрокаталитических реакций не только в УФ области спектра, но и под воздействием света с длиной волны более 400 нм.

ВОЛЬФРАМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

Петров Е.В.

Россия, ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
petrow-ewgeni@mail.ru

Среди различных способов упрочняющих технологий: индукционный нагрев, плазменное напыление, поверхностное модифицирование, ударно-волновое воздействие материалов объединяющей особенностью является использование высокоэнергетических и концентрированных источников энергии. Для получения эффекта упрочнения необходимо обеспечение последовательного формирования структур функциональных поверхностных слоев различных материалов и управление свойствами этих структур при разнообразном физическом высокотемпературном и силовом воздействии. При этом основным является устойчивое и стабильное формирование слоя определенной толщины с заданной структурой или фазовым составом.

Целью данной работы является исследование фазового состава покрытий, получаемых в высокоэнергетических процессах: комбинированной импульсной электромеханической обработке [1] и в технологии использования воздействия потока частиц, разогнанных энергией взрыва [2].

Комбинированная импульсная электромеханическая обработка включает в себя два этапа. На первом этапе - режим высокотемпературная пластическая деформация, происходит имплантирование порошка карбида вольфрама размером частиц до 9 мкм из специальной графитной обмазки, в поверхность детали из углеродистой стали 45. В процессе имплантирования происходит интенсивное пластическое перемешивание частиц карбида вольфрама в объеме стали в твердофазном состоянии и их частичное растворение в аустените. На втором этапе - режим высокотемпературное термическое упрочнение, применяется ролик из псевдосплава «карбид вольфрама-медь» под воздействием которого в момент электрического импульса происходит аустенизация поверхностного слоя стали в зоне контакта ролика и обрабатываемой поверхности. При этом углерод из обмазки диффундирует в поверхностные слои детали, повышая содержание углерода в аустените. Карбиды вольфрама частично растворяются в аустените. И во втором слое покрытия образуется ячеистая структура аустенитных зерен, границы которых армированы карбидовольфрамовой сеткой.

Воздействие потока частиц вольфрама размером частиц 10-16 мкм, разогнанных энергией взрыва, происходило на поверхность образцов из инструментальной стали У8. В структуре стали У8, как и в экспериментах по комбинированному электромеханическому упрочнению, также обнаружена ячеистая структура аустенита с сеткой карбида вольфрама и с включениями частиц вольфрама. Оценочный теоретический расчет температуры нагрева частиц вольфрама показал, что верхний предел температуры ударного сжатия частиц вольфрама с преградой составляет $t_{max} = 972^{\circ}\text{C}$. Следовательно, при ударном воздействии частиц вольфрама со сталью У8 температура превышает температуру перитектоидной реакции в системе Fe-W. В результате образуется высокоуглеродистый аустенит, который при охлаждении стабилизируется растворенным вольфрамом и формируется сетчатая ячеистая структура.

Таким образом, при импульсном имплантировании порошка карбида вольфрама методом комбинированной электромеханической обработки и при обработке поверхности образцов потоком частиц порошка вольфрама, разогнанных энергией взрыва, температура в активной зоне превышает уровень температуры перитектоидной реакции в 1060°C в системе Fe-W. Как следствие, в структуре стали образуется ячеистый переохлажденный аустенит с сеткой карбида вольфрама по границам зерен, что идентично структуре литой быстрорежущей стали со сложной карбидной эвтектикой, напоминающей ледебурит и располагающейся также по границам зерен аустенита.

Литература:

1. Горленко А.О., Горленко О.А. Импульсная электромеханическая обработка // Научные технологии в машиностроении. 2011. №6. С. 21–25.
2. Ушеренко С.М. Современное представление об эффекте сверхглубокого проникания // Инженерно-физический журнал. 2002. т.75. №3. С.183-198.
3. Автор выражает благодарность профессору, д.т.н. Давыдову С.В. за помощь в выполнении работы и обсуждении полученных результатов.
4. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-00571 «Исследование механизмов упрочнения стальных материалов при воздействии на них потока высокоскоростных частиц»

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ И СИНТЕЗ ПЛЁНОК НА ИХ ОСНОВЕ

Раджабзод Ш.С.

Россия, МГУ им. М.В. Ломоносова, shohrukhruz-1995@mail.ru

Графен является первым полученным двумерным наноматериалом, который благодаря уникальным свойствам является перспективным для применения в устройствах преобразования и хранения энергии, электронике, оптоэлектронике и других областях. В настоящее время известен целый ряд способов получения графена и его неорганических аналогов, например, микромеханическое отслаивание, прямая ультразвуковая жидкостная эксфолиация массивных слоистых кристаллов и др.

В данной работе применяется воспроизводимый метод получения восстановленного оксида графена из органических растворителей и формирования плёнок на межфазной границе двух жидкостей, образцы были охарактеризованы с привлечением современного комплекса методов физико-химического анализа.

Изучалось взаимодействие спиртов в реакциях с различными органическими, металлоорганическими и неорганическими соединениями. Установлено, что кратные связи $C=C$, $C=O$, $C=S$, $C=N$, $C=P$ при взаимодействии со спиртами подвергаются гидрированию, а простые (например, $C-OH$, $C-O-C$ и т.п.) между теми же элементами – гидрогенолизу. Установлено, что изопропанол может быть не только средой проведения реакций, но и универсальным реагентом – восстановителем. При восстановлении оксида графена переход в сверхкритическое состояние осуществлялся с помощью повышения температуры реактора и, как следствие, внутреннего давления флюида.

Согласно данным КР-спектроскопии в спектрах графита, оксида графена и восстановленного оксида графена присутствуют два главных пика: G-линия, характеризующая колебания системы sp^2 углеродных связей (~ 1580 см $^{-1}$) (графитоподобная зона), и D-линии (дефектная зона) (~ 1330 см $^{-1}$). Считается, что появление D-линии для образцов оксида графена и восстановленного оксида графена свидетельствует об образовании дефектной структуры по отношению к графиту.

Согласно данным ИК-спектроскопии можно утверждать, что восстановление кислородсодержащих групп оксида графена ($C=O$, $-OH$, $C-OH$, $C-O-C$) происходит практически полностью. Обзорные XPS-спектры оксида графена и восстановленного оксида графена также подтверждают результаты ИК-спектроскопии. В фотоэлектронном спектре $C 1s$ оксида графена отчетливо наблюдаются два пика с энергиями связи 284,6 и 286,5 эВ, которые приписаны связям $C-C$ и $C-O-C$. Для адекватного описания спектра необходимо ввести два дополнительных состояния с энергиями связи 287,8 и 289,0 эВ, которые соответствуют группам $C=O$ и $C(O)O$. Для определения их относительных концентраций было использовано описание низкоэнергетического состояния спектром восстановленного оксида графена, уширенного для наилучшего его описания и нормированного в области $\pi-\pi^*$ сателлита ($\sim 290,5$ эВ).

Таблица 1. Энергии связи и доли компонентов в $C1s$ РФЭ - спектрах, и соответствующие им типы связей в образцах восстановленного оксида графена.

Спектр	Энергия связи	Тип связи	Доля, %	
			RGO	nrGO
C1s	284.3–284.5	$C-C (sp^2)$	41.6	57.7
	285.2	$C-C (sp^3)$	9.1	8.2
	286.2	$C-O$	21.9	9.9
	287.7	$C=O$	10.5	5.2
	288.6	$O=C-O$	3.2	4.3
	290.0–291.0	*	11.7	11.5
	291.9–292.8	*	2.0	3.2

* Компоненты, вероятно, обусловлены наличием непроводящих частиц в проводящей матрице, содержащих углерод, которые заряжаются при съемке.

Суспензии чешуек оксида графена и восстановленного оксида графена в этанол/воде были получены путём разбиения массивного образца ультразвуком. Далее приготавливается смесь из суспензии, деионизированной воды и неполярного растворителя, например гептана, в соотношении 4,5:5:1, соответственно. После этого производится взбалтывание, в результате

которого на границе раздела этанол-гептан образуется плёнка из оксида графена или восстановленного оксида графена. Затем происходит процесс переноса плёнки на гидрофильную подложку, например оксид кремния или стекло. Для этого подложка опускается вертикально до дна с краю сосуда и медленно под углом 45° передвигается через весь сосуд со смесью. Когда гидрофильная подложка начинает двигаться через весь сосуд под углом 45°, плёнка цепляется за смоченную водой часть подложки и остаётся на ней. Первичное расслоение исходных чешуек оксида графена, а также сдвиг слоев в них друг относительно друга после ультразвуковой обработки подтверждены результатами оптической микроскопии. Второй стадией предложенного метода получения оксида графена и его неорганических аналогов является расслоение механохимически наноструктурированных кристаллов слоистых материалов под воздействием ультразвука малой мощности с образованием устойчивых дисперсий в различных органических растворителях (этанол, диметилформамид ДМФ, N-метилпирролидон и др.). Значения концентраций полученных дисперсий зависят от природы растворителя и дисперсной фазы, устойчивость во времени дисперсий может варьироваться от нескольких месяцев до нескольких лет. Толщина частиц оксида графена образующих дисперсии, была измерена при помощи АСМ. Данные, полученные из профилей АСМ изображений, свидетельствуют о наличии в дисперсиях как однослойных, так и двух- и трехслойных частиц.

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю к.х.н., доценту Григорьевой А.В.

ПРОЧНОСТЬ ПОРИСТЫХ ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ИМПЛАНТАТОВ

Радюк А.А.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН. vkalita@imet.ac.ru

Систему имплантат - костная ткань рассматривают как сложный вариант композиционного материала, граница раздела в котором формируется при врастании новой костной ткани в поверхность имплантата. Поверхность имплантата формируют с одновременным учетом многих факторов в области механики нагружения, плазменного напыления и медицины. Авторы данного исследования разработали трехмерные капиллярно - пористые титановые (ТКП Ti) покрытия для внутрикостных имплантатов толщиной до 1 мм и более с биоактивным верхним слоем. В предложенных композиционных ТКП Ti+ГА покрытиях основную механическую нагрузку несут Ti покрытия. Цель настоящего исследования установление параметров напыления, позволяющих достигать максимальную сдвиговую прочность ТКП Ti покрытий при уровне пористости 46%.

Для определения сдвиговой прочности соединения покрытия с подложкой была использована оригинальная методика испытаний и изготовлены соответствующие ей образцы. Титан марки BT1-00 использовали для подложек в виде цилиндров диаметром 9 мм и длиной 100 мм и в виде проволоки диаметром 1,2 мм для напыления ТКП Ti покрытия со средней пористостью 46%.

Перед напылением поверхность всех подложек подвергали обработке абразивными частицами Al_2O_3 со средним размером 700 мкм. Половину подложек дополнительно обработали стеклянными шариками со средним диаметром 120 мкм (матирование). ТКП Ti покрытия напыляли на универсальной плазменной установке УПУ-3д дуговым плазмотроном постоянного тока. Процесс напыления вели в камере заполненной аргоном после предварительной форвакуумной откачки. Непосредственно перед нанесением покрытий поверхность подложек подогревали плазменной струей. Температуру подогрева повышали за счет увеличения времени воздействия плазменной струи, 0, 3, 6, 9, 12 и 15 с.

Особенность структуры ТКП Ti покрытия, состоящего из гребней и впадин, сделала необходимым использование новой методики определения сдвиговой прочности покрытий. При испытаниях на сдвиг с использованием традиционного метода гребни ТКП Ti покрытия будут нагружаться и сдвигаться последовательно. Для устранения этого эффекта поры заполняли пластмассой марки MultiFast фирмы Struers со сдвиговой прочностью 62,3 МПа, которая используется для горячей запрессовки металлографических шлифов.

Стержни с напыленным покрытием разрезали на 4 образца с высотой 8 мм. Покрытие оставляли на небольшой длине 3,2÷3,4 мм. Внутренний диаметр испытательной матрицы 9,4 мм был больше диаметра подложки образца 8,95 и меньше диаметра покрытия 10,5÷13,2 мм. На каждый из используемых режимов подготовки подложки перед напылением испытанию подвергали по 3

образца. Нагружение проводили на испытательной машине производства фирмы Instron. Образец 1 и матрица 6 центрировались относительно друг друга втулкой 5 по диаметру 25,4 мм (рис.1).

Вид поверхности образцов после сдвиговых испытаний анализировали в бинокулярном микроскопе МБС-10. По шлифам образцов – свидетелей анализировали микроструктуру подложки, покрытия и границу между ними в оптическом интерференционном микроскопе Jenavert. На микротвердомере марки ПМТ-3 при нагрузках на индентор 10 и 50 грамм определили микротвердость подложки, покрытия и их границы раздела. Содержания углерода, азота и кислорода в напыляемой проволоке и покрытии определили на приборах фирмы «LECO» CS-400, TC-436 и TC-600.

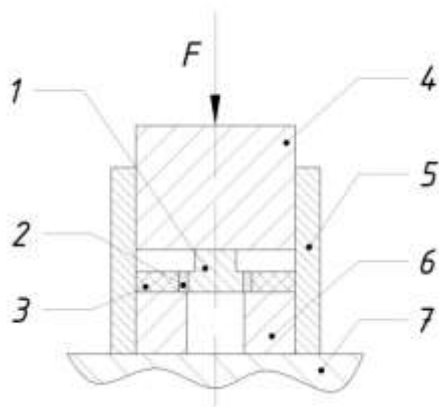


Рис. 1. Схема проведения испытания покрытия на сдвиг: 1 – подложка, 2 – ТКП Ti покрытие, 3 – пластмасса, 4 – пуансон, 5 – центрирующая втулка, 6 – испытательная матрица, 7 – траверса испытательной машины.

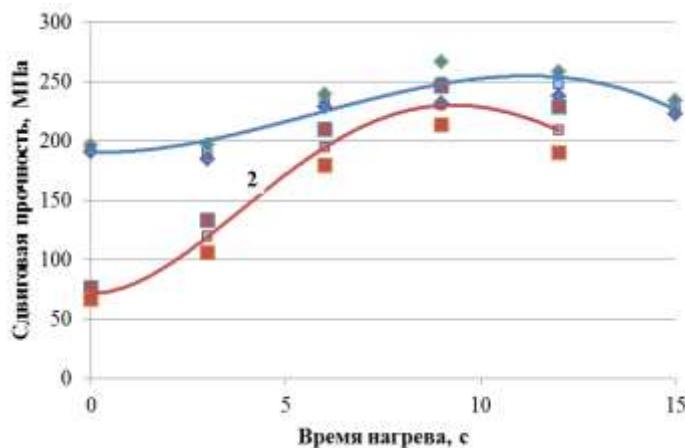


Рис. 2. Зависимость сдвиговой прочности образцов с ТКП Ti покрытиями от времени их предварительного подогрева плазменной струей при обработке подложки перед напылением: 1 – абразивом Al_2O_3 и 2 – абразивом Al_2O_3 и стеклянными шариками.

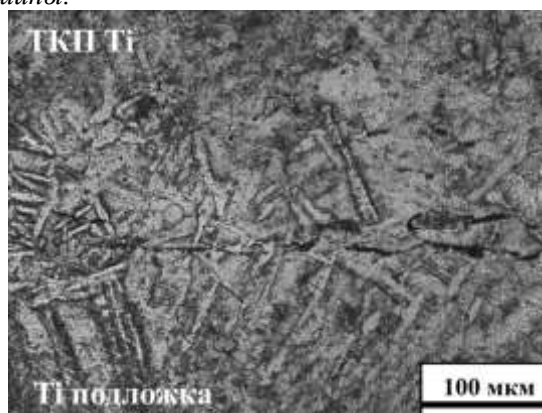


Рис. 3. Структура границы между подложкой и покрытием при напылении на подложку.

Сдвиговая прочность титановой подложки, полученная на образцах свидетелях, составила 432 ± 29 МПа. Более высокие значения сдвиговой прочности имели образцы с покрытиями на подложках после обработки частицами Al_2O_3 (рис. 2). Максимальная сдвиговая прочность для этих образцов, $249,4 \pm 17$ МПа, была получена при нагреве подложки плазмой в течение 9 сек, а минимальная прочность на образце - без подогрева подложки $200,1 \pm 1,7$ МПа. В серии образцов, с подложкой дополнительно обработанной стеклянными шариками, максимальное значение средней сдвиговой прочности получено так же после 9 с нагрева плазмой, $229,8 \pm 16$ МПа, а минимальное - без нагрева $68,52 \pm 4,16$ МПа.

Граница между покрытием и подложкой на шлифах без травления не выявлялась. При малом времени травления вдоль границы проявляется полоса шириной от 10 до 20 мкм с более светлой структурой, чем Ti. При увеличении времени травления на границе образуется цепочка пор, относительная длина которых, зависит от времени травления и составляет от 10 до 80 %. Около границы отмечено увеличение размера зерна Ti, как в подложке, так и в покрытии. На некоторых участках границы зёрна прорастают из подложки в покрытие (эпитаксия).

Измерение микротвердости проводили на шлифе образца, напыленного на подложку, разогретую плазменной струей в течении 12 секунд. Нагрузку на индентор 10 грамм использовали с целью определения характеристик материала в локальных зонах вблизи границы между подложкой и покрытием, а также у поверхности покрытия. Минимальная твердость зафиксирована в центральной части образца (центр подложки). Далее по направлению к поверхности подложки микротвердость повышается и достигает максимальных значений в светлой зоне расположенной на границе между подложкой и покрытием. В покрытии значения микротвердости сначала снижаются от границы к центральной части гребня, и потом снова увеличивается у поверхности.

Выводы

1) – Сдвиговая прочность трехмерного капиллярно – пористого Ti покрытия без предварительного подогрева Ti подложки после абразивной обработки Al_2O_3 , $200,1 \pm 1,69$ МПа, выше значения сдвиговой прочности для подложки дополнительно обработанной стеклянными шариками, $68,52 \pm 4,16$ МПа.

2) – Подогрев подложки плазмой до 9 секунд перед напылением покрытия минимизирует разницу в сдвиговой прочности образцов с подложками, обработанными Al_2O_3 абразивом и дополнительно обработанными стеклянными шариками, соответственно, $249,4 \pm 17,45$ МПа и $229,8 \pm 16,13$ МПа.

3) – Повышение содержания кислорода и азота увеличивает микротвердость Ti с 1,86 ГПа до 4,34 ГПа в подложке и до 3,48 ГПа в покрытии, а границы между ними до 8,08 ГПа, что увеличивает сдвиговую прочность ТКП Ti покрытия.

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..

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ И ВЫСШИХ КАРБОКСИЛАТОВ

Семилетов А.М.

*Россия, Москва, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
e-mail: semal1990@mail.ru*

Известно [1,2], что модификация поверхности металлов тонкими слоями органических соединений может обеспечивать их высокую коррозионную стойкость. С технологической точки зрения такой способ защиты металлических изделий может быть не только эффективным и простым, но и экономически выгодным. В основе такого метода лежит понятие пассивности металлов. Пассивное состояние может достигаться не только за счет образования стабильной оксидной пленки или образования труднорастворимых соединений, но и благодаря адсорбции органических ингибиторов коррозии (ИК).

Традиционные методы противокоррозионной защиты металлов основаны на использовании ИК окислительного типа, в первую очередь хроматов и нитритов, а также ингибированных масел и консистентных смазок, которые в настоящее время сталкиваются с серьезными экологическими ограничениями, в связи с чем возникает потребность их замены нетоксичными и экологически безопасными органическими ИК.

В качестве эффективных органических пассиваторов могут быть использованы различные классы соединений, среди которых весьма привлекательны те, которые имеют в составе молекулы активную функциональную группу, способную прочно связываться с поверхностью металла, и относительно гидрофобную углеводородную часть: высшие карбоксилаты, алкилфосфонаты. Тем не менее в этой роли могут выступать и кремнийорганические соединения – триалкоксисиланы (ТАС). Недавно было показано [3], что [3-(2-аминоэтиламино)пропил]-триметоксисилан (АЭАПТС) обладает высокой пассивирующей способностью, а его водные растворы отличаются высокой стабильностью. Однако АЭАПТС слабо эффективен при защите от локальной депассивации хлоридами.

В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка усилить ингибирующее действие ТАС: АЭАПТС и винилтриметоксисилана (ВС) в совместных композициях с алкилкарбоксилатами, способных стабилизировать пассивное состояние. Исследована возможность получения защитных наноразмерных пленок ИК на низкоуглеродистой стали Ст3 и алюминиевых сплавах (АД31 и АМг6) для защиты от атмосферной коррозии. Эффективность защиты металлов оценивали

электрохимическими измерениями, капельным методом и коррозионными испытаниями в условиях влажной атмосферы и соляного тумана.

В настоящей работе показана принципиальная возможность защиты исследуемых металлов и сплавов модифицированием их поверхности с целью создания тончайших защитных слоёв. Существенную роль при этом играют условия формирования пассивирующих пленок (потенциал металла, температура, концентрация раствора, последовательность обработки поверхности разными соединениями). Варьируя состав раствора ИК и условия его адсорбции можно изменять структуру покрытия, добиться увеличения адсорбции компонентов и, как следствие, повышения защиты металла.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецову

Список литературы:

1.Kuznetsov Yu.I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals // – New York and London: Plenum Press. – 1996. 283 p.

2.Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов / под. общ. ред. Кузнецова Ю.И. - Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2016. - 555 с.

3.Чиркунов А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. //Коррозия: материалы, защита. 2013. № 11. С. 27-34.

4.Работа выполнена при поддержке «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» Грант № 9458ГУ/2015 НИР «Разработка противокоррозионного состава на основе триалкоксисиланов и органических ингибиторов для защиты металлических изделий от атмосферной коррозии при транспортировке и хранении».

ВЛИЯНИЕ ДИСТАНЦИИ НАПЫЛЕНИЯ И УГЛА ПАДЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

Серёгин А.В.

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

Методы физического осаждения из газовой фазы позволяют быстро и эффективно получать тонкие пленки и поверхностные слои разнообразной природы за довольно короткое время практически на любых подложках. При этом параметры получаемых композитов зависят от ряда технологических условий процесса, удобно варьируемых в широких диапазонах.

В данной работе рассматривается формирование композиционных материалов с поверхностными слоями из тантала и титана на подложках никелида титана [1-8] для производства малоинвазивных имплантационных изделий медицинского назначения «стент» [9], предназначенных для восстановления проходимости полых протоков сердечно-сосудистой, выделительной, пищеварительной и дыхательной систем с возобновлением нормальной циркуляции физиологических потоков. И целью проведенного исследования было определение влияния геометрических параметров напыления на характеристики формируемых слоев.

Слоистый композит «подложка – поверхностный слой» [10-18], получали с использованием метода магнетронного распыления в газовой среде аргона при остаточном и рабочем давлениях $\sim 4 \times 10^{-4}$ Па и $\sim 0,4$ Па, соответственно, при: $I \sim 865$ мА, $U \sim 400$ В, дистанция напыления (расстояние от мишени до подложки) 40 – 160 мм. Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона с параметрами разряда $U_e = 900$ В, $I_e = 80$ мА – предварительное ионное травление. Температура на поверхности подложек при любом режиме не превышала 150 °С.

Морфологию послойный элементный состав поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A и Оже-спектрометре JAMP-9500F в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30° фирмы JEOL.

Обнаружено, что при прочих равных условиях суммарная толщина слоев и толщина каждого слоя закономерно увеличивается при меньшем расстоянии от мишени до подложки. Обнаружены области насыщения, где дистанция слабо влияет на толщины слоев. Показано влияние расположения

подложки в потоке осаждаемого вещества в одной горизонтали относительно мишени на толщину полученного слоя (рис. 1)



Рис. 1. Схема расположения подложки в потоке распыления

Автор выражает благодарность за помощь в оформлении графического материала А.С. Арбузову, в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. Е.О. Насакиной и к.т.н. М.А. Севостьянову.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 14-29-10208 «офи_м».

Литература

1. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
2. Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A. Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian metallurgy (Metally). 2011. T. 2011. № 5. С. 437-448.
3. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринев С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37
4. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симачев С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
5. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.
7. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.
8. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.
9. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
10. Умнов П.П., Куракова Н.В., Молоканов В.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Влияние технологических факторов на качество поверхности проволоки -

композита с аморфным металлическим покрытием // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 12. С. 38-42.

11.Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.

12.М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биodeградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197

13.Krivoshapkin P.V., Mikhaylov V.I., Krivoshapkin E.F., Zaikovskii V.I., Melgunov M.S., Stalugin V.V. Mesoporous Fe-alumina films prepared via sol–gel route // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. № 204. P. 276–281.

14.Kononova S.V., Romashkova K.A., Kruchinina E.V., Gusarov V.V., Potokin I.L., Korytkova E.N., Maslennikova T.P. Polymer-inorganic nanocomposites based on aromatic polyamidoimides effective in the processes of liquids separation // Rus. J. Gen. Chem+. 2010. V. 80. № 6. P. 1136–1142.

15.Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Демин К.Ю., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Использование способа ионно-атомного осаждения для создания одномерных композитов // Материаловедение, 2015, № 1, с. 47-51

16.Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457

17.Насакина Е.О., Ковалева Е.Д., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Микротвердость наноструктурного композиционного материала // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. – № 3, том 81. – С. 23 – 26

18.Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады Академии наук, 2015, том 461, № 1, с. 49–52

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОЙ ПЛЕНКИ NiO

Суровая В.Э.

*Россия, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,
sur.vik@mail.ru*

Выяснение закономерностей термостимулированных превращений наноразмерных пленок никеля представляет интерес в связи с созданием новых функциональных материалов, обладающих полезными для практического использования свойствами востребованных в ряде областей новой техники.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (3 – 60 нм) пленок никеля на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Толщину пленок никеля определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры ($T=573$ К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение $\tau = 0,05 – 3000$ минут в муфельной печи «Тулячка-ЗП». Регистрацию эффектов осуществляли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Измерения фото-ЭДС ($U_{\text{ф}}$) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па). Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами никеля, оксида никеля (II) и электродом сравнения из платины измеряли в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 – 1 \cdot 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина.

При термической обработки наноразмерных пленок никеля до, в процессе и после термической обработки было установлено, что наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 320...1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 300...320$ нм значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 350$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества

составляет $E \approx 3,5$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида никеля (II). Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок никеля основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид никеля (II).

Используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок никеля разной толщины до и после термообработки ($T = 573$ К) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$. Установлено, что степень термического превращения с уменьшением толщины пленок никеля возрастает.

Кинетические кривые степени термического превращения пленок никеля разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K / \alpha = B - \lg \tau$), кубический ($\alpha^3 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$), где K – константа скорости формирования оксида никеля (II), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. По мере увеличения толщины пленок никеля наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Из анализа результатов измерений КРП (табл. 1) было установлено, что в области контакта Ni – NiO (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запирающий электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта Ni – NiO (для пленок никеля различной толщины) составляет $\sim 10^6$ В/см.

Таблица 1.

Контактная разность потенциалов между пленками никеля, оксида никеля (II) и относительным электродом из платины.

Образец	КРП, В		
	Давление, Па		
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}^*$
Ni ¹⁾	+0,76	+0,74	-0,25
NiO ²⁾	-0,26	-0,25	-0,24
NiO ³⁾	-0,25	-0,25	-0,25

¹⁾ Пленки никеля толщиной ($d = 60$ нм) получены путем термического испарения в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

²⁾ Образцы NiO получены путем нанесения суспензии оксида никеля на подложку платины.

³⁾ Образцы NiO получены путем нанесения пленок никеля толщиной ($d = 60$ нм) и их последующего полного окисления в атмосферных условиях при $T = 873$ К.

* После предварительной тепловой обработки при $T = 873$ К в течение 50 часов.

На рисунке 1 приведена диаграмма энергетических зон контакта Ni – NiO, при построении которой использованы результаты измерений КРП, U_{ϕ} , спектров поглощения пленок NiO и Ni.

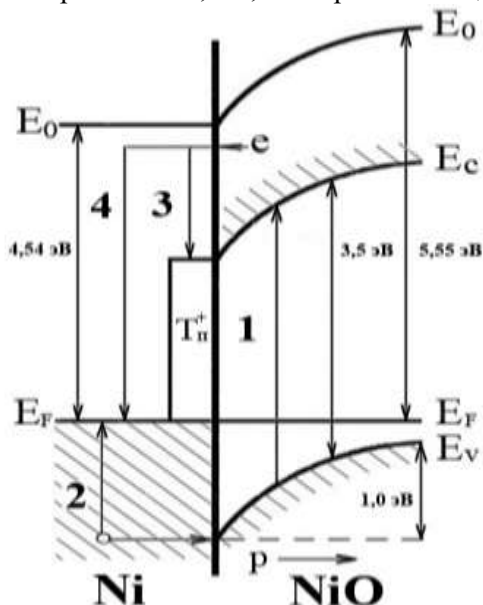
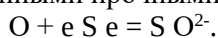


Рис. 1 Диаграмма энергетических зон гетеросистемы Ni - NiO. E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_f – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, T_n^+ – уровни поверхностных электронных состояний.

Полярность U_{Φ} (рис. 1, переходы 1,2,3,4) соответствует положительному знаку со стороны оксида никеля (II). Генерация U_{Φ} прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок никеля гетеросистем $Ni - NiO$, переходы носителей заряда на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения.

В процессе химической адсорбции частицы, находящиеся в адсорбированном состоянии, отличаются по своей природе от соответствующих молекул в газовой фазе, представляя собой не сами молекулы, а отдельные части этих молекул, которые ведут на поверхности самостоятельное существование. Мы предполагаем, что при химической адсорбции O_2 свободный электрон (в решетке NiO , построенной из ионов Ni^{2+} и O^{2-} , свободному электрону соответствует состояние Ni^+ , а свободной дырке состояние O^+ , блуждающие по регулярным ионам Ni^{2+} и O^{2-}) решетки оксида никеля (II) (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности NiO) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (S), к которой приближается молекула кислорода.

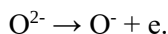
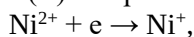
При этом между атомами кислорода и поверхностью NiO возникают связи, обеспечиваемые локализуемыми электронами ($e S e$) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно ослабевает. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью NiO



Необходимые для ионизации хемосорбированных атомов кислорода электроны могут туннелировать из металла через слой оксида никеля (II)



и образоваться в результате дополнительного окисления части ионов никеля (Ni^{2+}) оксида никеля (II) с образованием дырок (O^+)



Ионы кислорода (O^{2-}) в приповерхностной области оксида никеля (III) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области NiO появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии (V_k^{2-}), наличие которых облегчает перемещение катионов Ni^{2+} от металла к внешней поверхности формируемой системы $Ni - NiO$.

Выражаю благодарность научным руководителям к.х.н., доценту Бугерко Л.Н., д.х.н., профессору Суворову Э.П., д.х.н., профессору Черкасовой Т.Г.

В настоящей работе рассмотрены вопросы изменения свойств поверхности и поверхностных слоёв стали 12X18H10T при технологических воздействиях высокоэнергетических потоков газовой и металлической плазмы, обеспечивающих создание градиентных структур, обладающих повышенной твердостью и износостойкостью за счет обогащения поверхности элементами внедрения, создания на их основе твердых растворов внедрения, а также покрытий.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА SiC ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РЕАКЦИИ РАСПЛАВА ИЛИ ПАРОВ КРЕМНИЯ С УГЛЕРОДОМ

Терещенко А.Н.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики
твёрдого тела РАН, Черногловка, tan@issp.ac.ru*

Карбид кремния (SiC), как широкозонный полупроводник с уникальными свойствами, находит широкое применение в различных технических задачах (например, защитные покрытия для различных керамик), перспективен для высокотемпературной и радиационно стойкой силовой электроники, оптических приложений и т.п. Одним из методов получения SiC является реакция расплава (или паров) кремния и углерода на подложке. Достоинствами этого метода являются дешевизна и возможность использования различных подложек. Кроме того, как нами было обнаружено ранее [1], в процессе синтеза поликристаллических покрытий данным методом в некоторых зернах происходит спонтанное образование локальных областей с аномально высоким квантовым выходом излучения в видимой области. В данной работе приводятся результаты исследования излучательных свойств SiC покрытий, синтезированных при различных условиях. В качестве подложек были использованы графит, силицированный графит и керамические подложки с различным содержанием Si. Варьирование параметрами роста SiC (давление паров, соотношение

концентраций реагентов, температура и т.д.) позволяет контролируемым образом получать различные поликристаллические SiC структуры, отличающиеся как размером кристаллитов, их полиморфом, так и люминесцентными свойствами. Для примера на рисунке 1 показаны изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) различных поликристаллических SiC структур. Показанные на рис.1 SiC покрытия получены при температуре 1500⁰С на керамической подложке с содержанием Si около 50%, т.е. при реакции расплава кремния и углерода. Хорошо видно, что полученные SiC покрытия могут представлять собой как сильно развитую трехмерную структуру в виде застывшего расплава (рис.1 - слева), так и отдельные кристаллиты различных размеров и формы (рис.1 – средний и правый рисунки).

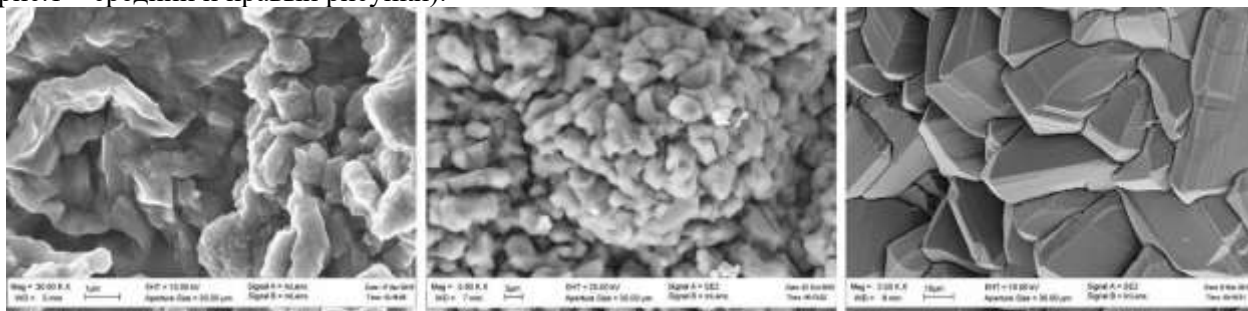


Рисунок 1. Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) различных поликристаллических SiC покрытий

Несмотря на то, что показанные на рис.1 SiC структуры относятся к одному полиморфу (3C-SiC), их спектры фотolumинесценции (ФЛ) демонстрируют существенные различия при комнатной температуре. Так, при увеличении размеров кристаллитов происходит гашение коротковолновой части спектра люминесценции и в спектре начинает доминировать длинноволновая часть (рис.2). Таким образом, в работе обнаружена и обсуждается корреляция интенсивности люминесценции с максимумом в диапазоне 640нм – 660нм с общей площадью поверхности кристаллитов и структурой их поверхности. то время как увеличение продолжительности синтеза приводит к росту толщины SiC покрытий, увеличение температуры синтеза ведет к изменениям структуры покрытий, формы, размеров кристаллитов, а также их излучательных свойств.

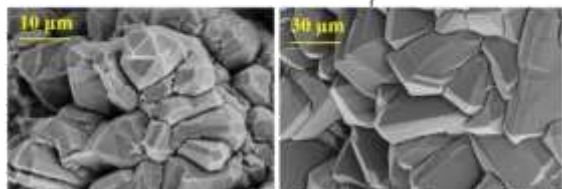
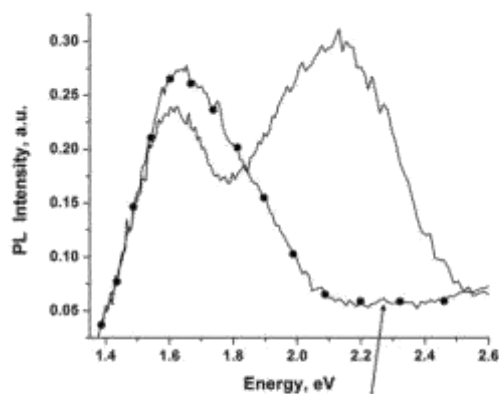


Рисунок 2. Примеры поликристаллических SiC структур с соответствующими им спектрами фотolumинесценции. Спектры ФЛ сняты при комнатной температуре. ФЛ возбуждалась He-Cd лазером с длиной волны 325нм и мощностью накачки 5 мВт/мм².

В связи с этим, второй важной частью данной работы является обсуждение условий кристаллизации SiC данным методом для получения локальных областей внутри зерен с аномально

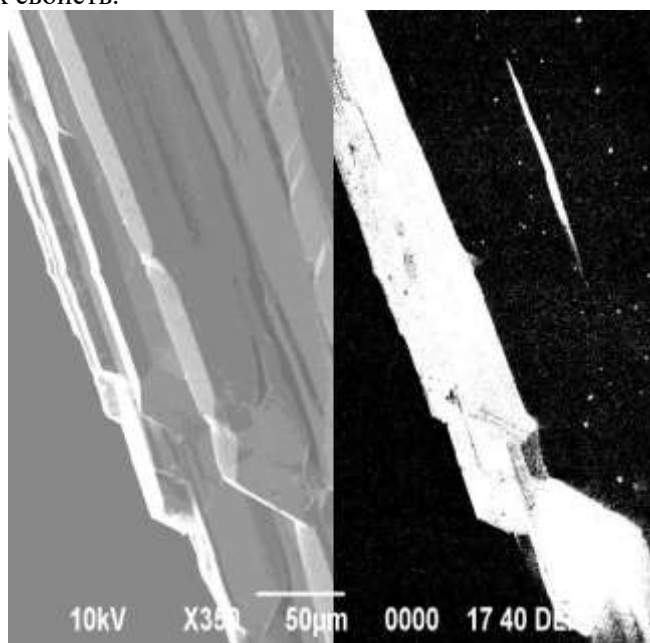


Рисунок 3. Две картинку иллюстрируют топографию поверхности кристаллов SiC (изображение СЭМ) и соответствующую картинку катодолуминесценции. Хорошо видно, что только часть образца демонстрирует катодолуминесценцию, хотя весь образец рос в идентичных условиях.

высоким квантовым выходом излучения и исследование возможных механизмов наблюдаемых излучательных переходов. Для примера на рис.3 показана топография поверхности поликристалла SiC (изображение СЭМ), синтезированного при температуре 1800⁰С, и соответствующая изображению СЭМ картинка катодолюминесценции. Нужно заметить, что контуры люминесцирующей области совпадают с рельефом образца, который

определяется ростовыми особенностями. Другими словами, образец не является монолитным, а растет послойно. Из люминесцирующего слоя (представленного на рис.3), а также из соседнего слоя, не демонстрирующего никакой люминесценции, методом FIB (focused ion beam - фокусируемый ионный пучок) были изготовлены поперечные срезы, которые исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с возможностью определения кристаллической структуры исследуемой области образца. С помощью ПЭМ высокого разрешения поперечного среза, взятого из нелюминесцирующего слоя, показано, что данный слой представляет собой модификацию 4H-SiC. Установлено, что локальные области с аномально высоким квантовым выходом излучения при комнатной температуре в зеленой области (520нм) представляют собой гетероструктуру 4H-SiC /3C-SiC/4H-SiC с толщиной кубической области около 2нм, т.е. «чисто структурную» квантовую яму. Предположительный механизм наблюдаемой эффективной излучательной рекомбинации заключается в непрямом экситонном переходе в гетероструктуре 4H-SiC /3C-SiC/4H-SiC.

Таким образом, в данной работе показана ключевая роль поверхностных состояний в возникновении коротковолновой части (с максимумом 620-640нм) спектра люминесценции SiC покрытий. При этом центры, ответственные за длинноволновую часть ФЛ, являются дефектами в объеме кристаллитов. Установлено также, что локальные планарные области с аномально высоким квантовым выходом излучения в поликристаллах SiC представляют собой гетероструктуры на основе различных политипов SiC.

Список литературы

1.Е. А. Steinman, Е В Yakimov, К N Filonov, А N Tereshchenko, Journal of Physics: Conference Series, 281, 2011, p. 012019

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность сотрудникам ИФТТ РАН: д.т.н. Курлову В.Н., н.с. Ершову А.Е., м.н.с. Шикуну С.Л., с.н.с. Мазилкину А.А., в.н.с. Штейнману Э.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-02-08925-А, «Исследование структуры и светоизлучающих свойств систем на основе гетероструктур политипов карбида кремния»)

ПЛАЗМЕННОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ NI-СПЛАВА. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ.

Умнова Н.В.

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

Известно, покрытия из порошков эвтектического состава успешно используются для получения износостойких покрытий, в том числе после оплавления. Эти сплавы являются литейными сплавами и являются оптимальными для получения покрытий. Дополнительное применение этих сплавов – получение из них покрытий с аморфной и нано структурой [1].

Сплав эвтектического состава Кастолин: Ni – 14,8%Cr - 4,1%Si – 3,88%Fe – 3,13%B – 0,78%C с температурой плавления T_с=964⁰С и температурой кристаллизации T_л = 1069⁰С. Данный сплав широко используется для применений в качестве износостойких и коррозионностойких покрытий. Порошок, полученный распылением расплава, имеет размеры от 10 до 300 мкм, для плазменного напыления используется фракция 30-71 мкм. Требование к подложке: необходимо обеспечить высокие значения адгезии и когезии. Покрытия формируются на новых или изношенных стальных деталях с содержанием углерода до 0,7%С.

Факторы, влияющие на характер процесса нанесения покрытия:

1. Состав подложки. Чтобы обеспечить напыление на изделие можно использовать модельные испытания по подбору оптимального сцепления на подложке, имитирующей изделие.

2. Для повышения адгезии, подложку предварительно подвергают абразивной обработке, тем самым увеличивая шероховатость поверхности и площадь сцепления с покрытием. Но при напылении подложка остаётся холодной, что не позволяет достичь максимального взаимодействия между нею и покрытием.

Плазменные покрытия формируются из отдельно затвердевающих частиц, имеющих адгезию 10-200 МПа. На этот параметр существенное влияние оказывает 3) температура и 4) скорость напыляемых частиц. При плазменном напылении покрытия, в большинстве своём, формируются из расплавленных частиц. Это обеспечивает высокие значения когезии. За счёт повышения температуры подложки можно повысить значения адгезии и когезии. При напылении в инертной атмосфере подогрев подложки не ограничен. Но при напылении в воздушной атмосфере температура подогрева ограничена окислением подложки и покрытия. При напылении с местной защитой от атмосферы воздуха температура подогрева подложки повышаются за счёт создания инертной атмосферы в зоне формирования покрытия

Цель работы: определить оптимальные режимы для получения более плотных покрытий с высокими значениями микротвердости за счет подогрева подложки перед напылением и установить формирование покрытий с аморфной и нано структурой.

Методы получения и исследования.

Для установления влияния температуры подогрева подложки на механические свойства покрытия было предложено использовать в качестве модельного сплава порошок фирмы “Кастолин”, имеющий состав: Ni – 14,8%Cr – 4,1%Si – 3,88%Fe – 3,13%B – 0,78%C. Плазменное напыление покрытий вели на универсальной плазменной установке УПУ-3д с местной защитой от атмосферы воздуха. Насадка, пристыкованная к плазмотрону, позволяет уменьшить тепловое воздействие плазмы на подложку и покрытие, а также создать защитную атмосферу в зоне формирования покрытия. Напыление вели при режимах: Ток – 350А, Напряжение – 50В, Расход плазмообразующего газа (Ar-N) 36,5 л/мин. Напыление производили на обечайке из нержавеющей стали марки X18H10T диаметром 45мм и шириной 20 мм. Скорость вращения 217 об/мин. Перед напылением обечайки подвергли абразивной обработке SiC с размером частиц до 1,2 мм и нагревали в муфельной печи до температуры 200°C, 400°C и 600°C в течении 25мин. После напыления образцы возвращали в печь и остужали вместе с нею. В процессе напыления определяли КИМ по детали. Термический анализ (ТА) образцов массой 200 мг проведен на микрокалориметре Setaram Setsys Evolution со скоростью нагрева 20 К/мин. Состояние покрытия исследовали с помощью оптической микроскопии на поперечных шлифах. Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием установки ДРОН-3 (излучение CuK_α). Измерение микротвердости проводили на приборе ПМТ 3 при нагрузках 200 и 20 г.

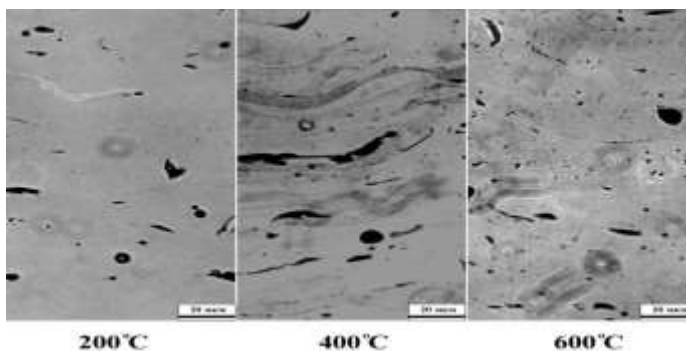
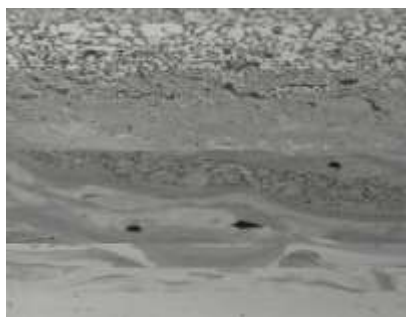


Рис. 1. Двенадцать зон микроструктуры по высоте покрытия № 28.5 из порошка № 336 сплава 12496: Ni – 0,78%С – 14,8%Cr – 3,88%Fe – 4,1%Si – 3,13%B. В четвертой зоне снизу от подложки имеется частица, затвердевшая при меньших скоростях кристаллизации и охлаждения, чем основная масса частиц. Максимальная высота покрытия 9,56 мм. Первые частицы со вторыми фазами серого цвета на высоте покрытия 0,55 мм. Увеличение $\times 833$.

Рис. 2. Микроструктура покрытий, напыленных при подогреве подложки: 200°C, 400°C и 600°C.

Результаты эксперимента.

Для получения всей гаммы структур покрытия от аморфной до нано и микрокристаллической выполнили предварительный эксперимент по напылению покрытия «в точку», без перемещения подложки относительно плазмотрона, рис.1. При таком напылении покрытие до 10 мм формируется в течение 60 секунд. Тепло от затвердевающих напыляемых частиц не успевает рассеиваться, температура покрытия при приближении его к вершине повышает до температуры плавления сплава, покрытие в этом случае формируется из общей жидкой ванны, послойно. Последняя структура покрытия близка к микроструктуре напыляемого порошка.

Из рисунка видно, что на поверхности наблюдается мелкодисперсная микрокристаллическая структура.

Микроструктура покрытий, напыленных при подогреве подложки при 200°C, 400°C и 600°C показана на рис.2.

При сопоставлении контактного и поверхностного слоев определено, что при температуре подогрева подложки до 400-600°C образуются вертикальные трещины в покрытии из-за остаточных напряжений. При температуре подогрева подложки до 200°C подобных трещин не наблюдали.

С повышением температуры подогрева подложки уменьшается скорость затвердевания частиц. Это наглядно демонстрирует количество содержания аморфной фазы. Увеличивается содержание кристаллических фаз, в покрытии на поперечных шлифах видны включения субмикронного и нано размеров.

Данные по ДСК анализу сплава Ni-15%Cr-4%Fe-0,8%C-4,1%Si-3,1%B представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты ДСК анализа сплава Ni-15%Cr-4%Fe-0,8%C-4,1%Si-3,1%B.

образец		Температура подложки, °C	Температура теплового эффекта, °C					Энтальпия тепловых эффектов, мV×s/mg
вид	№		Tx	Tr1	Tr2	Tr3	Tr4	
покрытие	0,1	20	454	492	512	604	728	-17,4
	1	200	461	492	513	606	728	-16,2
	2	400	459	-	512	606	717	-14,4
	3	600	-	480	510	607	704	-11,7
порошок	0	-	452	-	527	-	650	-8,7

Данные по термическому анализу соответствуют полученным данным рентгеноструктурного анализа и свидетельствуют о том, что покрытия, напыленные на подложках с предварительной температурой 200°C и 400°C находятся в аморфном состоянии.

В покрытиях, напыленных на подложку с предварительным подогревом 200-600°C, обнаружили тепловые пики перехода из аморфного в кристаллическое состояние. С повышением температуры подогрева подложки тепловые эффекты уменьшаются.

На рис.3 показана зависимость микротвердости от температуры подогрева подложки.

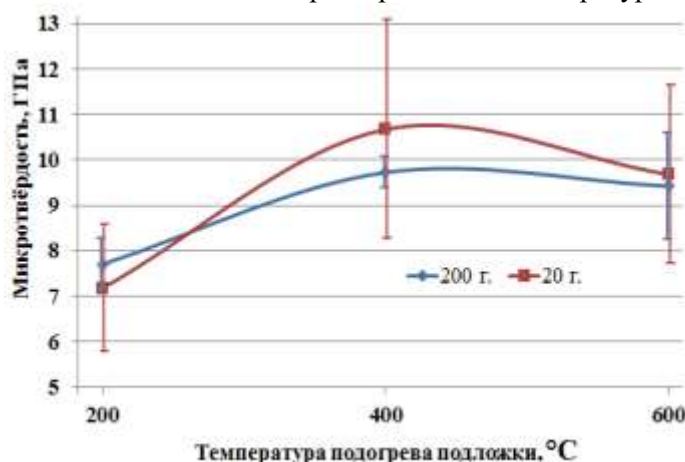


Рис. 3 Зависимость микротвердости Ni-15%Cr-4%Fe-0,8%C-4,1%Si-3,1%B покрытия, от температуры предварительного подогрева подложки; нагрузка на индентор 10 и 200 г.

Микротвердость порошка для напыления при нагрузке 10 Г, $H = 1157,2 \pm 199,5 \text{ кг/мм}^2$

При подогреве подложки до 400°C значительно увеличивается микротвердость покрытия, дальнейший подогрев подложки до 600°C приводит к снижению микротвердости.

Выводы:

Определен оптимальный режим получения более плотных покрытий с максимальным сцеплением, который обеспечивается при температуре 200°C.

Показано, что покрытия, напыленные на подложки с предварительной температурой 200°C и 400 °C, имеют аморфную структуру.

Высокие значения микротвердости достигаются при нагреве подложки до 400°C.

Список литературы:

1/Н. В. Куракова, В. В. Молоканов, В. И. Калита, Д. И. Комлев, П. П. Умнов. Формирование плазменных покрытий с нано и аморфной структурой. Физика и химия обработки материалов. 2008. №4. С.18-25.

Автор выражает благодарность за руководство и помощь в проведении работы В. В. Молоканову, В. И. Калите, Д. И. Комлеву, А. А. Радюку, А. Ю. Иванникову.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ УСТОЙЧИВОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВА ТИПА «СТЕНТ» НА БАЗЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИ-D,L-ЛАКТИД-КО-ГЛИКОЛИДА.

Якубов А.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, yaaleksey777@gmail.com

Введение.

В настоящее время существует около четырёхсот типов сосудистых стентов [1], отличающихся друг от друга составом сплава, из которого они изготовлены, длиной, дизайном отверстий, покрытием поверхности, контактирующей с кровью, системой доставки в сосуды; стенты бывают самораскрывающиеся, раскрываемые баллоном и т.д.

Благодаря постоянному совершенствованию конструкции коронарных стентов и техники стентирования удалось свести к минимуму количество острых тромбозов и уменьшить частоту подострых окклюзий сосудов. Актуальным остаётся вопрос о фибропролиферативной реакции интимы, приводящей к рестенозированию сосуда в отдаленные сроки после стентирования (через 6-12 месяцев). По результатам различных исследований, стеноз артерии наблюдается от 17-22 % (The Belgium Netherlands Benestent Trial I—II) до 31,6 % случаев (The Stent Restenosis Study).

Тем не менее, в связи с высокой частотой рестенозов после имплантации не покрытых стентов возрастает интерес к применению стентов, имеющих поверхности, покрытые специальным полимером, выделяющим лекарственные вещества [2-3].

Целью данной работы являлось изучить процесс формирования пленок с требуемыми механическими свойствами при различных молекулярных массах и пропорциях биоразлагаемых полимеров (гликолида к лактиду) и растворителя.

Материалы и методики исследований.

В качестве материала-основы стента был выбран никелид титана, поскольку он обладает рядом нужных свойств (эффект памяти формы, коррозионная и эрозионная стойкость и высокая пластичность), а так же принимает заданную функциональную форму при температуре человеческого тела [4-13]. Использовали проволоки диаметром 280 мкм из наноструктурного никелида титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti

С целью определения эффекта механической обработки поверхности на коррозионные свойства и в качестве подготовки для создания композита проволоки в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и конечной обработке пастой Гои до зеркальной поверхности. Механическая обработка поверхности проводилась на шлифовально-полировочном станке.

Для конечной стабилизации В2 фазы никелида титана и придания формы проволоки в исходном состоянии подвергали отжигу при 450°C в течение 15 минут на воздухе. Диаметр проволоки не менялся.

Создание одномерных композитов проводилось путем формирования поверхностных слоев из одного материала на подложке (основе) из другого. В качестве материала поверхностного слоя биосовместимых композитов использовался полилактид и поли-D,L-лактид-ко-гликолид. Определяли

влияние соотношения долей гликолида к лактиду и массы навески к объему растворителя (хлороформа) на толщину и равномерность покрытия.

Структуру и состав определяли с помощью СЭМ.

Результаты

Чем больше соотношение между лактидом к гликолиду, тем гидрофобнее будет вещество и тем хуже растворимость у него. Так же можно отметить, что: увеличение молекулярной массы и/или концентрации полимера в растворителе приводит к повышению вязкости раствора, что негативно сказывается на равномерности толщины получаемого покрытия, однако улучшает эластичность получаемых пленок.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову, к.т.н. Насакиной Е.О. и Баикину А.С.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №14-29-10208 «офи_м».

Литература

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.

2. М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биodeградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197

3. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биodeградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.

4. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37

5. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30

6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.

7. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.

8. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Колмаков А.Г., Солнцев А.К. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе. // Химическая технология, 2013. - № 1. - С. 14-23.

9. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.

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

11. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457

Насакина Е.О., Ковалева Е.Д., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Микротвердость наноструктурного композиционного материала // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. – № 3, том 81. – С. 23 – 26

12. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость

наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады Академии наук, 2015, том 461, № 1, с. 49–52

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТНО-МЯГКИХ ПЛЁНОК $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_{16}\text{N}_{16}$ С НАВЕДЁННОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Харин Е.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, harin-eugene@ya.ru

В настоящее время большое внимание исследователей направлено на создание магнитно-мягких плёнок для высокочастотных применений. Помимо высокой намагниченности насыщения M_s , низкой коэрцитивной силы H_c , такие плёнки должны иметь высокие значения магнитной проницаемости на высоких частотах, вплоть до ГГц интервала. В этой связи, важной характеристикой магнитно-мягких плёнок является наведённая одноосная магнитная анизотропия в плоскости плёнки H_k , от которой зависит значение частоты естественного ферромагнитного резонанса (еФМР) $f_{\text{еФМР}} \sim (M_s H_k)^{1/2}$. Поле H_k в плёнках может быть сформировано, в частности, осаждением плёнок под углом к плоскости подложек. При этом представляет интерес рассмотреть поведение нанокристаллического ферромагнитного материала в условиях сосуществования наведённой анизотропии и изотропной магнитной структуры. Магнитные свойства нанокристаллических ферромагнетиков объяснены в рамках модели случайной магнитной анизотропии [1,2]: при размере ферромагнитного зерна $2R_c$ меньше длины обменного взаимодействия R_L , локальная (внутризеренная) эффективная энергия магнитной анизотропии K становится подавленной на масштабе R_L , что вызывает образование стохастических магнитных доменов размером $2R_L$, свойства которых определяют поведение материала во внешнем магнитном поле.

В настоящей работе приведены результаты исследования полученных наклонным магнетронным осаждением плёнок Fe-Zr-N, характеризующихся сочетанием высокой намагниченности насыщения M_s , низкой коэрцитивной силы H_c и высокой термической стабильности [3]. Анализируется влияние угла падения ионного потока относительно подложки на статические магнитные свойства, локальную и макроскопическую магнитные структуры пленки.

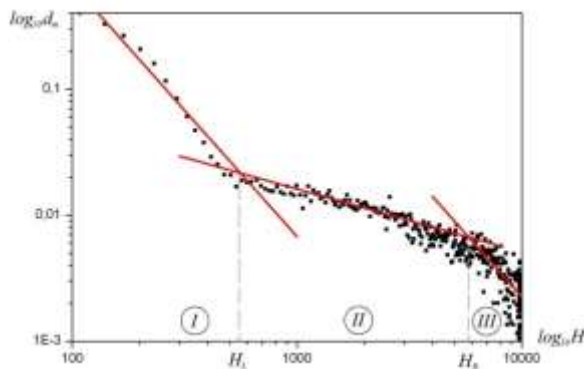


Рисунок 1 – Типичная кривая дисперсии намагниченности нанокристаллической плёнки $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_{16}\text{N}_{16}$

Изучаемые плёнки получены высокочастотным реактивным магнетронным распылением литой мишени $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ на подложки из аморфного SiO_2 и многослойные подложки $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (Si ориентировки 001 + аморфный SiO_2 -0,4 мкм + Si_3N_4 -0,16 мкм – верхний слой). Давление остаточной атмосферы в распылительной камере $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. Давление смеси рабочего газа $\text{Ar} + 10\% \text{N}_2 \sim 4 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. Скорость роста плёнок $\sim 0,5$ нм/с. Толщины полученных плёнок $\sim 0,5$ мкм. Плёнки были осаждены под наклоном с углами 0° , 10° , 20° и 30° относительно перпендикуляра к подложке (углы падения). Исследованные плёнки отожжены в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. при 400°C и 500°C в течение 1 часа. Химический состав плёнок в исходном состоянии и после отжига определён на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200 с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа EDAX. Средний химический состав плёнок в исходном состоянии равен Fe – 77 ± 2 ат.%, Zr – 7 ± 1 ат.%, N – 16 ± 1 ат.% и не изменяется при отжигах. По данным рентгеновской дифракции плёнки на подложках SiO_2 содержат одну нанокристаллическую

фазу α -Fe, сильно пересыщенную N и Zr, с размером зерна $2R_c$ 2-4 нм в исходном состоянии и 2-9 нм после отжига. Плёнки на подложках Si/SiO₂/Si₃N₄ отличаются от вышеописанных только тем, что в исходном состоянии кроме α -Fe содержат 12-32 об.% ZrN. Статические магнитные свойства измерены при комнатной температуре на вибрационном магнитометре в полях до 10 кЭ. Локальная и макроскопическая магнитные структуры оценены методом корреляционной магнитометрии [2].

В состоянии после осаждения плёнки имеют намагниченность насыщения $M_s = 1400 \pm 30$ Гс. В соответствии с предсказаниями теории корреляционной магнитометрии [2], кривые дисперсии намагниченности $d_m = 1 - M(H)/M_s$ исследованных плёнок в области обратимого намагничивания описываются тремя степенными законами (области I, II и III на рисунке 1):

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{15} \cdot \frac{\langle H_a \rangle_L^2}{H^2} \right)$$

в полях менее ~ 500 Э,

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{15} \cdot \frac{H_a^2}{H_R^{3/2} H^{1/2}} \right)$$

в интервале около $500 \div 7000$ Э и

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{15} \cdot \frac{H_a^2}{H^2} \right)$$

в полях более ~ 7000 Э. Из этих законов были определены следующие параметры (таблица 1): макроскопическое поле магнитной анизотропии $\langle H_a \rangle_L$, локальное (на масштабе зерна) поле анизотропии H_a и обменное поле H_R . Из этих величин оценены дисперсия поля макроскопической анизотропии, вызванной обменным взаимодействием между зёрнами $a^{1/2} \langle H_a \rangle = a^2 H_a^4 / H_R^3$ (a – дисперсия случайно ориентированных осей одноосной анизотропии, равная 1/15) и радиус стохастического домена $R_L = R_c (H_R / a^{1/2} H_a)^2$, образованного обменным взаимодействием между зёрнами.

Установлено, что величина макроскопического поля магнитной анизотропии $\langle H_a \rangle_L$ в исследованных плёнках слабо зависит от направления намагничивания в плоскости плёнки и на порядок больше вклада локальной анизотропии $\langle H_a \rangle$ в макроскопическую анизотропию. Это различие можно объяснить следующим образом. При осаждении в плёнках возникают внутренние сжимающие макронапряжения $\sigma \sim 10^{10}$ эрг/см³ [4]. Ранее было показано [3], что магнитострикция плёнок близкого состава и структуры составляет $\lambda_s \sim 10^{-5}$. При таких величинах макронапряжений и магнитострикции возникает поле магнитоупругой анизотропии $H_\sigma = 3\lambda_s \sigma / M_s$, близкое по величине к полученной в данной работе величине $\langle H_a \rangle_L$. Это может означать, что поле $\langle H_a \rangle_L$ определяется почти целиком магнитоупругой энергией.

Измеренные величины поля наведённой анизотропии H_k для разных углов осаждения и коэрцитивной силы H_c приведены в таблице 1. По теоретическим представлениям [2], дисперсия поля макроскопической анизотропии $a^{1/2} \langle H_a \rangle$ определяет коэрцитивность материала (и по порядку величины равна ей), что согласуется с результатами, полученными в данной работе, и может быть причиной слабой зависимости H_c в плоскости плёнки от направления её измерения и от угла осаждения.

При отжиге, вероятно, происходит снятие макронапряжений, что вызывает уменьшение поля макроскопической анизотропии $\langle H_a \rangle_L$ на порядок (таблица 1). Поле локальной анизотропии H_a также уменьшается при отжиге, что вызывает увеличение R_L . Поле наведённой анизотропии H_k остаётся достаточно сильным.

Таблица 1 – Макроскопические и локальные параметры магнитной структуры исследованных плёнок

Термо- обработка	H_a , Э	R_L , нм	$\langle H_a \rangle_L$, Э	$a^{1/2} \langle H_a \rangle$, Э	H_c , Э	H_k , Э, для разных углов падения			
						0°	10°	20°	30°
Исходное	3000 $\pm$ 500	10 $\pm$ 4	330 $\pm$ 120	4 $\pm$ 2	13 $\pm$ 6	119 $\pm$ 37	172 $\pm$ 30	166 $\pm$ 30	228 $\pm$ 35
400°C, 1 ч	1000 $\pm$ 200	74 $\pm$ 24	35	4 $\pm$ 2	2 $\pm$ 1	103	150	156	79
500°C, 1 ч	1500 $\pm$ 400	82 $\pm$ 37	39	2 $\pm$ 1	0,4 $\pm$ 0,3		240	145 $\pm$ 15	128

Исследованные плёнки характеризуются высокой намагниченностью насыщения и достаточно низкой коэрцитивностью. Величина H_k плёнок в исходном состоянии увеличивается с увеличением угла наклона осаждения. Величина H_k имеет высокие значения, что определяет возможность получения высокой частоты еФМР.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (15-08-02831а “Высокоиндукционные магнитомягкие нанокристаллические плёнки на основе Fe с высокой твёрдостью”). Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. Шефтель Е.Н. (ИМЕТ РАН), к.т.н. Крикунову А.И. (ИРЭ РАН), изготовившему исследованные плёнки, Теджетову В.А. (ИМЕТ РАН) за помощь в расшифровке рентгеновских дифрактограмм и Коростылёву Е.В. (ЦКП МФТИ) за помощь в проведении химического анализа.

1. G. Herzer. *Acta Materialia*, 2013, 61, 718-734.
2. R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev. *Physics of Metals and Metallography*, 2011, 112, 666–681.
3. E.N. Sheftel', E.V. Harin, S.V. Komogortsev. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2011, 875–881.
4. Е.Н. Шефтель, А.Н. Иванов, Г.Ш. Усманова. *Кристаллография*, 2014, 59, 306–315.

Секция 9

**«Физико-химические основы новых
процессов формообразования и
обработки давлением материалов и
наноматериалов»**

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПЛАЗМЕННО – ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКИ НА СТРУКТУРУ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА БАЗЕ СПЛАВОВ БАББИТА.

Гуркин С.В.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г.Москва, Россия

thefis@yandex.ru

Аннотация: Показано влияние режимов и использование подслоя - олова на формирование структуры наплавленного слоя. Установлена зависимость износостойкости от размеров и концентрации интерметаллидных фаз.

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

Антифрикционные материалы – материалы трения, для которых коэффициент трения при использовании смазки считают равным 0,001-0,005, без смазки – 0,004-0,5.[1] Среди них выделяют: металлические и неметаллические материалы, некоторые виды пластмасс, материалы на основе древесины, комбинированные материалы, минералы и др. Металлические антифрикционные материалы предназначены для работы в условиях жидкостного трения и эксплуатации в режиме граничной смазки. По структуре металлические антифрикционные материалы делятся на два типа: 1.Сплавы с мягкой матрицей и твёрдыми включениями. 2.Сплавы с твёрдой матрицей и мягкими включениями. К сплавам первого типа относят баббиты. Они представляют собой антифрикционные материалы на оловянной Б83 (83% Sn, 11%Sb и 6% Cu) и Б88 или свинцовой основе Б16 (16% Sn, 16%Sb и 2% Cu) БС6, БН согласно ГОСТ 1320-74. Также выделяют свинцово- кальциевые баббиты: БКА и БК2 (ГОСТ 1209-78). Структура сплава Б83 включает: мягкую матрицу α – фазы, содержащая твёрдые кристаллы β – фазы (SnSb) и игольчатую γ - фазу (Cu_3Sn). Такие сплавы обладают высокими антифрикционными свойствами. По сопротивлению усталости баббиты уступают многим сплавам, но по антифрикционным свойствам превосходят их. Лучшими из них являются – оловянистые баббиты с $p_v = 500...700 \text{ Па} \cdot \text{м/с}$. [2] Они используются для покрытия вкладышей высокоскоростных, тяжело нагруженных подшипников скольжения. [3]

Эксплуатационные свойства в основном определяются свойствами и работой интерметаллидов (Cu_3Sn и SnSb). Крупные частицы β – фазы отрицательно влияют на его износостойкость. А при уменьшении размера SnSb с 150 до 5 мкм снижается твердость и интенсивность износа на 25%. [5]

При меньших размерах гамма фазы (Cu_3Sn) покрытие обладает лучшими механическими, технологическими и служебными свойствами. [7] Уменьшение размеров интерметаллидной фазы является наиболее эффективным способом упрочнения баббита, благодаря чего повышается износостойкость. [8] Применение плазменно – порошковой наплавки за счёт высокой скорости охлаждения даёт возможность получить дисперсную структуру, что может увеличить усталостную прочность и повысить износостойкость. [9]

Исследования проведены при наплавке сплава баббита марки SnSb8Cu4 по ИСО 4381 на подложку из Ст3сп по ГОСТ 380 толщиной 8 мм по режимам указанным в таблице 1 с подслоем олово и без подслоя.

Табл.1 Режимы наплавки.

	$I_{св}, \text{А}$	$U, \text{В}$	$q/V, \text{ Дж/см}$	$V_n, \text{ м/ч}$	Наличие и тип подслоя
Режим №1	50	21-23	948	6	Олово
Режим №2	50	21-23	474	12	-
Режим №3	50	21-23	474	12	Олово
Примечание: неизменные параметры режима составляли следующие значения $Q=15 \text{ г/мин}$; $Q_{плазм}=0,5 \text{ л/мин}$; $Q_{этил}=15 \text{ л/мин}$; $Q_{гор}=2 \text{ л/мин}$					

Было показано влияние режимов на структуру, и эксплуатационные характеристики. Выявлено влияние скорости наплавки и подслоя - олово на размеры интерметаллидной гамма – фазы и ее концентрации в наплавленном слое. С увеличением скорости средняя ширина интерметаллидов уменьшается в 2 раза. При применении подслоя увеличивается длина гамма – фазы на 30-35%, а ширина снижается на 25-30%. Результаты спектрального анализа выявили, что при использовании

подслоя – олова не происходит диффузии Fe из основного металла в наплавленный слой. Проведены испытания полученных покрытий на трение. Выявлено, что при испытаниях в диапазоне нагрузок 1,3-1,6 Мпа, при увеличении скорости наплавки снижается износ на два порядка.

Выражение благодарности: Коберник Н.В., Нифонтова А.В.

Литература

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

2.Материаловедение: учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др.; Под общ. Ред. Б. Н. Арзамасов, Г.Г. Мухина – 5-е изд., стереотип.- М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003.- 648с.: ил.

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

4. Громыко А. Г. Реновация подшипников скольжения судовых энергетических установок: [монография] / Калинингр. гос. техн. ун-т. - Калининград : Изд-во КГТУ, 2005 (Калининград : УОП КГТУ). - 230, [1] с. : ил.

5.Барыкин Н.П., Фазлыхметов Р.Ф., Валеева А.Х. Влияние структуры баббита Б83 на интенсивность износа трибосопряжений. // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2006г. - №2 (608) . - С.44 - 46

6. Потехин Б.А., Глущенко А.Н., Илюшин В.В. Свойства баббита Б83. // Технология металлов. – 2006.№3. - С.17-23

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

8.Валеева А.Х., Валеев И.Ш., Фазлыхметов Р.Ф., Пиеничнюк А.И. Износ баббита Б83 с различной микроструктурой. // Письма о материалах 2015. Т.5. №2. С.147-151

9.Коберник Н.В., Михеев Р.С., Гвоздев П.П. Плазменно – порошковая наплавка баббитовых сплавов. // Сварочное производство.-2014г.-№8.- С.49-51

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА МАГНИЕВОГО СПЛАВА С КЕРАМИКОЙ, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ **Страумал П.Б.**

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

Свойства нанокристаллических металлических материалов, такие как: механические, коррозионные и другие, в последние несколько лет стали объектом пристального внимания и подробного изучения. Так, например, было показано, что классические методы повышения прочности и предела текучести поликристаллических материалов применимы при уменьшении размера зерен в поликристалле лишь до размера зерен в несколько десятков нанометров. Необычные функциональные свойства нанокристаллических материалов связаны с тем, что в них чрезвычайно высока доля атомов, расположенных на границах зерен и других дефектах кристаллического строения. Эти дефекты могут изменять фазовый состав нанокристаллических материалов от равновесного фазового состава. Среди всех методов получения нанокристаллических сплавов, кручение под высоким давлением (КВД), принадлежащее к семейству методов интенсивной пластической деформации (ИПД), занимает особое место, так как демонстрирует целый ряд преимуществ по сравнению со своими конкурентами, например, позволяет быстро и дешево производить нанокристаллические материалы в относительно больших объемах как из чистых металлов, так и из сплавов.

Как правило, металлокерамические композиты получают спеканием металлических и керамических порошков, нанесением оксидов магнетронным напылением, методом электроимпульсного плазменного спекания. Большая часть этих методов использует повышенную,

иногда крайне высокую, температуру для образования оксидов. В случае магниевых сплавов подобные температуры недопустимы по причине их низкой температуры плавления. В данной работе для нанесения оксидного слоя на порошок магниевого сплава используется метод пиролиза металлоорганических соединений. Пиролиз металлоорганических соединений является наиболее экономичным, с практической точки зрения ничем не уступающим по эффективности вышеописанным методам и сравнительно легко реализуемым, так как он позволяет получать очень тонкие плотные равномерные сплошные пленки на поверхности любого материала, выдерживающего температуру пиролиза.

Целью данной работы является исследование возможности повышения прочностных и коррозионных свойств сплава WE43 путем внесения в него частиц оксидов различных металлов и последующей ИПД обработки. Для этого исследовался фазовый состав и свойства интенсивно пластически деформированных металлокерамических композитов на основе магниевого сплава WE43, модифицированного оксидами алюминия и цинка. Сплав WE43, содержащий редкоземельные металлы (РЗМ), является одним из самых популярных медицинских магниевых сплавов [1]. Легирование с помощью РЗМ улучшает коррозионную стойкость магния [2], а также увеличивает его прочность. Другим методом повышения прочностных характеристик является ИПД, приводящая к образованию ультрамелкозернистой структуры (УМЗ) в магнии и его сплавах [3]. Такая структура обеспечивает значительное упрочнение [3-6], а также приводит к повышению коррозионной стойкости и уменьшению выделения газа.

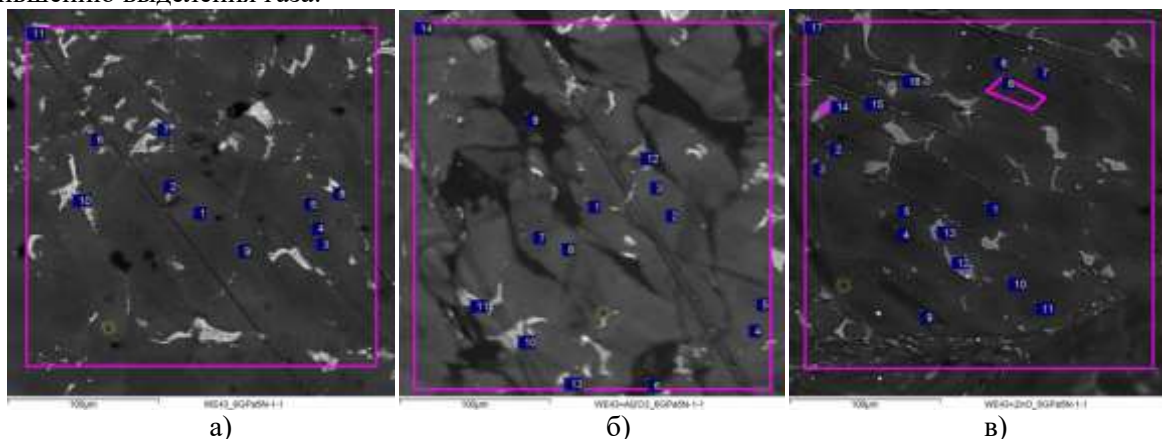


Рис. 1. Микрофотографии результатов сканирующей электронной микроскопии образцов чистого сплава WE43 (а) и модифицированного оксидом алюминия (б) и оксидом цинка (в) после кручения под высоким давлением.

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа выделений второй фазы в образцах чистого сплава WE43 и модифицированного оксидом алюминия и оксидом цинка после КВД. Состав указан в ат. %.

	Точка	O	Mg	Y	Zr	Nd	Al	K	Zn
WE43 6ГПа5об	7	3,2	86,38	4,4	0,02	5,99	-	-	-
	8	3,28	87,1	4,16	0	5,45	-	-	-
	10	2,33	85,89	5,32	0,03	6,44	-	-	-
WE43 +Al ₂ O ₃ 6ГПа5об	10	7,6	84	3,39	0,07	4,76	0,06	0,12	-
	11	19,4	71,87	3,41	0,05	5,2	0,06	0	-
	12	43,54	50,99	2,22	0	3,04	0,17	0,04	-
WE43 +ZnO 6ГПа5об	13	2,05	89,27	3,75	0,06	4,81	0,04	0,02	-
	12	3,77	87,96	3,32	0	4,46	-	-	0,48
	13	6,31	87,17	3,1	0,04	3,11	-	-	0,27
	14	9,21	83,82	3,25	0	3,49	-	-	0,23

Для равномерного внесения оксидных частиц сплав WE43 вначале измельчался. Далее полученный порошок смешивался с металлоорганическими растворами алюминия или цинка и проводился отжиг полученной смеси на воздухе при 500°C. При термообработке происходит термическое разложение органической составляющей раствора и осаждение на поверхности порошка пленок, состоящих из оксида металла, катион которого был введен в раствор.

После нанесения на поверхность порошка магниевого сплава оксидной пленки, его подвергли ИПД путем КВД. Образцы деформировались под давлением 6ГПа на 5 оборотов. Под действием ИПД мобильность атомов и скорость массопереноса повышается до степени, характерной для диффузии при отжиге при температурах порядка 700-900°C. Это приводит к изменению фазового состава. Оксидные частицы при этом могут оказывать влияние на степень изменения фазового состава, а также упрочнять нанокристаллические сплавы после деформации.

На рисунке 1 приведены результаты исследования полученных образцов на сканирующем электронном микроскопе с микрорентгеноспектральным анализом состава матрицы и включений. В таблице 1 приведены измеренные составы включений, соответствующие пронумерованным точкам на рисунке 1.

Как видно, состав включений второй фазы в сплаве WE43 после КВД меняется при внесении в него оксидов алюминия и цинка.

Микротвердость образцов после КВД также меняется при внесении в образцы оксидов алюминия и цинка. Она составила для чистого WE43 - 1299 МПа, WE43 с оксидом алюминия - 573 МПа, а для WE43 с оксидом цинка 855 МПа.

Наибольшее падение микротвердости наблюдается для образца с оксидом алюминия, что коррелирует с изменением состава включений второй фазы этого образца.

Таким образом видно, что модификация порошка магниевого сплава WE43 оксидами алюминия и цинка приводит к изменению фазового состава полученного композита в процессе ИПД и, соответственно, изменению его свойств. Однако, прочность сплава не увеличилась, а только понизилась. Поэтому в дальнейшей работе планируется применить другие оксиды, в частности оксид титана. Также предполагается провести коррозионные испытания сплава WE43, модифицированного различными оксидами для подбора оптимального состава модифицирующего оксида.

Литература

[4] Liu Y, Zheng S, Li N, Guo H et al. 2016 Mater. Lett. V179 100

[5] Li N, Guo C, Wu Y H, Zheng Y F et al. 2012 Corros. Eng. Sci. Techn. V47(5) 346

[6] Lukyanova E A, Martynenko N S, Shakhova I E, Belyakov A N et al. 2016 Mater. Lett. 170 5

[7] Salandari-Rabori A, Zarei-Hanzaki A, Fatemi S M, Ghambari M et al. 2011 J. Alloys Compd. 693

409

[8] Diez M, Kim H-E, Serebryany V, Dobatkin S et al. 2014 Mater. Sci.Eng. A V612 287

[9] Zhang F, Zhang K-x, Tan C-w, YU X-d et al. 2011 Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21 2140

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект №14.А12.31.0001) и программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (проект №K2-2016-062). Автор выражает благодарность коллективу лаборатории №18 ИМЕТ РАН, научному руководителю профессору, д.т.н. Добаткину С.В. и и.о. младшему научному сотруднику лаб. №18 ИМЕТ РАН Мартыненко Н.С.

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ НА ДЕГРАДАЦИЮ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВОГО СПЛАВА АМГ6

Денисов А.А.

*Россия, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»,
e-mail: emris08@mail.ru*

Промышленные сплавы системы Al-Mg-Mn относятся к высокотехнологичным коррозионностойким сплавам, которые нашли применение в авиакосмической технике, автопроме, судостроении и химическом машиностроении. При комнатной и повышенных температурах эти сплавы проявляют механическую неустойчивость, которая выражается в эффекте Портевена-Ле Шателье (ПЛШ) – возникновении повторяющихся скачков напряжения на деформационных кривых (прерывистая деформация), обусловленных зарождением и распространением полос макролокализованной деформации. Полосы деформации представляют технологически негативное явление, ухудшая качество поверхности промышленных изделий, ускоряя коррозию, вплоть до внезапного катастрофического разрушения. Цель работы состоит в экспериментальном изучении влияния локальной коррозии на зарождение полос локализованной пластической деформации и развитие магистральной трещины в промышленном алюминий-магниевом сплаве АМГ6.

В качестве корродирующей среды использовали 50 % раствор гидроксида натрия. Щелочная среда стимулирует разрушение оксидной пленки и ускоряет коррозионный процесс даже при комнатной температуре в соответствии с реакцией: $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaAlO}_2 + 3/2 \text{H}_2$. Перед механическими испытаниями на поверхность образца в области размером около 1 мм наносилась капля раствора NaOH. После ее высыхания процедуру повторяли для увеличения глубины пятна. Глубину протравленного пятна, измеренную с помощью металлографического микроскопа, варьировали в пределах 10-100 мкм путем увеличения продолжительности травления. Механические испытания проводили на разрывной машине Instron 3344 путем растяжения образцов с постоянной скоростью $\dot{\varepsilon}_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до разрушения и измеряли предел прочности и деформацию до разрушения образцов с различной глубиной коррозионного пятна. Оптический мониторинг пространственно-временных структур полос локализованной деформации проводился с помощью высокоскоростной цифровой видеокамеры VS-FAST/G6 НПК «Видеоскан». Скорость видеосъемки поверхности составляла 500 кадр/с.

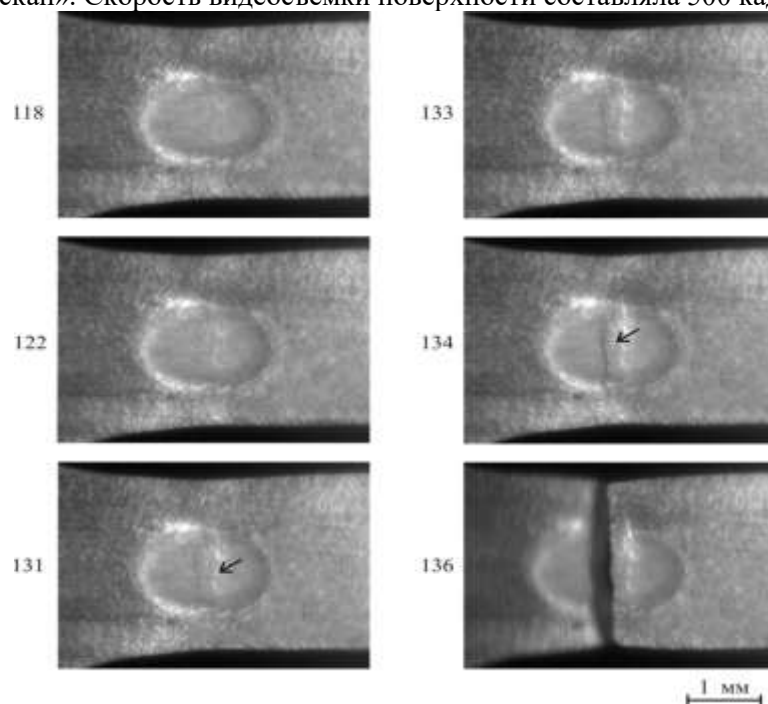


Рис. 1. Фрагмент видеофильма, демонстрирующий роль полосы деформации (обозначена стрелками) в развитии магистральной трещины в образце с глубиной коррозионного пятна 80 мкм. Две стрелки обозначают также расстояние от магистральной трещины, на котором распространяется система микротрещин. Числа – номера кадров. Временной интервал между кадрами 2 мс.

Основные результаты работы состоят в следующем. Наличие коррозионного пятна диаметром около 1 мм и глубиной 80 мкм уменьшает деформацию до разрушения на 16%. При этом изменения прочности на разрыв не выявлено. Не обнаружено также заметных изменений характеристик прерывистой деформации ПЛШ: критической деформации появления первого скачка и средней амплитуды скачков. Методом высокоскоростной видеосъемки исследовали динамику формирования пространственно-временных структур полос локализованной деформации на поверхности деформируемого образца алюминий-магниевого сплава АМг6, предварительно подвергнутого локальной коррозии в 50 %-м растворе NaOH. Согласно данным видеосъемки коррозионное пятно является аттрактором деформационных полос, которые зарождаются преимущественно в сечениях образца, проходящих через коррозионное пятно. Это приводит к формированию в области пятна четкого максимума на гистограмме полос, которая характеризует их статистическое пространственное распределение вдоль оси растяжения образца. Установлено, что магистральная трещина распространяется в сечении образца, соответствующего максимуму гистограммы полос, который находится в области коррозионного пятна. Магистральная трещина зарождается внутри коррозионного пятна на границе последней деформационной полосы (Рис. 1), где возникают избыточные напряжения сдвига, обусловленные высоким градиентом деформационного поля, распространяется вдоль границы полосы и представляет собой сдвиговую трещину, поверхность которой составляет угол около 55° относительно оси растяжения. Микроскопический механизм

разрушения, как предполагается, связан с образованием микротрещин, а затем пор вблизи включений – частиц вторичной $\beta(Al_3Mg_2)$ - фазы, – в результате взаимодействия с этими включениями активных полос локализованной деформации.

Естественно предположить, что динамическое взаимодействие активной деформационной полосы, представляющей собой полосу локализованного сдвига, с частицами вторичной β -фазы создает в плоскости распространения полосы систему микротрещин вблизи этих включений. Микротрещины будут увеличиваться всякий раз, когда через эту плоскость будет проходить граница новой полосы деформации. Механизм подрастания микротрещин предположительно состоит в сваливании дислокаций полосы в вершину микротрещины, стимулированном напряжением несовместности на границе полосы. В результате слияния этих мезотрещин в магистральную трещину произойдет разрыв образца по полосе деформации.

Следует отметить, что разрушению пластичных материалов, как известно, всегда предшествует локализация пластической деформации. В случае алюминиевого сплава с коррозионным пятном перед макроскопическим разрушением образца происходит цепочка процессов локализации деструктивных процессов на различных масштабных уровнях:

- 1) локализация деформационных полос коррозионным пятном;
- 2) локализация микроразрушения на границах включений вторичной фазы вследствие динамического взаимодействия с включениями активных деформационных полос. При этом важную роль играют избыточные напряжения несовместности на границе полосы;
- 3) локализация магистральной трещины на границе деформационной полосы.

Естественно, что при такой цепочке процессов локализации пластической деформации и разрушения магистральная трещина пройдет по коррозионному пятну, которое, как обнаружено является аттрактором деформационных полос.

Благодарности:

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.ф.-м.н., профессору Шибкову А.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 15-12-00035).

ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТАЛИ 08X18N10T В ПОЛНОСТЬЮ АУСТЕНИТНОМ СОСТОЯНИИ

Токарь А.А.

¹*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва*

²*НИТУ«МИСиС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, г. Москва
tokarb2005@mail.ru*

Аустенитные коррозионностойкие стали являются одним из наиболее широко используемых материалов благодаря их хорошей коррозионной стойкости и способности к формоизменению. Однако, они показывают относительно низкие предел текучести и трибологические характеристики. Целью данной работы является изучение механических и эксплуатационных свойств стали 08X18N10T в полностью аустенитном состоянии, полученной методом равноканального углового прессования (РКУП) при температурах 200 °С и 400 °С.

Рентгеноструктурный анализ показал наличие только аустенитной фазы в стали 08X18N10T после равноканального углового прессования при $T = 200\text{ °C}$ и 400 °C (6 проходов). Электронномикроскопический анализ стали 08X18N10T после РКУП при $T = 200\text{ °C}$ выявил формирование нано- и субмикроструктурной структуры с размером структурных элементов 100-200 нм и дисперсными деформационными двойниками толщиной 5-10 нм (рисунок 1а,б). О наличии преимущественно большеугловых границ, т.е. зеренной структуры, судили по наличию кольцевой электронограммы с точечными рефlekсами и полосчатому контрасту на границах.

После равноканального углового прессования при $T = 400\text{ °C}$ формируется зеренно-субзеренная структура со средним размером зерна 100 - 350 нм, с низкой плотностью дислокаций и двойниками деформации. Субзеренная структура носит частично ориентированный характер. В этих

ориентированных субграницах формируются зерна с большеугловыми границами, о чем можно судить по полосчатому контрасту.

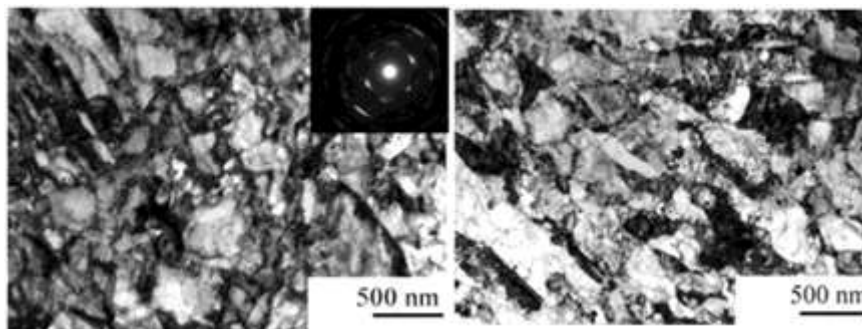


Рис. 1 – ТЭМ стали 08X18H10T после равно-канального углового прессования при $T=200^{\circ}\text{C}$ (а), и при $T=400^{\circ}\text{C}$ (б)

Интенсивная пластическая деформация аустенитной стали 08X18H10T методом РКУП значительно повышает прочностные механические характеристики ($\sigma_{0.2}$, σ_B) и в то же время приводит к некоторому снижению пластичности (рисунок 3 а). Уровень прочностных характеристик и пластичности образцов после РКУП при температурах 200 и 400 °С практически одинаков.

Усталостная прочность является важным критерием оценки стабильности структурного состояния материала и его работоспособности в условиях циклических нагрузок. На рисунке 3б приведены кривые усталости образцов из стали 08X18H10T в закаленном состоянии и после РКУП при $T = 200^{\circ}\text{C}$ и при $T = 400^{\circ}\text{C}$. Из кривых усталости, исследованных образцов видно, что предел выносливости на базе 10^7 циклов у стали после РКУП при $T = 200^{\circ}\text{C}$ выше, чем после РКУП при $T = 400^{\circ}\text{C}$ и составляет 600 МПа, против 475 МПа, т.е. увеличивается по сравнению с исходным состоянием на 275 МПа.

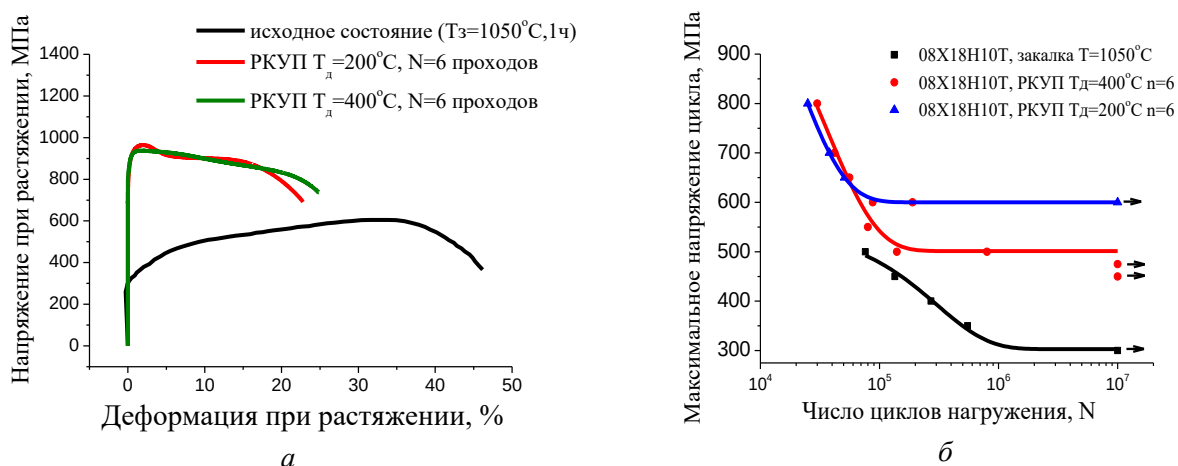


Рис. 3 Диаграммы растяжения (а) и усталостная прочность (б) стали 08X18H10T в исходном состоянии и после РКУП при $T = 200^{\circ}\text{C}$ и $T = 400^{\circ}\text{C}$ (6 проходов)

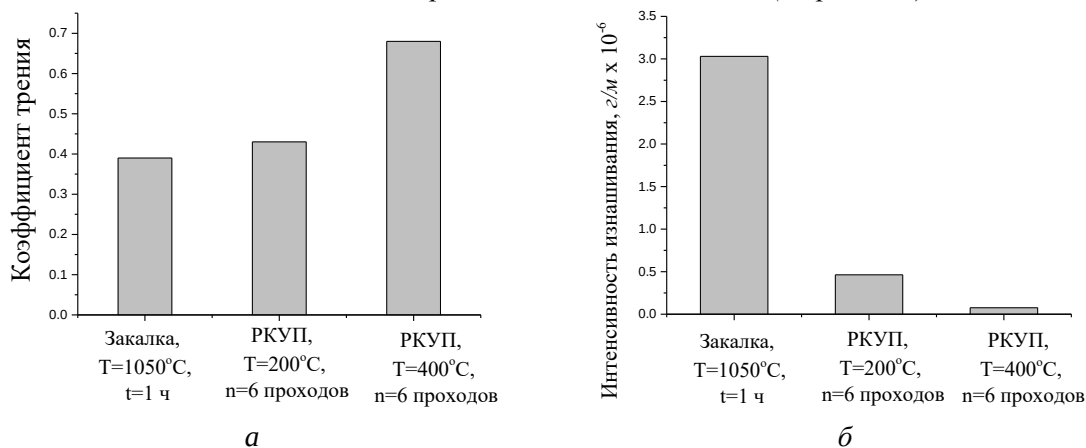


Рис. 4 Влияние режима обработки на коэффициент трения (а) на интенсивность массового изнашивания (б) стали 08X18H10T

В результате трибологических испытаний было выявлено, что интенсивная пластическая деформация стали 08X18H10T методом РКУП повышает коэффициент трения исследуемого материала в 1,1 и в 1,7 раза при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно (рисунок 4 а). При этом, интенсивность массового изнашивания после РКУП при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшается в 7 и 40 раз, соответственно по сравнению с исходным состоянием (рисунок 4 б).

Сталь 08X18H10T после РКУП при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ проявляет максимальное сопротивление трению, что изменяет механизм фрикционного воздействия, и в свою очередь влияет на уменьшение интенсивности массового износа.

Причины изменения механизма износа в стали 08X18H10T после РКУП при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ следует искать при более тщательном изучении структуры и фазового состава приповерхностных слоев образцов подвергнутых трению.

Благодарность

Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и с.н.с., к.т.н. Рыбальченко О.В. при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-08-00365), Министерства образования и науки РФ (проект №14.A12.31.0001) и Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (грант № K2-2016-062).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА CU-CR-HF ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Шаньгина Д.В.

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

Низколегированные дисперсионнотвердеющие бронзы применяются в электротехнической промышленности в областях, где требуется одновременно высокая прочность и электропроводность материала. Повысить прочность таких сплавов возможно путем холодной деформации, а также за счет выделения упрочняющих частиц в ходе старения [1,2]. В настоящей работе вместо традиционных схем деформации предложено использовать методы интенсивной пластической деформации (ИПД), которые позволяют формировать ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру в металлах и сплавах [3]. Наряду со значительным повышением механических свойств, УМЗ структура обеспечивает улучшение эксплуатационных характеристик сплавов систем Cu-Cr, Cu-Zr и Cu-Cr-Zr, таких как износостойкость [4,5], деформируемость [6] и усталостная долговечность [7, 8].

В данной работе проведено исследование структуры, механических свойств, электропроводности и усталостной долговечности УМЗ сплава Cu-Cr-Hf. Также проведена оценка стойкости электродов точечной сварки, изготовленных из исследуемого сплава.

Материалом исследования в работе был выбран сплав Cu-0,7% Cr-0,9% Hf (масс.%). Прутки сплава диаметром 10 мм и длиной 70 мм подвергались закалке в воду с температуры $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и равноканальному угловому прессованию (РКУП) при комнатной температуре в оснастке с углом пересечения каналов 90° по маршруту Вс в течение 10 проходов ($\varepsilon \sim 13$).

Таблица. Электропроводность, механические и усталостные свойства сплава Cu-Cr-Hf

Обработка	HV, МПа	%IACS	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	σ_R , МПа
Закалка	$0,98 \pm 0,04$	36 ± 1	89	272	49	185
Закалка + $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3,5 ч)	$1,23 \pm 0,05$	83 ± 3	120	306	35,5	215
РКУП	$1,79 \pm 0,05$	38 ± 1	465	571	10,4	310
РКУП + $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2,5 ч)	$2,04 \pm 0,02$	78 ± 2	496	605	11,4	375

После РКУП формируется структура со средним размером зерен/субзерен ~ 220 нм. Из таблицы видно, что РКУП приводит к значительному повышению прочности сплава. Предел текучести после РКУП увеличивается в 5 раз (до 465 МПа), а предел прочности – более, чем в два раза (до 571 МПа). После РКУП сохраняется достаточно большая пластичность (10,4%), однако уровень электропроводности в данном состоянии низкий (38%IACS). Последующее старение ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2,5 ч) приводит к дополнительному увеличению пределов прочности и текучести за счет выделения частиц Cr и Cu_5Hf , при этом относительное удлинение до разрушения практически не изменяется, а электропроводность достигает значения 78%IACS.

Результаты испытания на усталость в условиях повторного растяжения с асимметрией цикла нагружения $R = 0,1$ приведены на рисунке 1. УМЗ структура оказывает положительное влияние на предел выносливости сплава. Так, в сплаве после РКУП предел выносливости на базе 10^7 циклов увеличивается со 185 до 310 МПа по сравнению с закаленным состоянием. Последующее старение после РКУП приводит к дополнительному повышению предела долговечности до 375 МПа.

В области малых амплитуд напряжения предел выносливости сплава увеличивается с повышением предела текучести при растяжении. С другой стороны, в области высоких амплитуд напряжения старение после РКУП, приводящее к увеличению статической прочности, не оказывает влияния на усталостную долговечность сплава, что говорит о динамическом разупрочнении сплава в процессе усталостных испытаний. Подобный эффект циклического разупрочнения в ходе малоцикловых усталостных испытаний был ранее показан в УМЗ сплаве системы Cu-Cr-Zr [7]. В качестве вероятного механизма разупрочнения было предложено взаимодействие дислокаций и дисперсных частиц, в ходе которого происходит перерезание дисперсных частиц и их частичное растворение под действием циклической пластической деформации. Следует также отметить, что отношение предела выносливости к пределу прочности для сплава после РКУП и РКУП с последующим старением составляет 0,54 и 0,62, соответственно, что свидетельствует о высоком уровне сопротивления усталостному разрушению.

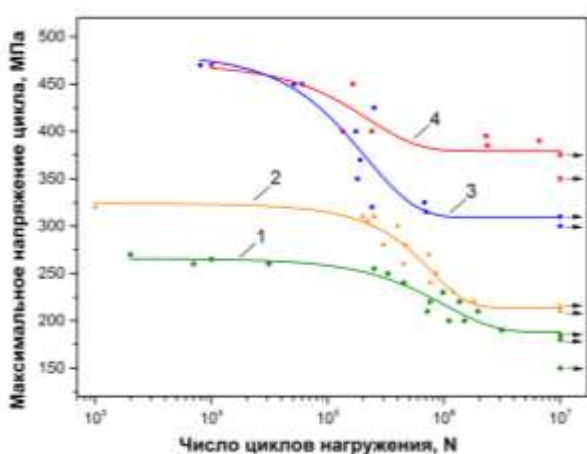


Рисунок 1 - Кривые циклической прочности сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после (1) закалки, (2) закалки и старения при 450°C (3,5 ч), (3) РКУП, (4) РКУП и старения при 450 °C (2,5 ч)

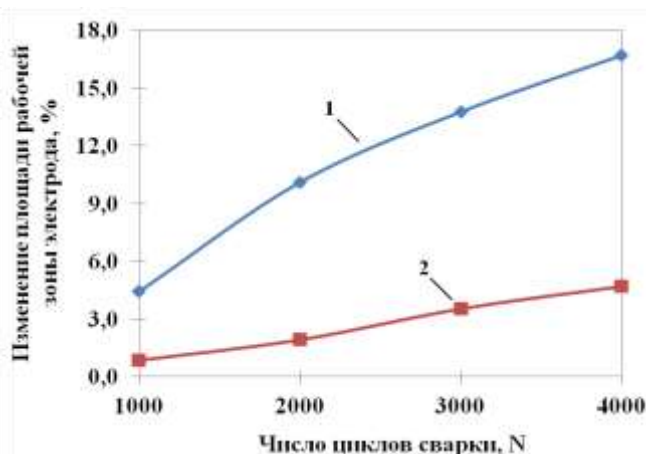


Рисунок 2 - Зависимость износа рабочей зоны электродов от числа циклов сварки для сплавов Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после (1) закалки и старения при 450°C (3,5 ч), (2) РКУП и старения при 450 °C (2,5 ч)

Из образцов исследуемого сплава в состояниях после закалки и старения при 450°C (3,5 ч), а также после РКУП и старения при 450 °C (2,5 ч) были изготовлены вставки для составного водоохлаждаемого электрода точечной сварки. Оправка электрода была выполнена из промышленной бронзы БрХ. Испытания электродов проводились на машине точечной сварки МТ1220, оснащенной контроллером контактной сварки ККС-01 в режиме короткого замыкания при усилии, создаваемом на электродах 3000 Н, длительности импульса 0,4 с и темпе сварки 38 сварок/минуту с охлаждением проточной водой. После каждого цикла электроды размыкались. Сила тока варьировалась в диапазоне 6,0-6,8 кА. Для каждого исследуемого состояния было изготовлено 2 вставки, которые работали в паре в ходе одного эксперимента. Размер рабочей зоны электрода определяли по отпечатку на цинковой пластине до испытания, после 1000, 2000, 3000 и 4000 циклов сварки.

На рисунке 2 приведена зависимость увеличения площади рабочей зоны электрода от количества циклов сварки. Степень износа рабочей поверхности электродов повышается с увеличением количества циклов сварки, однако в крупнозернистом сплаве износ протекает более интенсивно, чем в ультрамелкозернистом. Так, после 1000 и 4000 циклов сварки электрод, изготовленный из УМЗ сплава показывает повышение стойкости в 5 и 3,5 раза, соответственно, по сравнению с крупнозернистым аналогом.

Таким образом, показано, что применение обработки, включающей предварительную закалку, РКУП и старение приводит к повышению комплекса механических и эксплуатационных свойств УМЗ сплава Cu-Cr-Hf.

Благодарность

Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и ведущего научного сотрудника, к.т.н. Бочвар Н.Р. при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №14.A12.31.0001) и Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (проект №K2-2016-062).

Список литературы:

- [1] N. Bochvar, Cr-Cu-Zr (Chromium-Copper-Zirconium), in G. Effenberg, S. Ilyenko (Eds.), Non-Ferrous Metal Systems. Part 2, Springer, Berlin Heidelberg, V 11C2, 2007, pp. 228-242.
- [2] C. Watanabe, R. Monzen, K. Tazaki. J. Mater. Sci. 43 (2008) 813-819.
- [3] R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications, Wiley, Hoboken, 2014.
- [4] G. Purcek, H. Yanar, O. Saray, I. Karaman, H.J. Maier. Wear 311 (2014) 149-158.
- [5] J. Li, J. Wongsan-Ngam, J. Xu, D. Shan, B. Guo, T.G. Langdon. Wear 326-327 (2015) 10-19
- [6] O. Saray. Mater. Sci. Eng. A 656 (2016) 120–129.
- [7] A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa, V.I. Kopylov. Acta Mater. 50 (2002) 1639-1651.
- [8] Q.J. Wang, C.Z. Xu, M.S. Zheng, J.W. Zhu, Z.Z. Du. Mater. Sci. Eng. A 496 (2008) 434-438.

Секция 10

**«Перспективные полимерные
материалы и композиты на их основе»**

ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Варфоломеев М. С.^{1,2}

¹Россия, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),

²ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии

элементоорганических соединений»,

e-mail: varfolom2a@rambler.ru

Керамообразующие элементоорганические олигомеры (полимеры) являются перспективными прекурсорами для получения высокотемпературных керамических материалов и керамокомпозитов нового поколения. Они позволяют применить принципиально иную «полимерную технологию» получения керамики путем пиролиза керамообразующих элементоорганических поли(олиго)меров.

Достоинствами прекурсоров на основе керамообразующих поли(олиго)меров являются: отсутствие неконтролируемых примесей, достижение высокой совместимости компонентов в керамике, возможность моделирования микро- и макроструктуры керамики на стадии синтеза керамообразующего поли(олиго)мера, возможность получения нанокерамических изделий сложной геометрии без применения чрезмерно высоких температур и давлений.

В ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» разработаны эффективные методы получения компонентов высокотермостойкой керамики и керамокомпозитов оксидного состава (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$): связующие, пропиточные композиции, керамические нанопорошки на основе керамообразующих элементооксидных олигомеров (органоалюмоксидов, органоиттрийоксидов, органомагнийоксидов) [1-3].

Керамические материалы на основе оксида алюминия весьма востребованы в металлургической промышленности, особенно при плавке и литье химически активных металлов и сплавов. Широкое применение алюмооксидной керамики определяется ее повышенными механическими свойствами, огнеупорностью, устойчивости к расплавам химически активных металлов и сплавов, химической инертности в окислительной и других коррозионных средах выше 1700 °С, что позволяет использовать ее в качестве высокотемпературного и химически стойкого материала.

Как правило, изготовление керамических изделий включает следующие основные технологические операции: выбор и подготовка исходных материалов, приготовление керамической массы, способ и режимы формования изделий, определение температуры спекания. Важными характеристиками при их изготовлении являются однородность структуры, размер зерна огнеупора, пористость керамики и отсутствие трещин, термомеханическая устойчивость, долговременная работоспособность в течение многократных теплосмен, огнеупорность и химическая стойкость при рабочих температурах.

Целью данной работы является исследование и разработка составов, определение оптимального соотношения керамической массы (огнеупорного наполнителя и связующего), позволяющие сформировать порошковые компакты с максимальной плотностью и изготовление на их основе высокотермостойких алюмооксидных керамических изделий для металлургической отрасли.

Для получения высококачественных керамических материалов были проведены исследования состава, выбор огнеупорного наполнителя, связующего (матрицы) и их соотношения. В качестве структурообразующей матрицы опытной керамики использовали элементооксидные олигомеры (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$), а в роли наполнителя – смесь порошков электрокорунда. При выборе исходных материалов учитывали родственную природу матрицы и огнеупорного наполнителя.

В процессе формования керамического изделия электроплавленный корунд выполняет роль огнеупорной основы, тогда как связующее придает изделию необходимую прочность и пористость при спекании и во многом определяет эксплуатационные характеристики изделия.

Известно, что пористость керамики регулируется путем введения наполнителя различного фракционного состава (грубозернистого и мелкозернистого наполнителя). Компактирование керамической массы является одной из главных технологических операций, обеспечивающей получение плотной керамики с высокими механическими свойствами. Однако следует учесть, что в очень плотной структуре керамических изделий распространение микротрещин увеличивается, а наличие пористой структуры приводит к снижению механической прочности керамики. Процесс развития микротрещин может быть предотвращен увеличением размера пор, например, путем увеличения размера зерна огнеупорной основы или в процессе выгорания органического связующего.

В качестве опытных изделий были изготовлены керамические плавильные тигли различного химического состава ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$). Тигли изготавливали методом полусухого прессования керамической массы на гидравлическом прессе.

Растворы элементоксановых поли(олиго)меров, используемые в качестве связующих материалов, придают керамической массе в процессе формирования определенную пластичность и свойства формуемости, в процессе обжига которых формируются алюмооксидные структуры, модифицированные тугоплавкими соединениями.

Установлено, что использование в составе керамической массы крупнозернистого наполнителя электрокорунда размером 0,2-0,25 мм в количестве 65-70% и мелкодисперсной смеси (0,04-0,05), (0,03-0,04), (0,005-0,01) мм в количестве 30-35%, а в качестве матрицы элементоксановых олигомеров в количестве 4-6% (сверх 100%), получают высококачественные керамические изделия с необходимым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств.

Расчетную навеску пресс-порошка насыпали в металлическую цилиндрическую пресс-форму и с помощью гидравлического пресса ПГР400 создавали усилие ~270 бар (10 Тс), выдерживали при этом давлении в течение 5-7 минут, после чего сбрасывали давление и выталкивали из пресс-формы сформировавшийся экспериментальный образец тигля.

Спекание керамического материала осуществляли в электрической печи при температуре 1500°C (набор температуры 5°C/мин., выдержка в течение 2 часов).

В результате, были получены монооксидные мелкозернистые керамические тигли с повышенными прочностными характеристиками, состоящие полностью из одной фазы корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также изделия смешанного состава (корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и алюмоиттриевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и алюмомагниева шпинель MgAl_2O_4).

Изготовленные керамические тигли обладают повышенной термостойкостью и устойчивостью к циклическим теплосменам и могут быть использованы для плавки и литья химически активных высокожаропрочных сплавов.

Автор выражает особую благодарность в выполнении настоящей работы в.н.с., д.х.н. Щербаковой Г.И. и д.т.н., проф. Моисееву В.С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-03-00331А «Волокнообразующие элементоксановые олигомеры на основе хелатированных алкоксиалюмоксанов».

Литература

1.Патент РФ 2276155, 2006. Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Стороженко П.А., Ефимов Н.К., Флорина Е.К., Шемаев Б.И., Муркина А.С. Способ получения полиалкоксиалюмоксанов, бескремнеземное связующее на их основе

2.Патент РФ 2451687, 2012. Способ получения иттрийсодержащих органоалюмоксанов, связующие и пропиточные композиции на их основе / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Н.Б. Кутинова, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, Н.С. Кривцова.

3.Патент РФ 2615147, 2017. Способ получения органомагнийоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе / Щербакова Г.И., Кривцова Н.С., Кутинова Н.Б., Апухтина Т.Л., Варфоломеев М.С., Стороженко П.А.

СИНТЕЗ ОБЪЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ШИРОКОЗОННЫХ МЕТАЛЛОКСИДОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Абрашова Е.В.

Россия, Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ»,
katabr@mail.ru

Объемные материалы, полученные методом золь-гель, могут быть использованы в качестве пористых экранирующих стекол, экранов в монолитном исполнении. При этом могут быть получены образцы любой сложной формы в зависимости от формы емкости для синтеза. В виде крошки или порошка такие материалы используются как сорбенты и контейнеры для хранения и транспортировки различных веществ, в т.ч. и для целей медицины. С этим направлением связывают развитие методов получения новых медицинских препаратов пролонгированного действия[1].

Основным преимуществом процесса золь-гель перед другими способами получения пористого стекла и других пористых оксидов сложного состава являются низкотемпературность процесса, а также простота технологии и возможность массового изготовления таких материалов.

Основными требованиями к объемным материалам, полученным методом золь-гель, являются прозрачность или непрозрачность за счет пористости для излучения определенной длины волны (видимый диапазон, ИК излучение, радиоволны и т.п.) в случае монолитного исполнения. Большая площадь поверхности, контролируемый размер пор в случае крошки или порошка.

Для получения объемных образцов необходимо протекание реакций поликонденсации с образованием пространственной протяженной структуры. В работе в качестве каркасообразующего вещества использовался ТЭОС. Таким образом, основу структуры составлял полимерный диоксид кремния. Для этого необходимо было создать условия, при которых энергетически выгодно образование большого количества «кислородных мостиков». Такие условия возникают при поддержании высокого уровня кислотности золя. В работе были синтезированы образцы составом 50% ТЭОС и 50% водного раствора солей металлов Zn и Sn в соотношении 1:1 по молю и концентрации 1:100 моль функционального вещества по отношению к растворителю. В качестве источников оксидов металлов использовались соли $ZnCl_2$ и $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, в качестве катализатора для создания кислой среды при формировании монолитных объемных образцов были выбраны либо соляная, либо уксусная кислота. Более подробно условия синтеза образцов описаны в [2]. Процесс полимеризации протекал в закрытой емкости при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2-3- суток.

В результате эксперимента были получены однородные каучукоподобные монолитные образцы (влажный гель), принимающие форму контейнера для синтеза и обладающие опалесценцией (Рис.1).



Рис 1. Пример опалесценции в объемном материале на стадии формирования влажного геля.

После формирования влажного геля была проведена операция низкотемпературной сушки на воздухе. При использовании в качестве катализатора соляной кислоты в процессе сушки наблюдалось растрескивание образцов вследствие быстрого испарения растворителя и высокого градиента напряжения поверхностных и внутренних слоев. В результате был получен материал в форме крошки с высокой площадью поверхности порядка $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

В случае использования уксусной кислоты испарение растворителя проходило без растрескивания. Основным недостатком такого процесса формирования монолитных стеклообразных образцов является высокая порядка 7-10 кратная степень усадки материала.

Таким образом, наблюдения показали, что наиболее стабильный объемный материал можно получить, используя в качестве катализатора уксусную кислоту. Значит, можно сделать вывод, что в случае использования других кислот, полимеризация в материале не прошла полностью, а ветви блокировались кислотным остатком или радикалом. Также можно отметить, что в случае требований получения материала в виде крошки, возможно использования в качестве катализатора соляной кислоты.

Площадь поверхности объемного пористого материала, полученного методом золь-гель, была исследована методом тепловой десорбции с использованием модели Бранауэра-Эммета-Тейлора. измерения производились с помощью «Прибора для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов серии «СОРБИ» модификации СОРБИ- MS», ЗАО «МЕТА», Новосибирск.

Полученный объемный образец был механически измельчен до состояния порошка. Площадь поверхности такого образца составила порядка $381,7 \text{ м}^2/\text{г}$, что в 3 - 22 раза больше, чем площадь поверхности исследованных порошковых материалов[3.4]

Таким образом, в работе золь-гель методом были получены объемные пористые полимерные структуры, обладающие опалесценцией и имеющие площадь поверхности порядка $300 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$.

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору СПбГЭТУ «ЛЭТИ» Мошникову Вячеславу Алексеевичу.

Литература

1. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине /под общ. ред. акад. РАН В. Я. Шевченко, акад. РАН, О. И. Киселева, В. Н. Соколова/ СПб.: Химиздат, 2015. 368с.)

2.Абрашова Е.В., Золь-гель синтез и анализ нанопористых фрактальных композиций на основе системы ZnO-SnO₂-SiO₂ для газочувствительных элементов./ Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина). Санкт-Петербург, 2016

3.Абрашова Е.В., Изменение морфологических и структурных свойств тонких пленок на основе системы SnO₂-SiO₂, полученных золь-гель-методом при модификации их оксидом цинка / Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. 2014. № 4. С. 3-8.

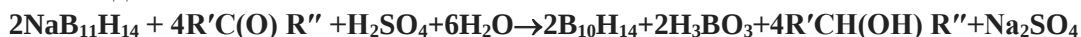
4.Abrashova E.V., Moshnikov V.A., Maraeva E.V., Kononova I.E., Vorob'ev D.M., Synthesis and study of transparent multicomponent metal oxide for use in multisensor system / Journal of Physics: Conference Series. 2016. T. 735. № 1. С. 012008.

ОКИСЛЕНИЕ УНДЕКАБОРАТОВ КАК НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Белов П.П.

*Россия, Государственный НИИ Химии и Технологии Элементоорганических Соединений,
ppbeloff@mail.ru*

Химия соединений бора – одно из ведущих направлений современной химической науки и промышленности. Необычайно разнообразная пространственная и химическая структура производных гидридов бора, карборанов и металлкарборанов не только предопределила их уникальные свойства, но и позволила применять в медицине в качестве фармакофоров[1], в каталитической химии [2], в качестве лигандов – в металлоорганической химии, а также для получения люминесцентных материалов, полимеров[3,4], наноматериалов и жидких кристаллов, что дало мощный толчок развитию химической технологии по получению исходного сырья. Этим исходным сырьём был и остаётся декаборан(14) – B₁₀H₁₄, потребность в котором с каждым годом только растёт. Этот неоспоримый факт поставил перед нами задачу разработки нового эффективного метода синтеза декаборана(14). Используя отечественные и зарубежные наработки [5,6], мы пришли к выводу, что наиболее оптимальным и безопасным способом получения декаборана является его двухстадийный синтез, первая стадия которого направлена на получение соли ундекабората[7] из боргидридов щелочных металлов и галлоидных алкилов, вторая – на окисление этой соли различными окислителями. Описанные в литературе способы либо трудоёмки в своём исполнении, что повышает себестоимость продукта, либо малоэффективны и экологически небезопасны [8]. Это явилось причиной поиска нового способа окисления соли ундекабората. Решением данной проблемы стало применение в качестве окислителей органических карбонильных соединений-альдегидов и кетонов. Следует отметить, что до этого момента данная необычная реакция была неизвестна и в отличие от общепринятых методов окисления NaB₁₁H₁₄[6,8] позволяет получать декаборан(14) с высоким выходом.



где R' = H, CH₃, C₂H₅, C₆H₅

R'' = H, CH₃, C₂H₅, C₆H₅, CH₂COCH₃

Развивая выбранное направление, была разработана оптимальная методика проведения реакции окисления ундекабората натрия кетонами до декаборана. Данное изобретение запатентовано и внедрено в производство на базе АО «ГНИИХТЭОС» [9].

Особую благодарность выражаю научному руководителю член-корр. РАН, д.х.н., проф. Стороженко П.А. и консультантам Волошиной Н.С., Дугину С.Н.

Литература

1. John F. Valliant, Katharina J. Guenther, Arienne S. King, Pierre Morel, Paul Schaffer, Oyebola O. Sogbein, Karin A. Stephenson. The medicinal chemistry of carboranes, Coord. Chem. Rev., 232, 2002, 173-230.

2. Диссертация Тютюнова А.А. «Карборансодержащие лиганды для металлокомплексного катализа: синтез применение», 2008 год.
3. K. Forsthoefel, L. G. sneddon, Precursor routes to Group 4 metal borides, and metal oride/carbide and metal boride/nitride composites, Journal of materials science, 39, 2004, 6043 – 6049.
4. Dietmar Seyferth and William S. Rees Jr. Preparation, characterization, and pyrolysis of $[-B_{10}H_{12}.cntdot.diamine]-n$ polymers: a new route to boron nitride, Chem. Mater., 1991, 3 (6), pp 1106–1116.
5. Братцев В.А., Шебашова Н.М., Волошина Н.С., Печерский М.В., Гуркова Э.Л., Стороженко П.А., Способ получения декаборана., Патент РФ. RU2346890, 2009.
6. Dunks et al. Process for the Synthesis of Decaborane(14). Патент США. US4115521, 1978.
7. Oleg Volkov, Peter Paetzold. The chemistry of the undecaborates, J. Organomet. Chem., 680, 2003, 301- 311.
8. Gary B. Dunks, Kathryn Barker, Eddie Hedaya, Catherine Hefner, Kathy Palmer-Ordenez, Peter Remes. Simplified Synthesis of $B_{10}H_{14}$ from $NaBH_4$ via $B_{11}H_{14}^-$ Ion., Inorg. Chem., 1981, 20, 1692-1697.
9. Стороженко П.А., Волошина Н.С., Белов П.П., Шебашова Н.М., Гуркова Э.Л. Способ получения декаборана. Патент РФ. RU2610773, 2017.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕДИ И МАРГАНЦА

Березов А.В.

Россия, Владикавказский Институт управления, Владикавказ, BerArtVlad@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследования структурных особенностей тонких пленок фталоцианинов металлов (МРС) с использованием методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС очень чувствительны к природе химических связей – как в органических молекулах и полимерных материалах, так и в неорганических кристаллических решетках и кластерах [1]. В спектрах КРС содержится также информация и об ориентации заместителей в бензольном кольце и деформации макроцикла (Рс), связанная с межмолекулярным взаимодействием.

В качестве образцов использовались тонкие пленки фталоцианинов меди и марганца, осажденных на металлические подложки из растворов органических растворителей. Измерение ФЛ и спектров КРС производились с латеральным разрешением 0.5 мкм на приборе ИНТЕГРА-Спектра фирмы НТ МДТ. Более подробное описание методики измерений и приготовления образцов приведено в работе [2]. Для возбуждения ФЛ использовался пикосекундный лазер с длиной волны $\lambda = 405$ нм, а возбуждение спектров КРС осуществлялось излучением лазера непрерывного действия с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм.

Обнаружено, что активность фотолюминесценции зависит как от толщины, так и от рельефа поверхности пленок. Последнее определяется параметрами раствора, состоянием поверхности подложки и условиями процесса осаждения.

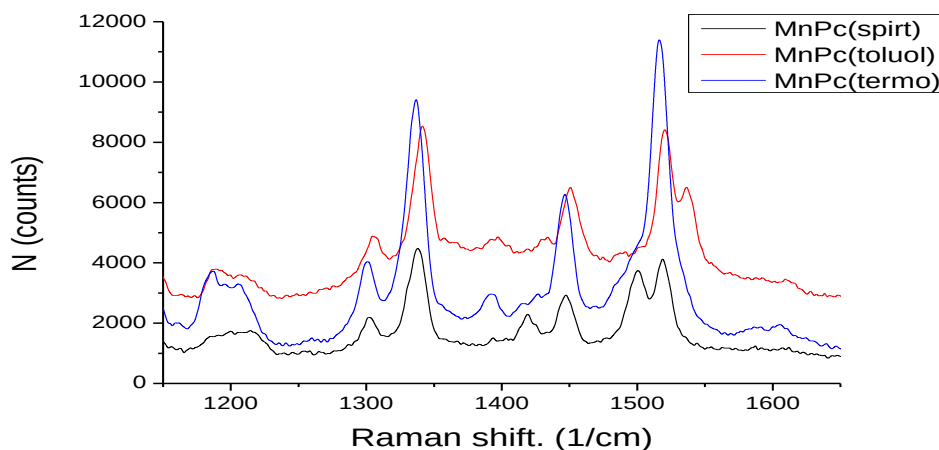


Рисунок 2. Участок спектров КРС пленок фталоцианина марганца осажденных из раствора в этаноле (1), толуоле (2) и термическим напылением в вакууме из ячейки Кнудсена

Сопоставление спектров КРС пленок MnPc показало, что в образцах, осажденных из растворов различных органических растворителей, имеются особенности, не выявленные на термически полученных пленках. В частности, при использовании в качестве растворителя толуол, у линии 1530 см⁻¹ появляется спутник справа (кривая 2, Рис.1), а в этаноле слева (кривая 1, Рис.1).

Автор выражает благодарность за помощь в постановке задачи и обсуждении результатов научному руководителю Туриеву Анатолию Майрановичу.

Список литературы:

1, М.М.Сушинский, Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, - М.: Наука, 1969, - 576.

2, Березов А.В., Каркусова О.Д., Туриев А.М.. Фотолюминесценция пленок фталоцианинов металлов осажденных из растворов различных растворителей // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IX Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2017. — 523 С. 225-228.

МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ Fe И Co И ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА

Васильев А.А.

¹Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
raver.vasiljev@mail.ru

²Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Одним из важных критериев для достижения высокой каталитической активности в области гетерогенного катализа является дисперсность и равномерное распределение активных центров катализатора. Вследствие этого в настоящее время повышен интерес исследователей к разработкам новых полимерных композиционных материалов, содержащих металлические наноразмерные частицы. Известно, что ИК-пирилизированные полимерные материалы с иммобилизованными в них наноразмерными частицами металлов, проявляют высокую каталитическую активность в синтезе Фишера-Тропша. Изучение особенностей формирования, структурных характеристик и функциональных свойств наносистем в зависимости от условий получения является важной задачей, решение которой открывает возможности управления структурой и, как следствие, их свойствами.

В последнее время большое внимание привлекает полисахарид хитозан (ХТ), представляющий собой частично дезацетилированное производное полимера природного происхождения хитина [2, 3]. Полисахарид хитин достаточно хорошо распространен в природе и относится к возобновляемым сырьевым ресурсам [4]. В связи с этим хитозан является коммерчески доступным аминополимером и представляет прекрасным комплексообразователем за счет сильных донорных свойств как амино-, так и гидроксильных групп. Благодаря хорошим стабилизирующим и восстановительным для металлических наночастиц свойствам хитозан может использоваться для получения наноконпозиционных материалов [3, 5].

Целью данной работы являлось изучение структурных превращений хитозана под действием ИК-излучения, а также получение и исследование фазообразования, морфологии и дисперсности металл-углеродных наноконпозиций, синтезированных на основе ИК-пирилизированного хитозана.

Объектом исследования являлся хитозан (500 кДа) производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия), полученный щелочным дезацетилизацией крабового хитина (степень дезацетилирования ~ 80 %). Пирилиз исходного хитозана проводили в ИК-камере установки импульсного фотонного отжига в диапазоне температур 150 – 800 °С [6]. Время выдержки при каждой температуре составляло 2 мин.

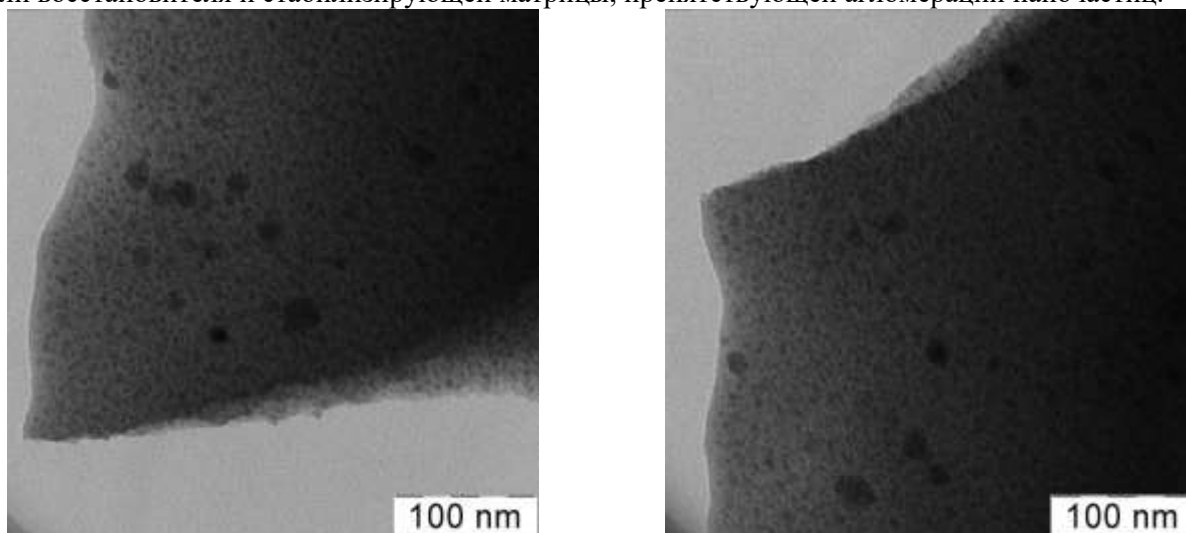
Металл-углеродные наноконпозиции синтезировали в условиях ИК-пирилиза прекурсора на основе совместного раствора хитозана, гидронитрата железа (Fe(NO₃)₃·9H₂O) и гидронитрата кобальта (Co(NO₃)₂·6H₂O) в 2 %-ном растворе уксусной кислоты при 4 температурах (300, 400, 500, 600 °С). Концентрация металлов составляла 20 % масс. от полимера.

Фазовый состав и структурные характеристики исследовались при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» на Сг-К α излучении с фокусировкой по Бреггу-Брентано.

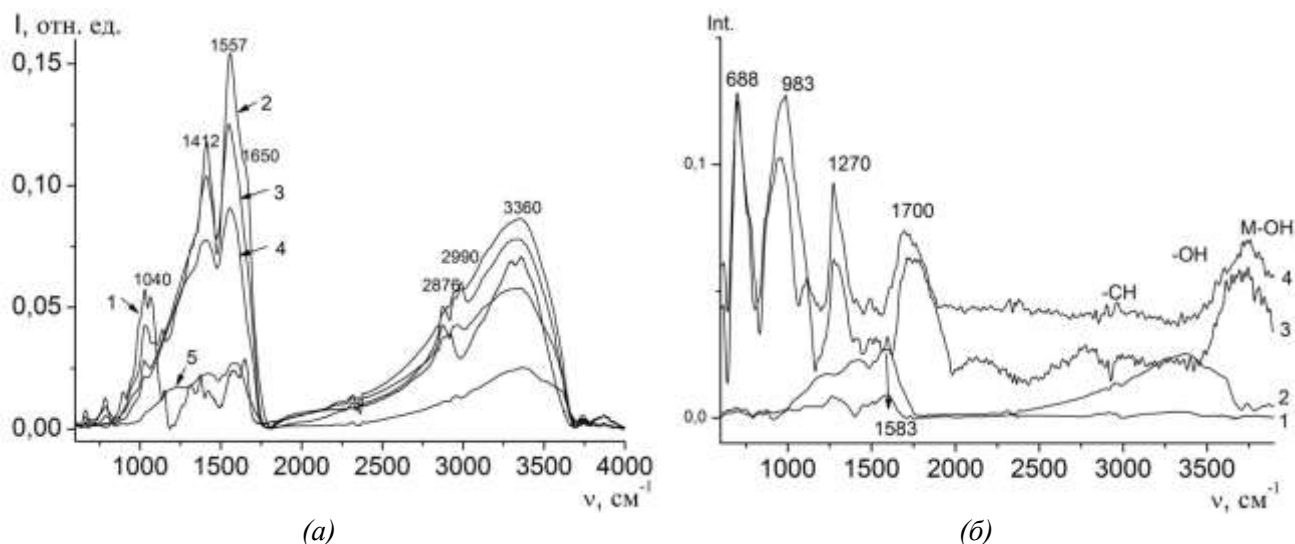
Морфология металлических наночастиц исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB (Рисунок 1).

ИК-спектры регистрировались в режиме отражения на ИК микроскопе HYPERION-2000, сопряженном с ИК-фурье-спектрометром IFS-66v/s Bruker (кристалл – Ge, 150 скан., разрешение 3 см^{-1} , область регистрации $600 - 4000\text{ см}^{-1}$) (Рисунок 2).

Результаты исследования показали, что термообработка под действием ИК-излучения хитозана приводит к формированию сопряженных связей $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ при относительно низких температурах ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$), количество которых уменьшается при нагреве выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК-пиролиз полимера в присутствии солей металлов приводит к формированию восстановленных металлических наночастиц размером $2 - 50\text{ нм}$, равномерно распределенных в углеродной матрице. Также на рентгенограммах фиксировался пик отражения, соответствующий графиту, что свидетельствует об углеродной графитоподобной матрице. Таким образом, показано, что хитозан эффективно выступает в роли восстановителя и стабилизирующей матрицы, препятствующей агломерации наночастиц.



(а) (б)
Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии системы ИК-ХТ/Fe $500\text{ }^{\circ}\text{C}$



(а) (б)
Рис. 2. (а) ИК-спектры исходного хитозана (1) и пиролизированных образцов: ИК-ХТ/Fe $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2); ИК-ХТ/Fe $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3); ИК-ХТ/Fe $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4); ИК-ХТ/Fe $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5); (б) ИК-спектры образцов: ИК-ХТ/Со $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1); ИК-ХТ/Fe $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2); ИК-ХТ/Со $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3); ИК-ХТ/Fe $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4)

Автор выражает благодарность научному консультанту – г.н.с. Бондаренко Г.Н.

Литература:

1. Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А. // Химия твердого топлива. 2014. №2. С. 32.
2. Кузина Л.Г., Мурзагильдина А.С., Чернова В.В. и др. Влияние степени протонирования хитозана на некоторые его свойства. // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. № 2. С. 902 – 905.

3. Саломатина Е.В., Смирнова Л.А., Мочалова А.Е. и др. Влияние природы полимера-стабилизатора на размерные характеристики наночастиц золота. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2 – 1. С. 107 – 112.

4. Кучина Ю.А., Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю. и др. Термическое разложение природных полисахаридов: хитина и хитозана. // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2015. Т. 18. № 1. С. 94 – 99.

5. Мехаев А.В., Пестов А.В., Молочников Л.С. и др. Строение и характеристики кобальтсодержащих гибридных систем хитозана – катализаторов окисления олефинов // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 7. С. 1261 – 1267.

6. Запорожкова И.В., Кожитов Л.В., Аникеев Н.А. и др. Металлоуглеродные нанокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила. // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17. № 2. С. 134 – 142.

БИОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ

Григорьева Е. А.

*Россия, ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН
raraavis171009@rambler.ru*

Полиолефины широко используются для производства товаров народного потребления и упаковочных материалов. Высокие показатели их химических и физико-механических свойств, с одной стороны, обеспечивают надёжность в эксплуатации и долговечность, с другой стороны, создают проблему засорения окружающей среды не разлагаемыми отходами. Приоритетным направлением с точки зрения экологической и экономической концепций является придание способности к биоразложению синтетическим материалам. В настоящее время всё более широкое распространение получают полимерные материалы, так называемые биокompозиты, для изготовления которых используются синтетический полимер и компонент, способный разрушаться под воздействием факторов окружающей среды, ассимилироваться микроорганизмами. В данной работе рассматриваются газонаполненные материалы из композиций полиэтилена низкой плотности (ПЭ) и природных компонентов, исследуются свойства полученных композиционных материалов.

На первом этапе получения газонаполненного композиционного материала осуществлялось смешивание полиэтилена в расплавленном состоянии, газообразующего агента и природного наполнителя. В качестве газообразующего агента использовался азодикарбонамид марки «гидроцерол» в количестве 5% либо 15% от общей массы навески (100%). В качестве природного компонента древесная мука различных фракций и кукурузный крахмал в количестве 15% от общей массы навески.

При нагревании композиции до 160°C в расплаве полиэтилена гидроцерол необратимо разлагался с образованием пузырьков газа, вспенивая полимер. Формировалась неоднородная структура будущего материала. В структуре присутствовали: пузырьки газа как правильной сферической, так и искажённой формы, в виде изолированных ячеек, взаимопроникающих и сообщающихся пор, а также частицы древесной муки и крахмала.

Биологическое разложение пластин материалов оценивалось с помощью метода определения водопоглощения и гравиметрического метода по уменьшению массы образцов при нахождении в почве. Для сопоставительных оценок использовались пластины монолитного полиэтилена, полученные в отсутствие газообразующего агента и природного компонента. На рисунке 1 показаны кинетические кривые водопоглощения некоторых композиций, которые позволяют определить характер протекания процесса до установления равновесной концентрации воды в системе.

При попадании в водную среду происходит увеличение массы образцов, что связано с набуханием поверхностных слоёв материалов за счёт открытых пор. По системе сообщающихся и взаимопроникающих пор влага поступает в толщу материала. Гигроскопичные частицы крахмала и древесной муки тоже впитывают влагу. Затем достигается равновесная концентрация влаги в материале, масса перестаёт меняться. Может происходить уменьшение массы за счёт вымывания частиц наполнителя из толщи материала, что повышает пористость, способствует более активному проникновению воды.

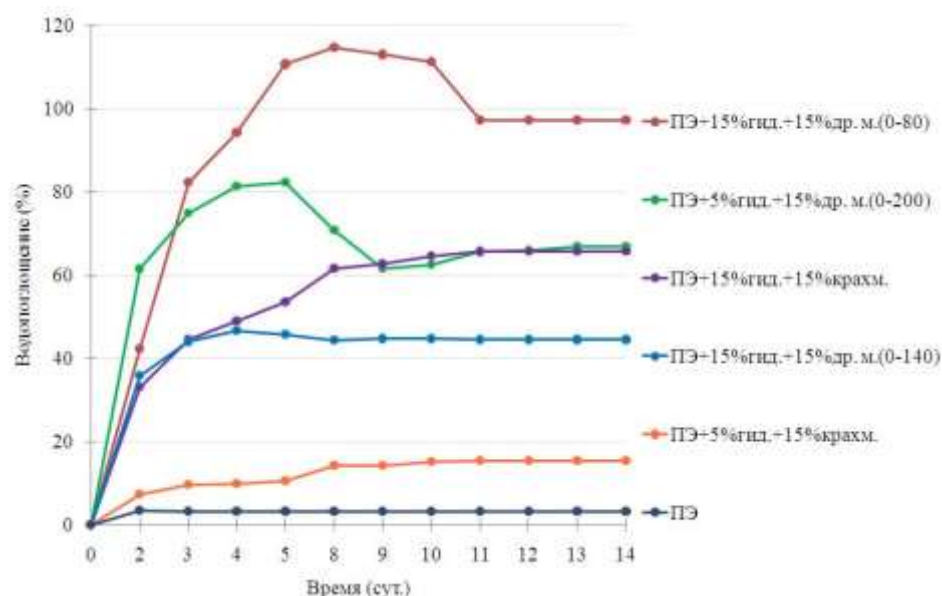


Рисунок 1 – Изменение массы образцов материалов в водной среде

При попадании на свалки отслужившие материалы подвергаются воздействию микроорганизмов и механических воздействий. Деструкцию композиционных материалов в условиях окружающей среды моделировали путём размещения образцов в почве, приготовленной для микробиологических испытаний по стандарту. Ход разрушения контролировали по уменьшению массы образцов. На рисунке 2 показаны результаты определения потери массы образцов за 40 мес. нахождения в почве.

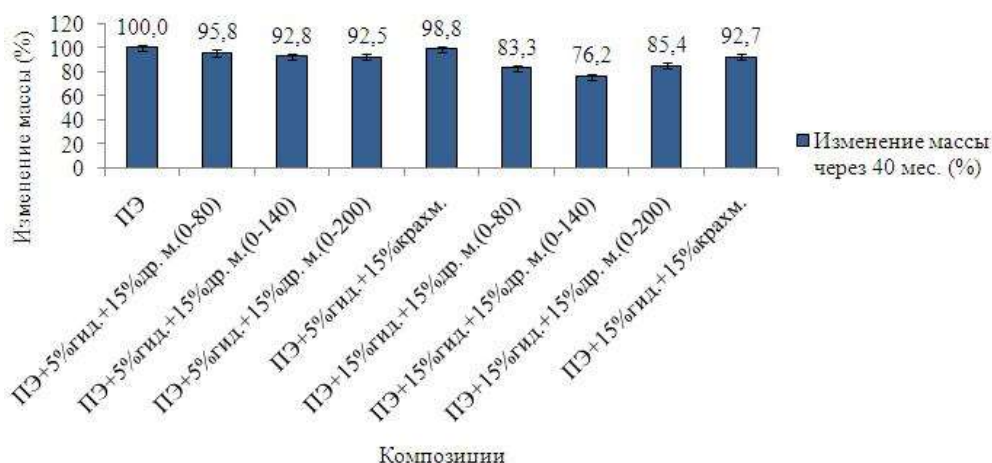


Рисунок 2 – Изменение массы образцов материалов при нахождении в почве

Исследуемые композиционные материалы проявляют способность разлагаться в условиях окружающей среды за счёт присутствия в структуре пор и частиц природного компонента. Большой вклад в способность к биоразложению вносит добавка древесной муки.

Выражение благодарности

Выражаю благодарность в проведении исследования сотрудниками лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН д. х. н. проф. Попову А. А, к. т. н. Ольхову А. А., к. х. н. Колесниковой Н. Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ

Данзанова Е.В.

Россия, ФГБУН ИПНГ СО РАН, dhv4071@mail.ru

В Институте проблем нефти и газа разработаны способы сварки нагретым инструментом встык полиэтиленовых труб для газопроводов, позволяющие проводить сварочные работы при температурах окружающего воздуха ниже минус 15 °С без использования временных отопляемых конструкций [1]. Суть разработанных способов сварки заключается в использовании предварительного подогрева до температуры размягчения полиэтилена отдельным инструментом свариваемых труб и охлаждением сварного соединения в теплоизоляционной камере. Многочисленные испытания сварных соединений показали, что сварные соединения, полученные при низких температурах по своим характеристикам находятся на одном уровне со сварными соединениями полиэтиленовых труб, полученных при допустимых температурах окружающего воздуха [2].

Целью данной работы является исследование надмолекулярной структуры в различных зонах сварных соединений полиэтиленовых труб методом световой микроскопии.

Были исследованы сварные стыковые соединения, полученные при стандартном режиме, с нарушением технологии и разработанным способом сварки с предварительным подогревом полиэтиленовых труб. В качестве основных характеристических сварных зон были выбраны три области сварного соединения: область линии сплавления, граница области сплавления и область на удалении 5 мм от линии сплавления (рис. 1).

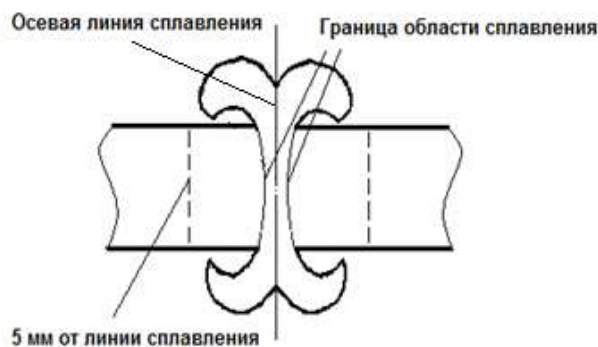


Рис.1 Схематическое расположение исследуемых участков сварного стыкового соединения ПЭ труб методом световой микроскопии

Для исследований надмолекулярной структуры различных зон сварных стыковых соединений, полученных по различным технологическим режимам использовался универсальный оптический микроскоп Альтами ПОЛАР 312. Поверхность образцов для микроскопических исследований готовили методом травления. Травление проводили в парах кипящего толуола в течение 3 мин. Поверхности травления изучали при $\times 1000$ увеличении. Исследование осевой линии сплавления показало, что надмолекулярная структура швов, изготовленных с использованием предварительного подогрева, наиболее идентична структуре на данном участке сварного шва, изготовленного с использованием стандартного режима сварки. При этом размеры сферолитов варьируются в пределах 5-15 мкм (Рис. 2 а, в). Также можно отметить, что сферолиты немного деформированы. Вероятно, это вызвано усадкой материала шва, связанной с тем, что концы свариваемых труб жестко фиксированы, вследствие чего происходит вытягивание материала шва вдоль оси, а значит и сферолитов, особенно тех которые расположены на линии сплавления, причем, видимо, сферолиты, расположенные на середине стенки трубы будут деформированы сильнее. Надмолекулярная структура на данном же участке сварных соединений, полученных с нарушением режима, характеризуется мелкими сферолитами (размеры от 2 до 8 мкм) с трудно различимыми границами раздела. Данные размеры можно объяснить чрезмерно высоким темпом охлаждения. По фотографиям микроструктуры (Рис. 2, б) видно, что вид и размеры надмолекулярных образований не вполне соответствуют надмолекулярным образованиям в осевой линии сплавления сварного соединения, полученного при стандартной сварке.

Микроструктура границы области сплавления сварных соединений, полученных стандартной сваркой и сваркой при низких температурах с предварительным подогревом (рис. 2, г, е) также

схожи, размеры надмолекулярных образований варьируются от 5 до 10 мкм. В общем, картина различий в микроструктуре сварных соединений схожа с картиной на осевой линии сплавления.

Структура поверхности областей на удалении 5 мм от осевой линии сплавления, полученных при различных режимах более упорядочена. Микроскопические исследования показали, что режим сварки оказывает существенное влияние на размеры и форму надмолекулярных образований ПЭ. Однако, использование предварительного подогрева позволяет получить сварное соединение с размерами сферолитных образований схожими во всех трех исследованных участках со структурой сварных соединений, полученных при стандартной сварке.

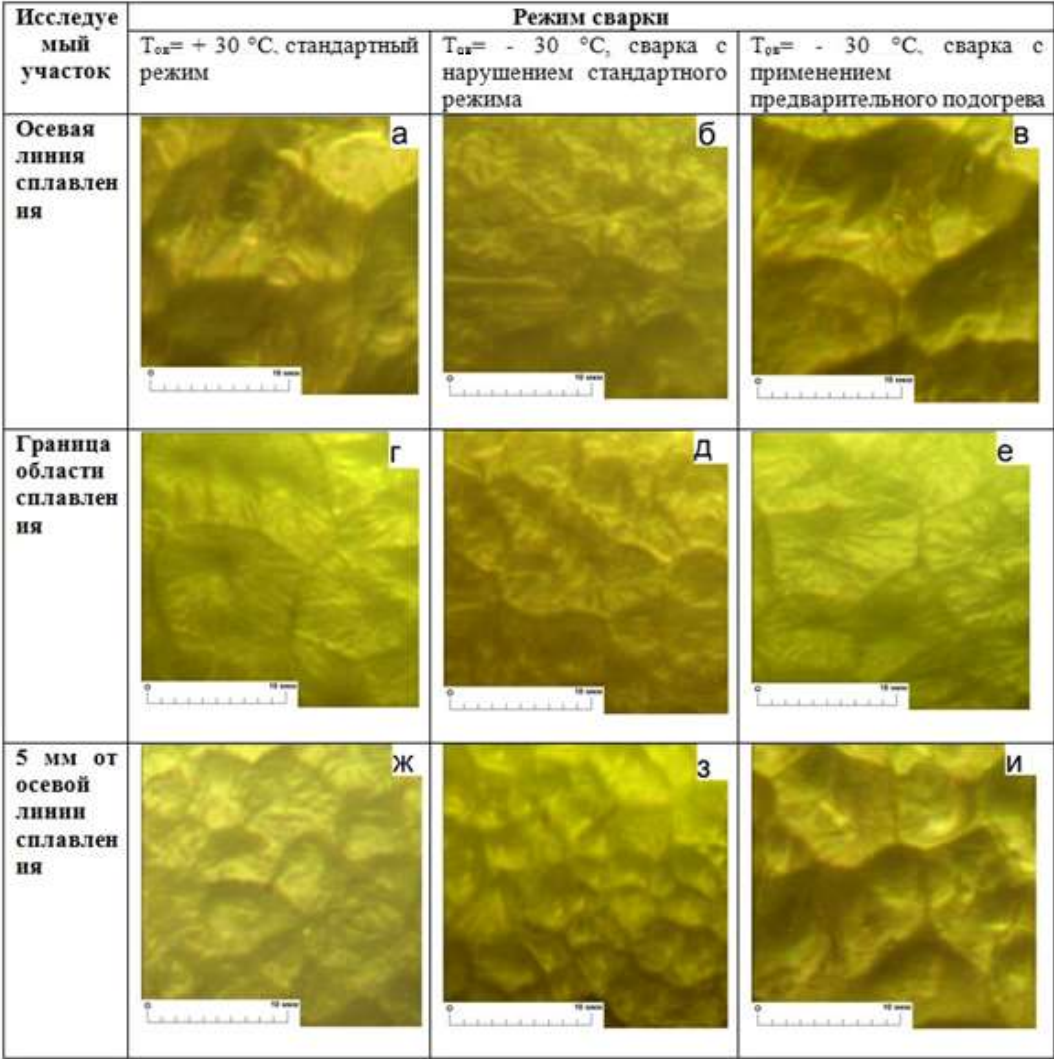


Рис. 2 Микрофотографии различных участков сварных соединений, изготовленных при различных режимах сварки

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н. Герасимову А.И. и заведующему лабораторией климатических испытаний д.т.н., проф. Старостину Н.П.

Список использованной литературы:

Starostin N.P., Vasil'eva M.A., Danzanova E.V., Ammosova O.A. Butt welding of polyethylene pipes at low temperatures // Welding International, 2013. Vol. 27. P. 318-320.

Guerasimov A.I., Danzanova Ye.V. A method for determining the strength of butt welded joints in polymer pipes // Welding international, 2014. Vol. 28. P. 75-76.

РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Колмакова А.А.

Россия, Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, fairy.anastasiya@mail.ru

Введение.

Целый ряд социально значимых тяжелых заболеваний связан с сужением и непроходимостью участков систем, без которых невозможна жизнь человека: дыхательной, пищеварительной, выделительной, сердечно-сосудистой. Для лечения были разработаны специальные медицинские устройства, в том числе типа «стент», которые имплантируются в человеческий организм для устранения непроходимости или сужения участков систем и восстановления нормальной циркуляции физиологических потоков.

Стенты изготавливались из множества полимерных и металлических материалов, которые однако материалы имели целый ряд недостатков [1]. В том числе передовые зарубежные фирмы в промышленных странах мира разработали и стали выпускать стенты из материалов с эффектом памяти формы (снятие остаточной деформации последующим нагревом). Среди прочих в настоящее время в качестве такого сплава используется никелид титана [2-3]. К сожалению, в России опытные партии изделий типа «стент» из никелида титана выпускаются только в ИМЕТ РАН.

Для предотвращения и лечения повреждения, вызывающего утолщение интимального слоя предложено множество стентовых покрытий и композиций. Они могут сами по себе ослаблять раздражение, оказываемое стентом на поврежденную стенку просвета, или же доставлять в просвет лекарство, которое и ослабляет пролиферацию гладкомышечной ткани или рестеноз. Механизм для доставки вещества состоит в диффузии вещества либо сквозь блок-полимер, либо через поры, которые созданы в структуре полимера, либо посредством разрушения биоразлагаемого покрытия.

Целью данной работы являлось: разработка биосовместимого композиционного материала на базе наноструктурного никелида титана и биоразлагаемого полимера с различными молекулярными массами.

Материалы и методики исследований.

В качестве материала-основы для получения нового композиционного материала с высокой биосовместимостью был выбран сплав с механическими свойствами, подобными свойствам живых тканей (сверхэластичность, закон запаздывания) и идеально подходящими для производства самораскрывающихся малоинвазивных медицинских имплантатов (эффект памяти формы) - никелид титана. Использовали проволоки диаметром 280 мкм из наноструктурного никелида титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti.

С целью определения эффекта механической обработки поверхности на коррозионные свойства и в качестве подготовки для создания композита проволоки в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и конечной обработке пастой Гои до зеркальной поверхности. Механическая обработка поверхности проводилась на шлифовально-полировочном станке.

Для конечной стабилизации B2 фазы никелида титана и придания формы проволоки в исходном состоянии подвергали отжигу при 450°C в течение 15 минут на воздухе. Диаметр проволоки не менялся.

Создание одномерных композитов проводилось путем формирования поверхностных слоев из одного материала на подложке (основе) из другого. В качестве материала поверхностного слоя биосовместимых композитов использовался поли-D,L-лактид (пробовались варианты ПЛА с различными молекулярными массами). [4-5].

Исследовалось влияние молекулярной массы и массы навески к объему растворителя (хлороформ) на толщину и равномерность покрытия.

Структуру и состав определяли с помощью СЭМ.

Результаты

Увеличение молекулярной массы и/или концентрации полимера в растворителе приводит к повышению вязкости раствора, что негативно сказывается на равномерности толщины получаемого покрытия, однако улучшает эластичность получаемых пленок.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову, к.т.н. Насакиной Е.О. и Баикину А.С.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №14-29-10208 «офи_м».

Литература

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
2. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
3. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37
4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.
5. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАДИАЦИОННО СШИТЫХ ГИДРОГЕЛИВ И АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА “КЕРН-ДП”

Онанко Ю.А.

Украина, Киев, Киевский национальный университет, onanko@univ.kiev.ua

ВВЕДЕНИЕ

Метод внутреннего трения (ВТ) позволяет представить спектр структурных дефектов, располагая их по вкладу в затухание упругих колебаний и по длительности времени релаксации τ [1]. Амплитудно-зависимое (АЗВТ) обусловлено взаимодействием дислокаций с точечными дефектами, а амплитудно – независимое (АНЗВТ) связано с движением дислокаций в идеальной решетке сплава. Разработка внедряется на персональном компьютере путем установки специального программного обеспечения “КЕРН-ДП”. В автоматическом режиме построены стереопроекции изолиний азимутальной зависимости фазовых скоростей квазипродольной волны V_p и разницы между „быстрой” V_{s1} и „медленной” V_{s2} квазипоперечными скоростями $\Delta V_s = V_{s1} - V_{s2}$; дифференциального коэффициента упругой анизотропии A_d ; угла поляризации - отклонения вектора упругих смещений $\vec{U}$ от направления волновой нормали $\vec{n}$ $\varphi_p = (\vec{U}, \vec{n})$ и диаграммы распределения векторов поляризации $\vec{P}$ квазипродольной, “быстрой” и “медленной” квазипоперечных волн.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения механических характеристик гидрогелив, сплавов: статического модуля упругости E , предела упругости σ_E , предела текучести $\sigma_{0.2}$, предела прочности $\sigma_{пр}$ измерялась диаграмма напряжение – деформация $\sigma - \epsilon \left(\frac{F}{S} - \frac{\Delta l}{l_0} \right)$ при кратковременном одноосном сжатии -

растяжении с помощью модернизированной установки „АЛА-ТОО” (ИМАШ-20-75) [1]. На рис. 1 показана передняя панель пульта управления модернизированной установки „АЛА-ТОО” (ИМАШ-20-75). Образец, закрепленный в захватах, нагружался поступательным перемещением тяговой цепи от электродвигателя. Сила сжатия - растяжения F определялась с помощью тензометричного датчика сопротивления R_p . По величине $\tan \alpha$ - угла линейного наклона кривых нагружения – разгружения определялся статический модуль упругости E . При построении диаграммы напряжение - деформация $\sigma - \epsilon$ записывались кривые 2 циклов сжатия – растяжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были экспериментально определены статический модуль упругости E при сжатии, при растяжении; предел упругости σ_E , эффективный предел текучести $\sigma_{0.2}$; предел прочности при сжатии $\sigma_{пр}$ для радиационно сшитых гидрогелив + 5, 6, 8, 10% поливинилового спирта. Величины статического модуля упругости E , предела упругости σ_E , эффективного предела текучести $\sigma_{0.2}$,

предела прочности $\sigma_{пр}$ радиационно сшитых гидрогелей определяются образованием нанокластеров молекул поливинилового спирта. Были подобраны состав гидрогелей и оптимальная доза электронного облучения, которые позволили создать радиационно сшитые гидрогели с необходимыми характеристиками.

Статический модуль упругости $E \approx 243,0$ КПа при сжатии, $E \approx 247,9$ КПа при растяжении; предел упругости $\sigma_E \approx 78$ КПа, эффективный предел текучести $\sigma_{0.2} \approx 94$ КПа; предел прочности при сжатии $\sigma_{пр} \approx 152$ КПа для радиационно сшитого гидрогеля + 8% поливинилового спирта $(C_2H_4O)_n$ на рис. 2.

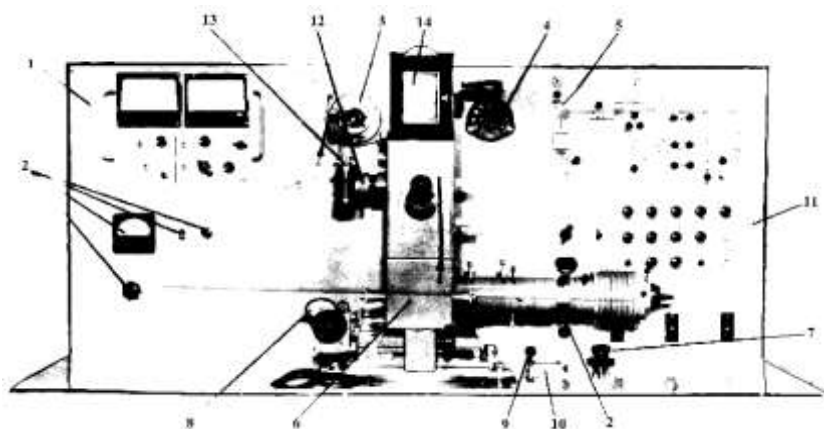


Рис. 1. Передняя панель пульта управления модернизированной установки АЛА-ТОО (ИМАШ-20-75). 1 – вакуумметр, 2 – органы управления и контроля блока питания ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250 осветителя микроскопу, 3 – переключатель термодатчиков, 4 – часы, 5 – панель сигнализации, 6 – микроскоп, 7 – гнездо для подключения электрода сварки термодатчиков, 8 – устройство отображения, 9 – рукоятка перемещения защитного стекла.

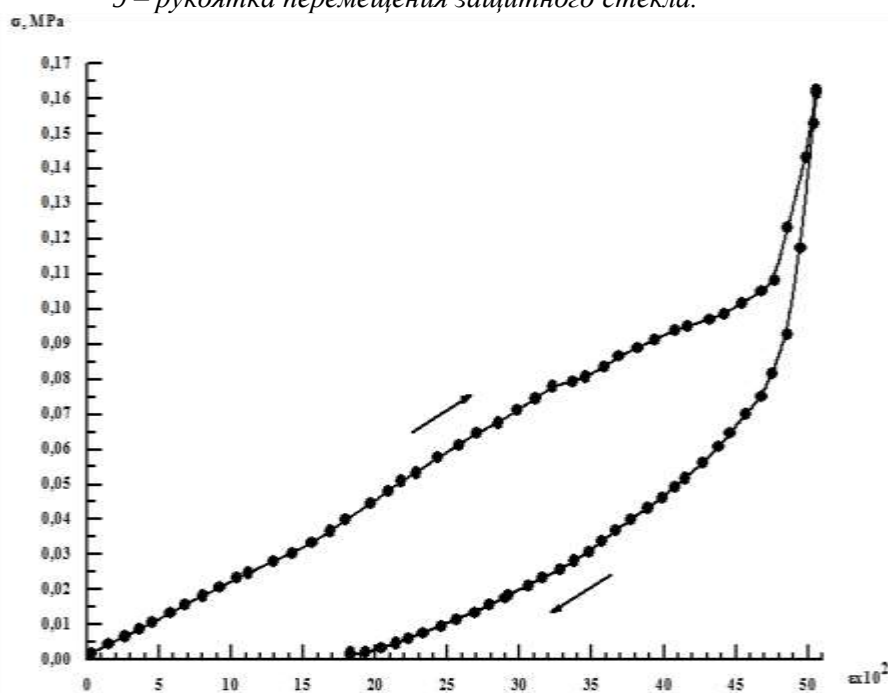


Рис. 2. Диаграмма напряжение – деформация $\sigma - \epsilon$ радиационно сшитого гидрогеля + 8% $(C_2H_4O)_n$.

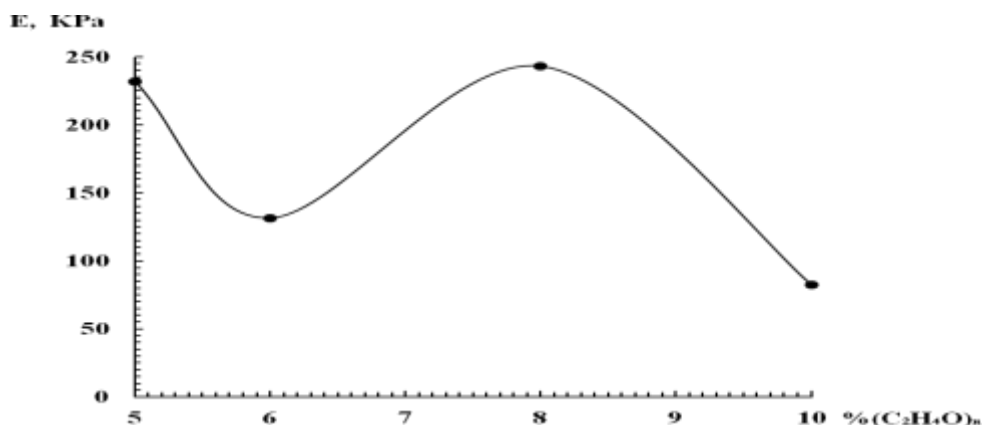


Рис. 3. Концентрационная зависимость статического модуля упругости E гидрогелей + % $(C_2H_4O)_n$.

Концентрационная зависимость статического модуля упругости E радиационно сшитых гидрогелей + % $(C_2H_4O)_n$ представлена на рис. 3.

Выводы

Оптимальная концентрация $C = 5\%$ поливинилового спирта $(C_2H_4O)_n$ радиационно сшитого гидрогеля с максимальной абсолютной величиной модуля упругости E при сжатии, при растяжении; предел упругости σ_E ; эффективный предел текучести $\sigma_{0.2}$; предел прочности при сжатии $\sigma_{пр}$ обусловлена образованием нанокластеров молекул поливинилового спирта.

Список литературы

Онанко Ю.А. Автоматизированная система анализа данных измерений анизотропии в горных породах // Геоинформатика. – 2013. - № 2(46). - С. 55-60.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д. г. н., проф. Выжве С.А.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Пономарева Д.В.

Российская Федерация, АО «НИИГрафит», dponomareva@niigrafit.org

Применение современной микроэлектроники, отвечающей высокой производительности, малому размеру и высокой плотности монтажа, с сохранением работоспособности невозможно без применения отводящих и рассеивающих тепло полимерных композиционных материалов (термоинтерфейсов).

Традиционно устройства охлаждения производят из металлов и их сплавов, но существует ряд недостатков:

1. Достаточно сложное изготовление термоинтерфейса, увеличивающее трудоемкость и себестоимость изделия. Основные технологии переработки: штамповка, экструдирование или литье; нуждаются в дополнительной обработке (распиливание, шлифовка и т.д.);

2. Высокая шероховатость поверхности и допуски при производстве на усадку, что создает «воздушную подушку» между охлаждаемой поверхностью и уменьшает эффективность теплорассеивания.

Данные недостатки могут быть устранены путем создания полимерных теплопроводящих композитов, которые будут использоваться в качестве термоинтерфейсов, благодаря своей высокой теплопроводности.

В ходе работы были получены экспериментальные образцы термоинтерфейсов на полимерной основе (термореактивная смола (ТРС)) с группой добавок, включающей углеродные (графит (С) различной степени помола) и керамические наполнители (карбид кремния (SiC), нитрид бора (BN) и алюминия (AlN)). Средний размер частиц наполнителя варьировался в пределах от 1 до 30 мкм. Смешение наполнителя с ТРС проводилось в жидкой фазе растворителя с последующей сушкой на воздухе. Для получения экспериментальных образцов было применено одноосное термопрессование с выдержкой около часа при температуре 150 °С и давлением от 15 до 60 МПа.

Массовая доля наполнителя для всех образцов составляла 85%. Анализ размеров частиц наполнителя был проведен методом лазерной дифракции на приборе «Analysette 22».

На рисунке 1 приведены коэффициенты теплопроводности для различной ориентации частиц некоторых образцов. Наполнители С1, С2, С3 различаются размером частиц, из которых С1 имеет самый крупный размер частиц, а С3 – самый мелкий. Из рис. 1 видно, что образцы, полученные с углеродным наполнителем, отличаются высокой анизотропией теплофизических свойств, причем коэффициент теплопроводности для наполнителя из крупных частиц графита превышает 200 Вт/м·К. Высокие значения коэффициента теплопроводности позволяют сделать заключение о перспективности применения полученных материалов для изготовления изделий в составе систем пассивного охлаждения.

В таблице 1 приведены значения удельных электросопротивлений и коэффициента теплопроводности (параллельно и перпендикулярно направлению ориентации частиц) для экспериментальных образцов полимерных композиционных материалов с углеродными наполнителями.

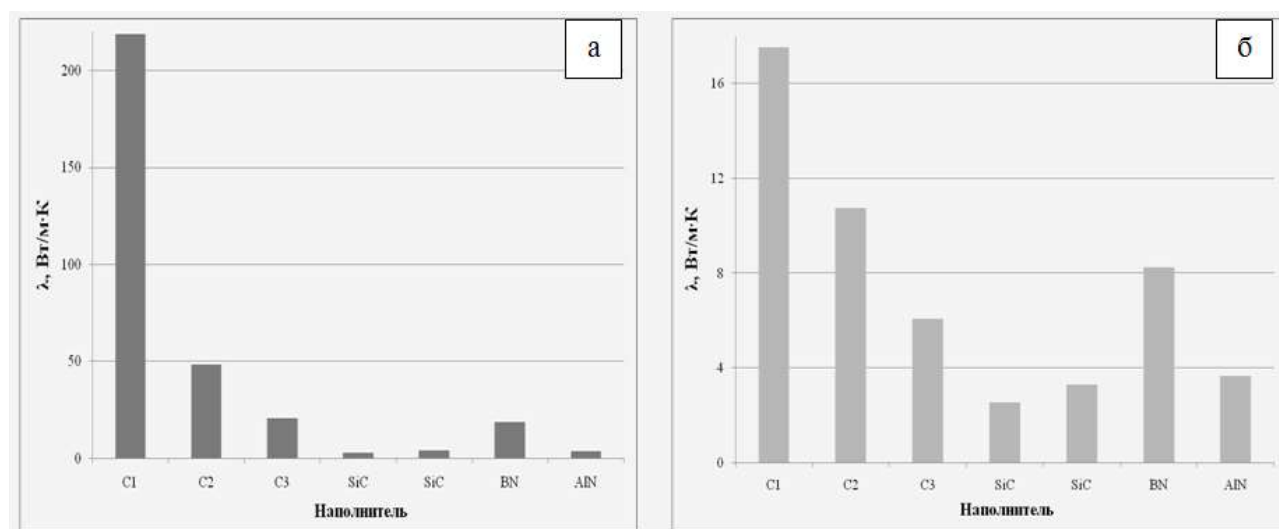


Рис. 1 Значения коэффициента теплопроводности для полимерных композиционных материалов с различными наполнителями: а) перпендикулярно направлению ориентации частиц; б) параллельно направлению ориентации частиц.

Таблица 1

Тепло- и электрофизические свойства полимерных композиционных материалов с углеродными наполнителями						
Наполнитель	$\rho_{\parallel}, \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$\rho_{\perp}, \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	Анизотропия электросопротивления	$\lambda_{\parallel}, \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$	$\lambda_{\perp}, \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$	Анизотропия теплопроводности
C1	365,7	1751,6	4,8	218,6	17,5	12,47
C2	518,4	1088,7	2,1	48,4	10,8	4,50
C3	613,4	644,1	1,1	20,5	6,1	3,38

Максимальное значение коэффициента теплопроводности получено для полимерных композиционных материалов с углеродным наполнителем с крупным размером частиц. Анизотропия теплопроводности при этом составляет 12,5, что весьма перспективно для использования данных материалов в теплоотводящих термоинтерфейсах и свидетельствует об эффективной пластической деформации матрицы в выбранных условиях давления и температуры прессования. Однако подобные материалы обладают достаточно высокой электропроводностью (электросопротивление на 2-3 порядка больше искусственного графита). Материалы с керамическими наполнителями обладают меньшим уровнем теплопроводности, но при этом являются диэлектриками. Среди них максимальным коэффициентом теплопроводности обладает образец с нитридом бора, у которого анизотропия теплопроводности меньше, чем у образцов с углеродными наполнителями (в пределах 2). Принимая во внимание аксиальную симметрию данных образцов, средний коэффициент теплопроводности полученным изостатическим прессованием материала с нитридом бора составит 11,7 Вт/м·К.

Выражение благодарности: Бучневу Л.М., Воронцову В.А., Киму Л.В., Самойлову В.М., Данилову Е.А., Николаевой А.В., Кожевникову А.В.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6

Розов Р.М.

Россия, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технологического университета имени Гагарина Ю.А., rozovrm@gmail.com

Среди многообразия полимеров особое место занимают термопласты инженерно – технического назначения. К таким, безусловно, можно отнести полиамид-6(ПА-6). Детали, выполненные из этого полимера, отличаются повышенными механическими, электроизоляционными характеристиками при конкурентной стоимости. Однако для полиамидных изделий характерна недостаточная твердость и формоустойчивость. В связи с этим в данной работе предложено получение полиамида 6, наполненного на стадии синтеза базальтовыми нитями.

Использование метода полимеризационного совмещения компонентов (капролактама - мономера для синтеза ПА-6, и рубленной базальтовой нити) обеспечивает глубокую интеркаляцию мономера в волокнистый наполнитель с формированием полимерной матрицы не только на поверхности, но и в объеме армирующей системы. В результате синтезируется композит, отличающийся высоким адгезионным взаимодействием, что подтверждается данными электронной сканирующей микроскопией (рис. 1).

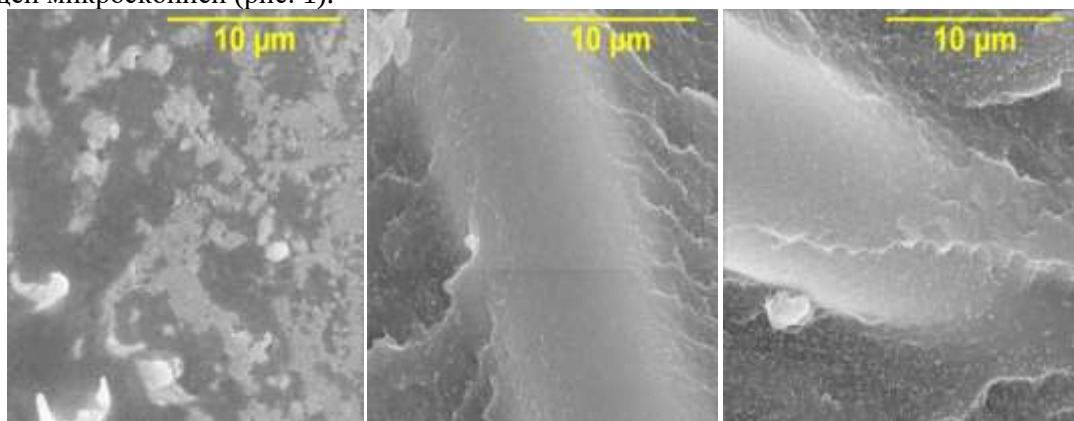


Рисунок 1. Электронная микроскопия: а – Полиамид- 6; б – Полиамид-6 + 10% БН; Полиамид-6 + 10% БН термо.

Представленные результаты подтверждают формирование трансграничного слоя между полимерной матрицей и волокнистым наполнителем, следствием чего должно быть повышение механических свойств и твердости полиамидного композита (рис 2).

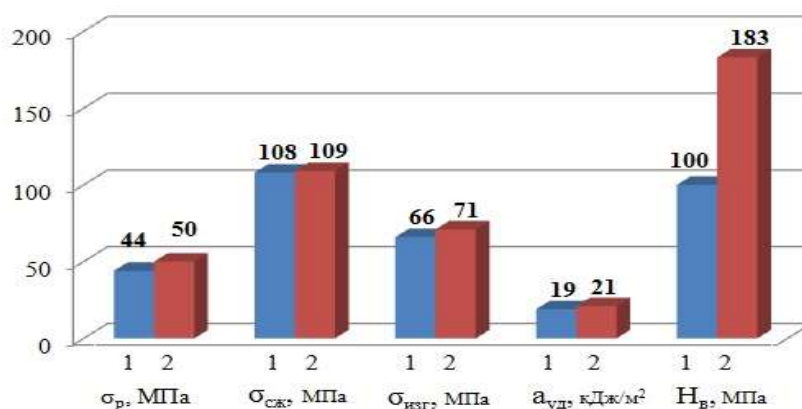


Рисунок 2. Эксплуатационные свойства ПКМ;

1- ненаполненный ПА-6; 2- ПА-6 + 10% БН.

Данные по оценке деформационно-прочностных характеристик наполненного на стадии синтеза рубленной базальтовой нитью полиамида 6 свидетельствуют о тенденции повышения разрушающего напряжения при растяжении, сжатии, изгибе и ударной вязкости при значительном

увеличении твердости по Бринеллю (на 83%). При этом сохраняются и улучшаются технологические показатели синтезируемого композиционного материала (таблица 1).

Показатель	ПА-6	ПА-6+10% БН
Показатель текучести расплава при, г/10 мин	20	15
Усадка, %	1,5	0,17
Температура плавления, °С	215	221
Теплостойкость по Вика, Т°С	178	213

Из приведенных данных видно, что при введении базальтовой нити в полимеризующуюся систему значительно повышается теплостойкость композита (на 25 °С) при снижении его усадки (~87%), практически не изменяется температура его плавления. Для показателя текучести расплава также характерна тенденция к снижению (25%) однако при этом сохраняется способность полученного композиционного материала к переработке методом литья под давлением.

Таким образом, введение базальтовой нити на стадии синтеза полиамида-6 обеспечивает увеличение его твердости и формоустойчивости, что расширяет области применения данного полимера.

Выражаю благодарность д.т.н., профессору и доценту кафедры «Химические технологии» ЭТИ СГТУ имени Гагарина Ю.А. Устиновой Т.П., и Борисовой Н.В., за оказанную научно консультативную помощь при обсуждении результатов эксперимента.

СИСТЕМНАЯ МОДУЛЯЦИЯ

Лончаков С.А.

Россия, научный парк МГУ им. Ломоносова, la-chita@mail.ru

Системный подход позволяет находить решения проблем для разных областей науки, соединять достаточно удаленные ее позиции в единое целое междисциплинарное поле деятельности. Авторы в системе рассматривают C_b^{ch} модуляцию двух видов Дага «Общность» по типу объектно-субъектного отождествления «человеческий ресурс («Человек» (C_{ch})) со средами биострома («Биостром» (C_b)) для образования новых искусственных материалов с начальным уровнем воспроизводственной активности.

Ситуация: C_b^A - активный, влияние max. C_{ch}^P - пассивный, влияние min. Следовательно проводим анализ параметров средового развития в системе C_b .

Формы распространения жизни C_b^A .

C_b^A - четвертая географическая оболочка Земли. C_b^A соотносится с начальной стадией Дага - «Идея», является состоянием первичного субстрата для развития конфигурации C_{ch} в «Общности». Форма переноса вещества в Биостроме - круговороты. «Горизонтальный круговорот представляется триадой: рождение – размножение – гибель (разложение); вертикальный – процессом фотосинтеза» (Мильков Ф.Н.). «...растекание жизни протекает с необычной скоростью. «Согласно главному биохимическому принципу Вернадского, ...все живое вещество планеты...оказывает непосредственное воздействие на социальные сферы» (Сальников В.П.).

Т.О. при C_{ch}^P модуляция рассматривается в Даге, как функция параметров среды развития C_b^A в процессе формирования коммуникаций, являющихся формой растекания жизни. Кругооборот химической энергии для C_b^A и min влияния C_{ch}^P создает стабильно-традиционную среду развития ресурсов.

Определение параметров средового развития стабильно-традиционной модуляции C_b^{ch} .

C_b^{ch} – совокупность, в которой климатические факторы зависят от места расположения Земли при прохождении планетой периодически повторяемых стадий развития: годовых и суточных

циклов. Выделяются естественные фактор-параметры климата, влияющие на скорость протекания жизни:

тепловые химические взаимодействия.

световые химические взаимодействия.

химически активные коммуникации (const графы) для пофазно распределенной конфигурации C_b^{ch} в среде развития «Общности».

Авторы выделили индикатор граничной регулятивности - скорость растекания жизни C_b^{ch} .

3. Биостром C_b^A , формирование граничности const графов.

Const графы C_b^A обустроены планетарной базой, периодически воспроизводимой во времени, в составе фазовых границ сфер планеты, биостромными естественными полимерами, партнеры-унисонами « $Hg_2 - (-Hg - Hg-) - H_2O - Hg^{2+}$ » (молекулами Птуни), тектонически соединенными с ядровым полем Земли по георазломам и водоразделам. (Рис.1).

Авторы предложили, что в среде Птуни развивается дополнительная планетарная система (Пласи) (Рис. 2), имеющая внутреннюю полюсную иерархию право-лево стороннего кругооборота химической энергии, min const графа, с сохранением зоны сингулярности Z (зеро). Центр тяжести масс Земли смещен по направлению к одному из полюсов с меньшей стрелой сброса партнера-унисона. Полюсная иерархия сброса Птуни и принцип min графа предполагает в теле планеты наличие оси относительной симметрии. Ось симметрии сопряжена с осью вращения Земли, изменение положения которой оказывает непосредственное воздействие на стабильно-традиционное развитие C_{ch}^P .



Рис. 1. Схема фазового расположения в поле Земли Птуни

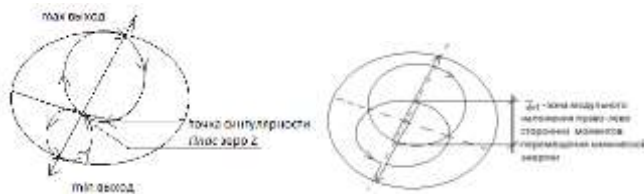


Рис. 2. Принцип право-лево стороннего перемещения химической энергии Пласи относительно оси вращения Земли и зона модульного наложения Z

Т.О. Определен индикатор оценки естественных фактор-параметров – ось вращения Земли (Ah) с граничной модуляцией во времени.

4. Определение длины волны жизни цикла Пласи

Авторами Ah рассматривается как функция модуляции (переменный модуль) вектора угловой скорости в «Биостроме» (φ_b). φ_b – проектная имитация min графа Пласи, движения ртутьсодержащих, центрировано плавающих масс в теле планеты. Длина волны одного воспроизводственного цикла жизни (l) Пласи примерно равного длине оси вращения планеты l_{pl} за вычетом полюсных толщин земной коры (h). В Дале h рассматривается как наложение перемещенных энергий Птуни и Пласи в области полюсов ($hk_N + hk_S$):

$$\varphi_b = \lim \max l_{pl} - \lim \min(hk_N + hk_S) \quad (1)$$

Т.О. Система связанных временем средних событий линейно-радиальной структуры, (временной конденсат (ВК)), определяется конфигурацией предельности C_b^{ch} в состоянии равновесности «Общности».

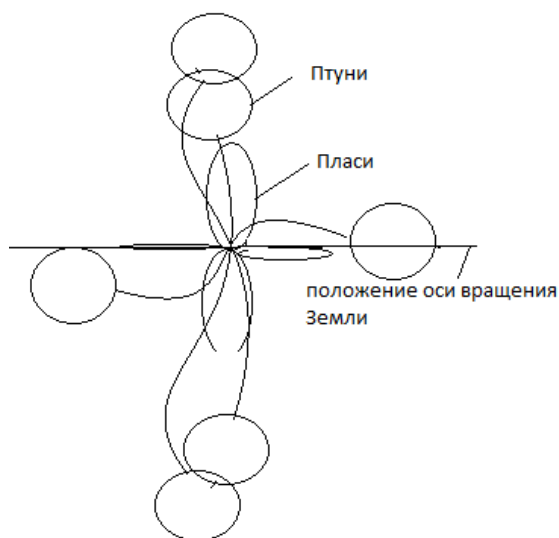


Рис. 3. Наложение планетарных полимеров Земли

Выводы по системному моделированию воспроизводственного развития искусственного полимера:

1. При исследовании свойств новых материалов можно задавать дополнительные стабилизационные коммуникационные связевые платформы, образующие клише-замок (Пласи) на рубрику (Птуни) по типу равновесной структуры.

2. В материалах при работе в Даге модульно определять длины жизни системы, длины активной жизни.

3. Производить корректировку по конфигурации жизненного цикла (идея, организация, дробление, структурирование).

Выражение благодарности: Лончакова О.В.

ЖЕЛЕЗНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ – ОСНОВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК

Филимонова Ю. А.

Россия, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, e-mail: mvt@isc-ras.ru

В настоящее время большое внимание в научных исследованиях уделяется получению полимерных пленок на основе порфиринов и их металлокомплексов, что показано во многих работах [1-3]. Тонкие пленки полипорфиринов все чаще используются для изготовления химически модифицированных электродов, которые имеют широкий спектр потенциальных применений: в качестве потенциометрических или амперометрических датчиков [4], электрокатализаторов [5], фоторезисторов [6], химических сенсоров [7].

В представленной работе нами изучены электрохимические свойства и проведена электрополимеризация хлорид Fe(III) 5,10,15,20-тетракис(мета-аминофенил)порфина. Свойства осажденной на электроде полипорфириновой пленки изучены с использованием комплекса физико-химических методов исследования. Металлокомплекс хлорид Fe(III) 5,10,15,20-тетракис(мета-аминофенил)порфина синтезирован комплексообразованием солей Fe(II) с аминофенилпорфирином. Исходный аминофенилпорфин был получен по известным методикам [8-10].

Электрохимические измерения и электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с помощью потенциостата SP-150, фирмы (Bio-Logic Science Instruments, France). Циклические вольтамперограммы снимали при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. В качестве рабочего электрода использовали стержень из стеклоглерода (Siggradur, Germany), платиновые пластины, и стеклянные пластины с нанесенным ИТО-слоем. Исследования электрохимических свойств порфиринов и электрополимеризацию проводили в свежеприготовленных растворах в органических растворителях с добавлением вспомогательного электролита (0.02 М тетрабутиламмония перхлората (ТВАР)). Концентрация исследуемого порфина составляла 10^{-3} моль/л.

Методом циклической вольтамперометрии в процессе электроокисления получены полипорфириновые пленки хлорид Fe(III) 5,10,15,20-тетракис(мета-аминофенил)порфина из растворов в дихлорметане и этиловом спирте. Пленка, полученная из этанола, прозрачная, золотистая, покрывает электрод тонким слоем. Пленка на основе этого металлокомплекса, полученная из дихлорметана, более толстая, при многократном сканировании покрывает электрод непрозрачным слоем. Полученная пленка полипорфирина практически не растворима в соляной кислоте, частично растворима в этаноле.

Полученные полипорфириновые пленки исследованы методом электронной и ИК-спектроскопии. Исходя из анализа спектров, можно предположить, что в этаноле преимущественно происходит образование μ -оксодимеров, в дихлорметане образование полипорфириновой пленки с включением μ -оксодимерных фрагментов в состав полимера.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (рис. 1, 2). Пленка на основе FeClT(m-NH₂Ph)P, полученная из дихлорметана, равномерно распределена на поверхности электрода. Поверхность выглядит «рыхлой», образована округлыми микроструктурами (100-130 нм), микронеровности поверхности составляют около 80 нм (рис. 1). Поверхность пленки, полученной из этанола, более однородная, на поверхности наблюдаются округлые структуры (рис. 2). При анализе поверхности пленки в 3 D формате на поверхности видны равномерно распределенные игольчатые пики от 10 до 150 нм.

С использованием метода фото-ЭДС определены полупроводниковые свойства полученных полипорфириновых пленок. Исследования проводились для пленок, осажденных на стеклоуглеродном электроде. Пленки на основе FeClT(m-NH₂Ph)P, полученные из этанола и дихлорметана, имеют отрицательные значения фото-ЭДС, что свидетельствует о полупроводниковых свойствах пленок n-типа.

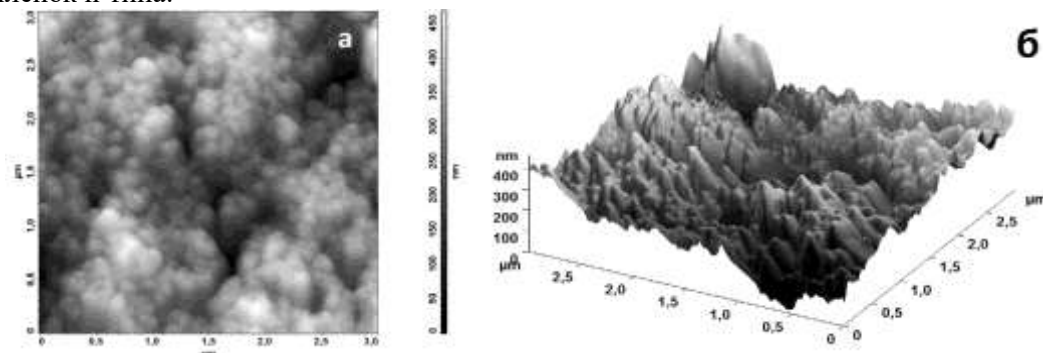


Рисунок 1. АСМ-изображения поверхности полипорфириновой пленки поли-FeClT(m-NH₂Ph)P, осажденной на ИТО-электроре из раствора в дихлорметане: а – режим топографии поверхности, б – 3D изображение поверхности.

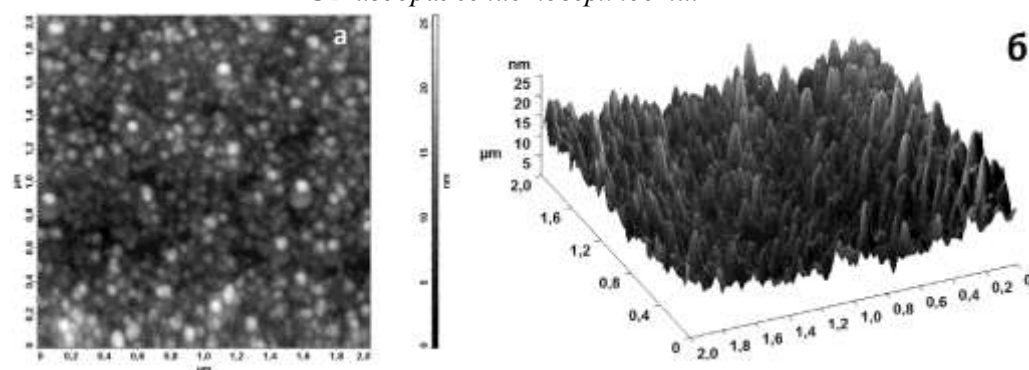


Рисунок 2. АСМ-изображения поверхности полипорфириновой пленки поли-FeClT(m-NH₂Ph)P, осажденной на ИТО-электроре из раствора в этаноле: а – режим топографии поверхности, б – 3D изображение поверхности.

Литература

1. Day N.U., Wamsera C.C., Walter M.G. // Polymer Int. 2015; **64**: 833–857.
2. Day N.U., Walter M.G., Wamsera C.C. // J. Phys. Chem. C. 2015; **119**: 17378–17388.
3. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zhang L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009; **34**: 4889–4899.
4. Bruti E.M., Giannetto M., Mori G., Seeber R. // Electroanalysis. 1999; **8**: 565–572.

5. Ramirez G., Trollund E., Isaacs M., Armijo F., Zagal J., Costamagna J., Aguirre M.J. // *Electroanalysis*. 2002; **14**: 540-545.
6. Licht S., Myung N., Sun Y. // *Anal. Chem.* 1996; **68**: 954-959.
7. Pontie M., Lecture H., Bedioui F. // *Sensors and Actuators B*. 1999; **56**: 1-5.
8. Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. // *Chemistry of heterocyclic compounds*. 1983; **18**, №10: 1046-1047.
9. Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д. // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 1985; **28**, № 11: 47-51.
10. Сальникова М. А., Любимова Т. В., Глазунов А. В., Сырбу С. А., Семейкин А. С. // *Макрогетероциклы*. 2014; **7**, №3: 249-255.

Автор выражает благодарность научному руководителю — д.х.н., проф. В. И. Парфенюк и н.с., к.т.н. Тесаковой М. В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-00678 «Влияние условий электрохимического формирования на морфологию, электро- и фото- физические свойства пленочных материалов на основе соединений порфиринового ряда»).

СТРУКТУРА И СУБСТРУКТУРА КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ ГАФНИЕВОЙ ФОЛЬГИ

Огарков А.И.

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

ogarkov_al@rambler.ru

Цель работы – установление кинетических закономерностей процесса высокотемпературной нитридации гафниевой фольги и характеристика структуры и субструктуры керамики.

Процесс нитридации гафния осуществляли при 1 800, 2 000 и 2 400 °С в течение 60 мин. В качестве заготовок использовали ленты длиной 60.0 мм и сечением 3.0 × 0.5 мм, изготовленные из фольги гафния марки ГФИ–1 (ГОСТ 22517–77). Кинетику насыщения гафния азотом определяли по приросту массы образца.

Кривая **1** на рисунке 1 характеризует кинетику прироста массы образца в процессе синтеза нитрида при 2 400 °С. На первой стадии процесса (до 21 мин.) экспериментальные данные **1** хорошо аппроксимируется экспонентой $\Delta m = m_0[1 - \exp(-kt)]$ (кривая **2**), на второй стадии происходит линейное отклонение от экспоненты (**3**). Первая стадия соответствует процессу образования нитрида HfN_x , вторая – насыщению его азотом. Исследование структуры образцов показало, что эта зависимость коррелирует с изменением параметра кристаллической решетки, причем он уменьшается с увеличением температуры и продолжительности процесса.

Из рентгеновских дифрактограмм приповерхностного слоя следует, что для всех образцов характерна крупнозеренная структура (от нескольких единиц до десятков мкм) HfN_x (пространственная группа $Fm\bar{3}m$).

На рисунке 2, **а** приведено РЭМ-изображение поверхности поперечного скола (**1**) и свободной поверхности (**2**) образца, синтезированного при 2 400 °С в течение 60 мин. На свободной поверхности выявляются дискретные микрокристаллы. Их неоднородное распределение (рисунок 2, **б**) отражает следы деформации в процессе подготовки (прокатки) исходного металла.

Согласно ОЭС и данным рентгеновской дифрактометрии на поверхности компактной керамики присутствует аморфный карбоксинитрид гафния. Слой карбоксинитрида гафния характеризуется наличием сквозных нанопор (рисунок 3), через которые выявляются тройные стыки зерен нитрида гафния. По-видимому, дискретное зарождение микрокристаллов нитрида на поверхности является следствием диффузии металла сквозь аморфный карбоксинитрид. Образование поверхностного аморфного слоя происходит, возможно, вследствие загрязнения поверхности в процессе прокатки металла, а также геттерных свойств гафния.

Исследование внутризеренной субструктуры проводили методом ПЭМ высокого разрешения (рисунок 4). На ПЭМ-изображении тонкого ионного среза керамики, синтезированной при 2 400 °С в течение 60 мин., при небольшом увеличении амплитудный контраст выявляет наноразмерные

области когерентного рассеяния (рисунок 4, *а*). Микроэлектроннограмма выделенного участка в пределах зерна свидетельствует о кристаллографической ориентации его плоскостью (110), перпендикулярной электронному лучу, поэтому реализуется разрешение плоскостей (11 $\bar{1}$), (1 $\bar{1}$ 1) и (002) (рисунок 4, *б*). В пределах выделенных участков дислокационные субграницы и дислокации не выявлены. Анализ с использованием преобразования Фурье для каждой системы плоскостей также не выявил дислокаций в пределах наблюдаемых участков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс высокотемпературной нитридации гафния характеризуется двухстадийностью. Первый этап процесса, который описывается экспонентой, обусловлен образованием фазы HfN_x . Второй этап описывается линейной зависимостью и соответствует дальнейшему насыщению полученного нитрида азотом. Установлено, что с увеличением температуры и продолжительности процесса происходит уменьшение параметра кристаллической решетки нитрида. Дискретное зарождение микрокристаллов HfN_x на поверхности является следствием диффузии металла сквозь слой аморфного карбоксинитрида. Образование последнего происходит вследствие высоких геттерных свойств гафния. Методом ПЭМ высокого разрешения показано, что в пределах выделенных участков дислокационные субграницы и дислокации не выявляются.

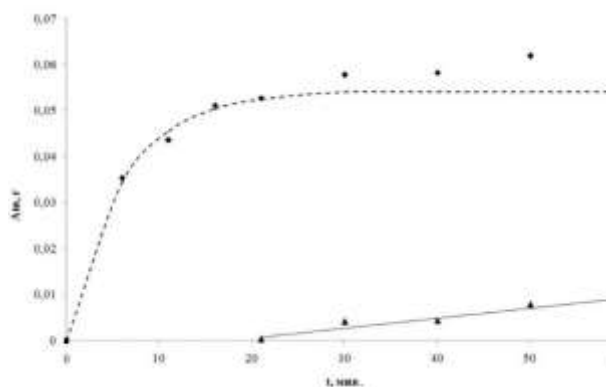


Рисунок 1 – Зависимость прироста массы образца от времени процесса при 2400 °C (обозначения в тексте).

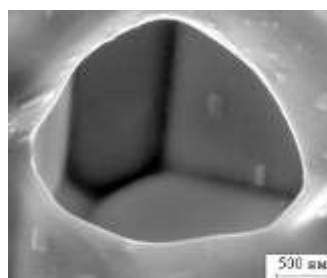


Рисунок 3 – РЭМ-изображение свободной поверхности керамики.

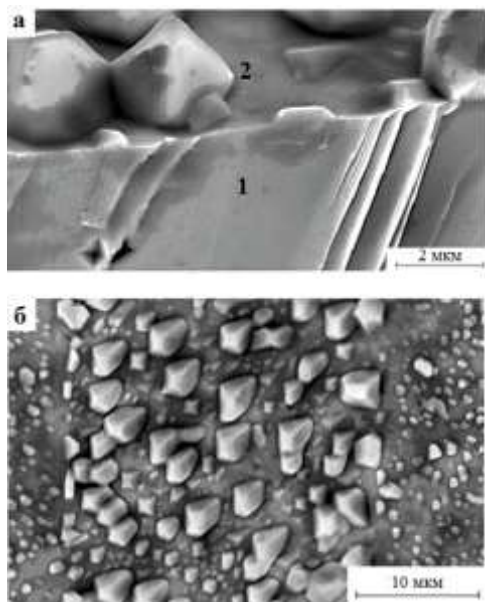


Рисунок 2 – РЭМ-изображения свободной поверхности (*а*, 2), (*б*) и поверхности поперечного скола (*а*, 1) керамики.

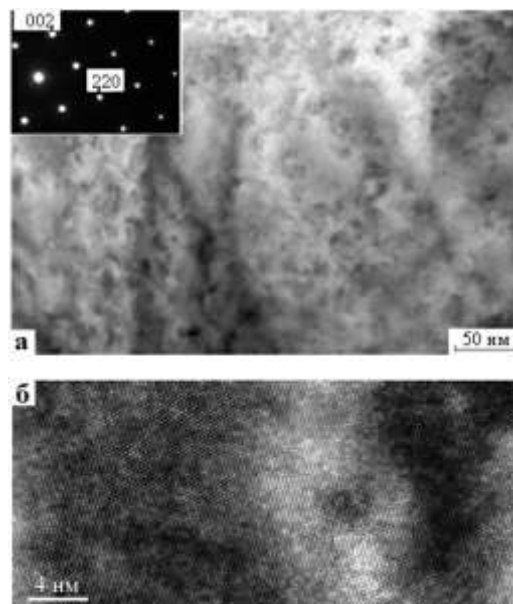


Рисунок 4 – *а* – ПЭМ-изображение высокого разрешения и микроэлектроннограмма выделенного участка тонкого ионного среза керамики. *б* – ПЭМ-изображение высокого разрешения плоскостей (11 $\bar{1}$), (1 $\bar{1}$ 1) и (002) кристаллической решетки.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность академику РАН Солнцеву К.А., канд. технич. наук Чернявскому А.С., канд. химич. наук Шевцову С.В., Ковалеву И.А. (*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва*), академику РАН Иевлеву В.М. (*Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва*) и канд. физико-математич. наук Канныкину С.В. (*Воронежский государственный университет, г. Воронеж*) за помощь в проведении исследовательской работы и интерпретации результатов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

Патент на изобретение RU 2337058. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН). – 2008.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АНИОНА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ И ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ВЛИЯНИЯ ВВОДИМЫХ ГРУПП.

Сухоруков Г.А.

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

Додекагидро–клозо–додекаборат анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ является одним из наиболее химически устойчивых представителей класса полиэдрических соединений бора. Каркас этого аниона, состоящий из трёхцентровых двухэлектронных и двухцентровых двухэлектронных связей, построен таким образом, что электронная плотность распределена по нему равномерно. Такая система спаренных электронов получила название 3D–ароматической. Широко известные в классической органической химии реакции замещения водорода в ароматических соединениях также характерны и для 3D–ароматического аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Химия замещенных производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ чрезвычайно разнообразна в силу большого количества пространственно не затрудненных положений, доступных для замещения и представляет большой интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения. Однако, закономерности замещения в пространственноароматическом анионе пока исследованы далеко не так хорошо, как в планарных органических аналогах. Кроме того, получение соли аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ само по себе является непростой синтетической задачей вследствие высокой токсичности и пожароопасности прекурсоров и продуктов реакции.

В работе по изучению аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и его производных мы поставили перед собой две основные цели. Первая цель – освоение и модификация методики синтеза аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, вторая – синтез производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и изучение закономерностей замещения.

Синтез соли аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ из декаборана согласно литературным данным осуществляется добавлением раствора борогидрида натрия к раствору декаборана-14 в среде диглима. Схема реакции имеет следующий вид: $B_{10}H_{14} + 2[BH_4]^- \rightarrow [B_{12}H_{12}]^{2-} + 5H_2$. Для изучения процессов замещения синтезировали, выделяли и охарактеризовывали моно(-Hal, -OH, -C(O)R, -SCN)-замещенные производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и устанавливали ориентирующее влияние введенных заместителей на последующее замещение. Мы предположили, что на первом этапе исследования наиболее простым и эффективным методом установления способности к замещению в различных по отношению к заместителю положениях в анионах $[B_{12}H_{11}R]^{2-}$ является реакция замещения атомов водорода на атомы дейтерия. Синтез аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ проводили как гетерофазную реакцию, увеличив количество загружаемых в реактор бороводородов в 4 раза по сравнению с литературными данными. Время синтеза аниона увеличилось с 7 рабочих дней до 23. Выход целевого продукта по сравнению с литературными данными не изменился и составил 91%. Чистота полученного продукта была подтверждена ^{11}B ЯМР спектроскопией. При этом количество операций с токсичным декабораном сократилось в 4 раза.

Были синтезированы, следующие замещенные производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: $Cs_2B_{12}H_{11}I$ (Рис.1), $(Et_3NH)_2B_{12}H_{11}SCN$ и $(Bu_4N)_2B_{12}H_{11}(OH)$. В случае с йод- и гидроксо- группами, в

монозамещенном соединении присутствуют дизамещенные производные. Для каждого замещенного производного была решена задача по отделению примесей и выделены индивидуально чистые соединения, чистота которых подтверждена методом V^{11} ЯМР. Для всех синтезированных солей проведена реакция дейтерирования. Замещение водорода на дейтерий определяли V^{11} ЯМР спектроскопией. Для $Cs_2V_{12}H_{11}I$ провели реакцию полного дейтерирования, которая протекает на протяжении более 70 суток. Наибольший интерес представляет начальный этап этой реакции, на котором происходит замещение в наиболее активных мета- и пара-положениях.

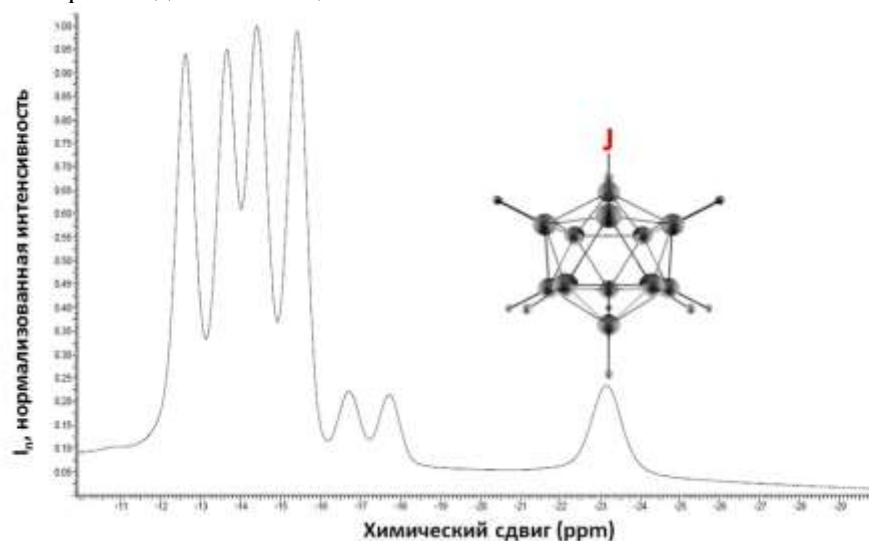


Рис.1: V^{11} ЯМР-спектр соли $Cs_2V_{12}H_{11}I$

По результатам работы, была предложена усовершенствованная методика получения аниона $[V_{12}H_{12}]^{2-}$, позволяющая с тем же выходом целевого продукта, сократить количество операций с токсичными прекурсорами. Осуществлен синтез серии производных аниона $[V_{12}H_{12}]^{2-}$, выделены чистые соединения. Проведена реакция полного дейтерирования. Установлено оптимальное время снятия спектров, составившее один раз в трое-четверо суток. С выбранным интервалом установлена последовательность дейтерирования в различных поясах и вершинах борного остова. Наиболее активное замещение на дейтерий осуществляется в мета-положении. После начала замещения в мета-положении, в процесс дейтерирования включается пара-положение. После замещения большей части атомов водорода в мета и пара-положениях начинается замещение в орто-поясе. Самую высокую скорость дейтерирования наблюдали для гидроксозамещенного производного $[V_{12}H_{12}]^{2-}$, самую низкую - для $[V_{12}H_{11}SCN]^{2-}$. При этом для монойод- и моногидроксо- замещенных после трех дней наблюдали начало дейтерирования в пара-положении.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику РАН Солнцеву К.А., а также канд. технич. наук Чернявскому А.С., и докт. химич. наук Сахарову С.Г. за помощь в проведении исследовательской работы.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ.

Просвирнин Д.В.
ИМЕТ РАН, Москва

В данной работе проведен сравнительный анализ физико-механических характеристик и фазового состава керамики $Al_2O_3 \cdot 0.27N_5$, полученной реакционным спеканием смеси порошков Al_2O_3 и AlN при разных температуре и давлении. Полученные образцы обладали свойствами, незначительно отклоняющимся от литературных данных.

В целом образцы обоих типов показали достаточно высокий уровень механических характеристик. Лучшие характеристики были получены для образца типа II ($1900^\circ C$). Если сравнивать полученные значения с данными, обычно приводимыми в разных источниках для оксинитридной керамики торговой марки $AlON$, то оказывается, что полученные материалы в 2...2,4

раза превосходят ее по значениям КИС, сопоставимы по твердости, но примерно в 2 раза уступают по прочности на изгиб.

Полученные образцы керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}27\text{N}_5$ обладают хорошим и близким по значениям набором физико-механических характеристик, незначительно отклоняющимся от литературных данных. Для получения необходимых значений свойств и достижения достаточной прозрачности материала необходимо увеличить значения температуры до порядка 2000 °C и времени выдержки до 10-12 часов.

Технология получения оксинитрида алюминия смеси порошков Al_2O_3 и AlN за счет реакционного спекания, в настоящее время может рассматриваться как более перспективная по сравнению с горячим прессованием, т.к. позволяет добиться большей химической чистоты материала и получения изделий сложной формы. Увеличение температуры и времени выдержки процесса в сочетании с дополнительными технологическими приемами позволят получать изделия с необходимыми характеристиками без использования сложного и нетехнологичного оборудования для горячего прессования.

Автор выражает благодарность научному руководителю чл.-корр. РАН Колмакову А.Г. за помощь в проведении исследовательской работы.

Исследования поддержаны грантом РФФИ 16-08-00815 А.

Список литературы

1. Arzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A., Lukovkin G.M., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Glass ceramic and polymer impact-resistant materials and protective constructions based on them Russian Metallurgy (Metally), 2015. №10. p.800-804.

2. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Аржаков С.А., Жирнов А.Е., Парфенов А.А. Прозрачные ударостойкие композиционные материалы с ортогональным распределением элементов и защитные конструкции на их основе // Интеграл, 2015. №1,2 (81-82). С.50-53.

3. Gribchenkova N.A., Smorchkov K.G., Kolmakov A.G., Alikhanyan A.S. Vaporization in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ system // Inorganic Materials, 2017. V.53. №5. P.514-518.

4. Грибченкова Н.А., Береснев Э.Н., Смorchков К.Г., Михайлов М.А., Щербаков А.В., Иванова Т.А., Алиханян А.С. Синтез и термические свойства “Алона” // Журнал неорганической химии, 2015. Т.60. № 9. С.1247–1253.

5. Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Алиханян А.С., Копиев Г.В., Самохин А.В., Антипов В.И., Черный В.А. Синтез композиционного материала системы Al--O--N // Перспективные материалы, 2016. № 11. С.77-84.

6. Yasumasa Takao, Mutsuo Sando. Al-System Non-Oxide Spherical Powder Synthesis by liquefied Petroleum Gas Firing.- J. Am.Ceram.Soc., 88 [2] 450–452 (2005).

7. Патент РФ № 2311225. МПК В 01 J 19/00. Плазменная установка для получения нанопорошков Алексеев Н. В., Самохин А. В., Цветков Ю. В. 27.11.2007.

8. Самохин А.В., Синайский М.А., Алексеев Н.В., Ризаханов Р.Н., Цветков Ю.В., Литвинова И.С., Бармин А.А. Синтез наноразмерных порошков диоксида циркония и композиций на его основе в термической плазме электродугового плазмотрона // Перспективные материалы, 2015. №4. С.49-60.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Huseynov G.M., 308
 Абзалов Н.И., 6
 Аборкин А.В., 441
 Абрамов А.Н., 310
 Абрашова, 501
 Авдеева Ю.А., 311
 Аверин К.А., 276
Адршина Е. А., 225
 Акопян Т.К., 68
 Александров А.А., 405
 Алексеева Т.И., 312
 Алпатов А.В., 278
 Анашкина Н.Е., 432
 Андреева Н.А., 85
 Андрюшин К.П., 172
 Андрюшина И.Н., 174
 Анисонян К.Г., 407
 Антонова О.С., 233
 Анучкин С.Н., 407
 Аргинбаева Э.Г., 279
 Артемьев А.А., 7
 Асадов С.М., 84
 Асташов А. Г., 280
 Атласкин А.А., 142
 Ахмаджиди А. С., 409
 Афанасьев Ф. В., 314
 Афонин А.Ю., 443
 Ахатова Ф.С., 159
 Ахметшина А.И., 142
 Бажин П. М., 282
 Баикин А.С., 443
 Баранов О.В., 265
 Беленкова Т.Е., 87
 Беликов М.Л., 88
 Белов П.П., 503
 Белова Н.А., 73
 Белозеров Ю.С., 315
 Беляев И.М., 176
 Березнер А.Д., 316
 Березов А.В., 504
 Бин С.В., 445
 Бобрева Л.А., 90
 Богомоллов Д.И., 92
 Болдырев Н.А., 176
 Больших А.О., 430
 Боровец О.И., 9
 Бочарова И., 317
 Бразовская Е. Ю., 319
 Бразовская Е.Ю., 391
 Брюзгина А.В., 320
 Булахтина М.А., 11
 Бычек А.А., 151
 Валеев Д.В., 410
 Вальнюкова А.С., 283
 Варфоломеев М. С., 500
 Васильев А.А., 505
 Вахромеева А.Е., 13
Вей Мое Аунг, 404
 Веселова О.А., 411
 Веселова С.В., 321
 Вианнэ Буайо, 15
 Видал Д.Ф., 419
 Владимирова С.А., 322
 Владиславская Е.Ю., 17
 Волков М.А., 19
 Вомпе Т.А., 21
 Воркачев К.Г., 22
 Воротынцев И.В., 142
 Ворох А.С., 325
 Галайда А.П., 327
 Галкина В.В., 94
 Галкина Е.В., 95
 Гаязова Э.И., 159
 Геров М.В., 24
 Годунов Е.Б., 412
 Головачев И. Б., 329
 Голубина Е.Н., 414
 Гольдберг М.А., 234
 Гончаров К.В., 415
 Горбунов С.В., 26
 Гребеньков К.С., 331
 Грешнова Е.Д., 97
 Грешняков В.А., 98
 Грибанов Е.Н., 447
 Григорьева Е. А., 507
 Грудинский П.И., 416
 Гуркин С.В., 489
 Гуцин М. С., 236
 Данзанова Е.В., 509
 Данилина В.В., 284
 Данилов Е.А., 449
 Данковцев Г.О., 286
 Датий К. А., 332
 Дедаева Е.В., 333
 Демидов В.В., 99
 Демин А.С., 334

Денисенко А.В., 450
Денисов А.А., 103, 492
Дормидонтов Н.А., 335
Дружинина М.Э., 336
Евсеевская Н.П., 219
Егоров А.А., 266
Ёлохова А.А., 26
Елсуков С.К., 27
Елшина В.А., 29
Елькин И.А., 81
Жарков С.Ю., 452
Желтов К.А., 337
Желтякова И.С., 31
Загайнов И.В., 180
Зайцева Е.С., 101
Заспанова Ю. А., 339
Захаров А.Д., 32
Захарова Е.С., 52
Захарова Е.С., 105
Захарьев И.Ю., 106
Звеков А.А., 108
Зиновеев Д.В., 416
Зобков Ю.В., 267
Золотухин Д.С., 109
Зубарев Я.Ю., 181
Зубаткина Л.В., 287
Иванников А. Ю., 130
Иванов А. В., 341
Извин А. В., 375
Икорников Д.М., 183
Илькив Б.И., 185
Имшинецкий И.М., 454
Исаева Н.В., 288
Камышная К.С., 186
Кандауров М.В., 111
Каплан М.А., 456
Капустин Р.Д., 33
Карпов М.И., 31
Карпова Ж.А., 34
Картавых Е. А., 113
Кель И.Н., 417
Кизим Н.Ф., 414
Китаева Д.А., 116
Клетиков С.С., 237
Климашин А. А., 118
Коберник Н.В., 490
Ковалев В.В., 458
Ковалев И.А., 229
Козерожец И.В., 290, 342
Колмакова А.А., 511
Колобова А.Ю., 36
Колотова Л. Н., 119
Колчанов Д.С., 188
Комаров В.С., 120
Комолова О.А., 421
Коморников В. А., 343
Кондратенко Ю.А., 36
Кондрашкова И.С., 189
Коннова С.А., 191
Константинов А. С., 386
Конушкин С.В., 239
Коняев И.В., 345
Копьёв Д.Ю., 422
Костина В.С., 38
Котяков А.А., 268
Коченгин А.Е., 121
Кочнев В.К., 115
Кравченко К. Н., 346
Кремлев К.В., 40
Крестина В.Н., 348
Криницын М.Г., 459
Крылов А.И., 193
Кудряшова А.А., 240
Кузнецова Т.В., 350
Кузьмина В.О., 460
Кульбакин И.В., 194
Курилкин В.В., 70
Кутепов С.Н., 40, 42
Ларионов М.Д., 195
Лебедев Д.И., 462
Левина А. А., 196
Леонов А.В., 464
Леонтьев И.М., 44
Линок Е.В., 198
Лобанов А.А., 269
Ложкомоев А.С., 351
Лозанов В. В., 353
Локшин Э.П., 88
Лончаков С.А., 517
Лончакова О.В., 519
Лужкова И.В., 354
Лукин Е. И., 46
Лукьянова О.А., 199
Лучникова Г.Г., 355
Лысенков А. С., 356
Маклакова А. В., 358
Малахов А.Ю., 465
Малышев И.А., 122
Мальцева И.Е., 359
Мальчев А.Г., 48
Мамедова Г.А., 360
Маркова И.Ю., 52
Маркова И.Ю., 105
Мартыненко Н.С., 241

Мартынов Г. А., 245
 Мартынова А.В., 467
 Марченко Е.С., 50
 Масленникова Л.С., 200
 Маслов А.Л., 52, 105
 Маслов Д.А., 468
 Матвеев Е.Ю., 246
 Межуев Е. М., 124
 Менькова П.С., 362
 Миссорин Д.С., 363
 Митюкова К. В., 126
 Мороз Н.В., 128
 Морозов Е.В., 365
 Мурадымов Р.В., 54
 Мурадян С.О., 56
 Мурашов С.В., 132
 Мушинский С.С., 366
 Набережный Д.О., 202
 Наленч Ю.А., 247
 Насакина Е.О., 57
 Насриддинов А.Ф., 368
 Нгуен В. М., 291
 Несмелов Д.Д., 371
 Нефедова К. В., 372
 Николаева А.В., 133
 Нифонтова А.В., 490
 Новикова А.В., 204
 Оболкина Т.О., 205
 Овчинникова М.С., 373
 Огарков А.И., 521
 Онанко Ю.А., 512
 Орда Д.В., 208
 Отвагина К.В., 142
 Отопкова П.А., 135
 Павленко А. В., 210
 Панкратов А.С., 59
 Пантюхина А.В., 376
 Паунов А.К., 136
 Перелома И.С., 270
 Пермякова Е.С., 256
 Петров Е.В., 469
 Платонов В. Б., 378
 Полушин Н.И., 52, 105
 Пономарева Д.В., 514
 Постников И.А., 60
 Потапов С. О., 423
 Прокофьев П.А., 380
 Просвирнин Д.В., 524, 525
 Просолов К.А., 248
 Прыкина А.А., 61
 Пьяе Пьо Аунг, 426
 Пьянкова Д.В., 370
 Раджабзода Ш.С., 470
 Радюк А.А., 471
 Рогаткина Е.В., 250
 Розов Р.М., 516
 Румянцев Б.А., 427
 Румянцев Р.Н., 211
 Русинов П.О., 63
 Рыжов А.П., 251
 Саенко А.В., 138
 Саенко И.С., 140
 Сазанова Т.С., 142
 Салаватов Н.А., 144
 Салтыкова Я.С., 381
 Самошиной М.Е., 73
 Самусев А.Л., 428
 Сафарзаде А. А., 145
 Седов М.С., 212
 Семилетов А.М., 473
Сергиенко К.В., 252
 Серёгин А.В., 474
 Синайский М.А., 294
 Синев И.О., 147
 Сипягина Н.А., 382
 Ситник П.В., 383
 Скачкова О.В., 434
 Смирнов И.В., 271
 Смирнов М. А., 254
 Смирнов С.В., 214
Смирнова М.Н., 213
 Солдатенков А.П., 65
 Соловьева А.А., 215
 Солоненко А.П., 254
 Сосновских А.И., 385
 Сотников А.В., 216
 Стешин М.О., 149
 Страумал П.Б., 490
 Сударчикова М.А., 217
 Судьин В.В., 150
 Суздальцев А.В., 436
 Суровая В.Э., 476
 Сухоруков Г.А., 523
 Тарасенко И.Д., 153
 Теджетов В.А., 66
 Терещенко А.Н., 478
 Тетерина А.Ю., 272
 Тимофеева Н.А., 387
 Тиньгаев М.И., 155
 Титова А.В., 257
 Токарь А.А., 494
 Трубянов М.М., 389
 Туркин Д.И., 230
 Ульянова Н.Ю., 391

Умнова Н.В., 480	Чебышев К.А., 224
Устюхин А.С., 296, 297	Челпанов В.И., 226
Ушакова И.Н., 71	<i>Чепуштанова Т. А.</i> , 303
Фадеев А.А., 298	Червяковой К.Ю., 73
Фадеева Д.А., 156	Черногор А.В., 75
Фахруллина Г.И., 157	Чжан В.Б., 399
Федоров С.В., 301	Чжоу Пэнчао, 164
Федотов А.Ю., 272	Чижиков А.П., 400
Федотов Д.Ю., 72	Чистова Т.В., 77
Федотов М.А., 393	Чуфаров А.Ю., 262
Федюк И. М., 259	Шабалина А.В., 263
Филатов А.А., 394	Шабурова Н.А., 78
Филимонова Ю. А., 519	Шаньгина Д.В., 496
Фролова М.Г., 396	Шевцов с.в., 229
Хабарова И.А., 437	Шевырев Н.А., 79
Хайрутдинова Д.Р., 261	Шлыкова А.А., 243
Халмирзаева Д.У., 220	Шорсткая Ю.В., 305
Харин Е.В., 485	Юницкий И.С., 165
Харитонова А.В., 397	Юнчина О.Ю., 166
Хасбулатов С. В., 221	Яковлев А. В., 400
Хонелидзе Д.М., 159	Яковлева А. О., 168
Царева И.А., 161	Якубов А.Д., 483
Цветкова Е.В., 302	Якушечкин В. П., 273

Сборник трудов

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

Материалы опубликованы в авторской редакции.

ООО «ИД Меркурий»
107023 Москва, Большая Семеновская 49
Подписано в печать 06.10.2017
Тираж 56 экз. Заказ № _____

ISBN 978-5-9500763-3-6

